ISSN: en trámite

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2020

Año 6, número 6, enero-diciembre 2020

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 Nuñez
SECRETARIA DE UNIDAD

...

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Dra. Teresa Merchand Hernández
DIRECTORA DE LA DIVISIÓN

Dr. Jorge Luis Flores Moreno
SECRETARIO ACADÉMICO

Dr. Rafael Pérez Flores
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS

Dr. José Raúl Miranda Tello
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA

Dr. Arturo Lizardi Ramos
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Juan Daniel Muñoz Andrade
ENCARGADO DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. José Alejandro Reyes Ortiz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE SISTEMAS

...

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

D. C. G. Juan Manuel Galindo Medina
D. C. G. Azalea Idalid Martínez Pérez
ASESORES TÉCNICOS

M. en C. Margarita Chávez Martínez
M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
M. en C. Hermilo Benito Goñi Cedeño
M. en C. Felix Antonio Naranjo Castañeda
COMITÉ EDITORIAL

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 6, Número 6, enero diciembre de 2020, 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 Derechode Autor. Responsable de la última actualización de este número: M. en C. I. María del Rocío Cruz Colín, Jefa del Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Azcapotzalco. Fecha de la última modificación: 31 de diciembre de 2020. Tamaño del archivo 37.9 MB. Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación. Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

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 de Trabajos de la Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

No.	Nombre	Institución	País
1	Aguilar Cordero Julio César	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2	Aguilar Rodríguez Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México
3	Aguirre Suárez José		
4	Alatorre García Gabriela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
5	Alfaro Fuentes Ricardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
6	Alpízar Ramos María del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
7	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
8	Amezcua Álvarez Luis		
9	Arrizabalaga Reynoso Ana Margarita	Universidad Autónoma del Estado de México	México
10	Avilés Flores Martha		
11	Bastos Arrieta Julio Alonso	*Technische Universität Dresden*	Alemania
12	Belandria Vivas Lusbely María	Universidad de Los Andes	Venezuela
13	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, Chihuahua	México
14	Betancourt Reyes José Israel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
15	Bonifaz Trujillo José Alexandro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
16	Camacho González Johanna Patricia	Universidad de Chile	Chile
17	Camarena Jiménez Teresa María Cristina	Instituto Politécnico Nacional	México
18	Cardeña Pérez Gilberto G.	Universidad Hispano	México
19	Carrillo Chávez Myrna Teresa	Universidad Autónoma Nacional de México	México
20	Castañeda López Perla Carolina	Universidad Autónoma Nacional de México	México
21	Castro Arellano José Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
22	Chávez Bautista Rosendo	Consultor en Ingeniería Ambiental	México
23	Chávez Castillo Marilú	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
24	Colmenares Landín Fernando	Universidad Autónoma Nacional de México	México
25	Contreras Bello Olga	GBC México	México
26	Contreras Tinoco Carla Edith	Instituto Politécnico Nacional	México

27	Corona Álvarez Gumercinda	Instituto Politécnico Nacional	México
28	Coronado Maldonado Margarito	Instituto Politécnico Nacional	México
29	Cosio Castañeda Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
30	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
31	Díaz Ramírez Mariana Lizeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
32	Domínguez Patiño Martha Lilia	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
33	Feregrino Hernández Víctor	Instituto Politécnico Nacional	México
34	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
35	Flores Hermenegildo Misael		
36	Flores Pérez Blas	Universidad Nacional Autónoma de México	México
37	Flores Rodríguez Gregoria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
38	Franco Mora Omar		
39	Galicia Luna Luis Alejandro	Instituto Politécnico Nacional	México
40	García Arrazola Roeb	Universidad Nacional Autónoma de México	México
41	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Nacional Autónoma de México	México
42	García Ortega Héctor	Universidad Nacional Autónoma de México,	México
43	García Ramos Juan Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
44	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
45	Gómez Yañez Carlos	Instituto Politécnico Nacional	México
46	González Hernández Liliana Elvira	Universidad Nacional Autónoma de México	
47	González Huerta Rosa de Guadalupe	Instituto Politécnico Nacional	México
48	Gracia Mora Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
49	Guerlach Barrera Luis E.	Universidad de Sonora	México
50	Guerrero López Leonardo	Fiscalía General de la República	México
51	Guillén Guillén Marilia	Universidad de Los Andes	Venezuela
52	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
53	Hernández Munguía Víctor Manuel	I-Pro-Quím, S.A. de C.V.	México
54	Hernández Pérez María de los Angeles	Universidad Nacional Autónoma de México	México

55	Ibarra Palos Alejandro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
56	King Díaz Beatriz	Universidad Nacional Autónoma de México	México
57	Lara Voutssas Juan	Universidad Nacional Autónoma de México	México
58	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
59	Leyva Gómez Gerardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
60	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
61	López Gaona Jesús Alejandro	Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa	México
62	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
63	Márquez Herrera Ciro Eliseo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
64	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
65	Medina García Adriana	Pure Processes, S.A. de C.V.	México
66	Mejía Chávez Adriana Guadalupe	Universidad Nacional Autónoma de México	México
67	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
68	Montiel Aguirre Jesús Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
69	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México
70	Morimoto Martínez Lidya Sumiko	Universidad Nacional Autónoma de México	México
71	Nieto Calleja Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
72	Ortega Muñoz Raquel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
73	Palacios Alquisira Joaquín	Universidad Nacional Autónoma de México	México
74	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
75	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
76	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México
77	Radilla Chávez Juan	Universidad Politécnica de Tultitlán	México
78	Ramírez Arteaga América María	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
79	Ramírez Jiménez Edgar	Universidad Nacional Autónoma de México	México
80	Ramírez Serrano Armando	Universidad Autónoma del Estado de México	México
81	Raviolo Andrés	Universidad Nacional de Río Negro, Bariloche, Argentina	Argentina
82	Reyes Trejo Lino Joel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
83	Reza Sangerman Carmen Magdalena	Instituto Politécnico Nacional	México
84	Rico Arzate Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México

85	Robles Madrigal Patricia	Instituto Politécnico Nacional	México
86	Rodríguez Sotres Rogelio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
87	Romero Ávila Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México
88	Ruíz Ruíz Víctor Fabián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
89	Sánchez Chinchillas Argelia	Universidad Nacional Autónoma de México	México
90	Sánchez Minero José Felipe	Instituto Politécnico Nacional	México
91	Seijas Ruiz Luis Eduardo	Universidad de Los Andes, Mérida	Venezuela
92	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
93	Silva León Isabel	Universidad Autónoma de Campeche	México
94	Soriano García Manuel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
95	Suárez García María Andrea	Universidad Nacional Autónoma de México	México
96	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
97	Urbina Valle Efren	Instituto Politécnico Nacional	México
98	Urieta Pérez Miguel	Secretaría de salud	
99	Valencia Turcotte Lilian Gabriela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
100	Valle Vega Pedro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
101	Vázquez Martínez José Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
102	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional Unidad 63	México
103	Velázquez Madrazo Olga del Carmen	Universidad Nacional Autónoma de México	México
104	Velázquez Montes Imelda	Universidad Nacional Autónoma de México	México
105	Velázquez Zavala Nancy Guadalupe	Universidad Nacional Autónoma de México	México
106	Wacher Rodarte María del Carmen	Universidad Nacional Autónoma de México	México
107	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
108	Zambrano González Elena	Universidad Nacional Autónoma de México	México
109	Zamora Celis Blanca	Instituto Politécnico Nacional	México
110	Zamora Rosete María Kenia	Universidad Nacional Autónoma de México	México
111	Zamora Salazar Verónica	Universidad Nacional Autónoma de México	México
112	Zumalacárregui de Cárdenas Lourdes Margarita	Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echevarría	Cuba
113	Zurita Cruz Aurora Anais	Universidad Nacional Autónoma de México	México

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Educación Química

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

Sección 2. Química Ambiental

Química analítica
Química del agua
Química de suelos
Química verde
Residuos peligrosos y sólidos urbanos

Sección 3. Química de Materiales

Catálisis
Cerámicos
Electroquímica
Ingeniería química
Microscopía
Metalurgía
Mineralogía
Nanoquímica
Polímeros
Química inorgánica
Química orgánica
Química del petróleo
Química de superficies
Química teórica

Sección 4. Química de la Vida

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

CONTENIDO

DIRECTORIO ..... **I**

SECCIONES POR TEMÁTICA ..... **VII**

EDUCACIÓN QUÍMICA **1**

AMBIENTES DE APRENDIZAJE **2**

Avances en el desarrollo de una aplicación digital para apoyar la enseñanza de la química 3

ESTRATEGIAS DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE **11**

Validación de la determinación cualitativa y cuantitativa de metanol en bebidas alcohólicas: un enfoque docente 12
Video tutoriales para fortalecer el proceso enseñanza-aprendizaje de la validación de métodos analíticos 19
Las TIC como medio de aprendizaje de algunas nociones abstractas de Estructura Atómica 26
Desarrollo de habilidades y actitudes básicas para la investigación en alumnos de licenciatura en el Departamento de Química Analítica 31
Estudio del impacto de la asignatura de Química Ambiental de la carrera de Química de la Facultad de Química hacia la formación de actitudes proambientales 38

PROCESOS DE EVALUACIÓN EDUCATIVA **44**

Relación entre rendimiento académico y objetivos de estudio de los alumnos en la carrera de ingeniería química petrolera de la ESIQIE – IPN 45
Relación entre la actitud hacia el aprendizaje y condición académica de los alumnos en la carrera de ingeniería química petrolera de la ESIQIE – IPN 51
Percepción de los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Biología acerca de un laboratorio de ciencias 56
Proceso de migración de la evaluación diagnóstica tradicional a evaluación en línea, de conocimientos previos de Química en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN, en México 65
Análisis comparativo de las puntuaciones del examen de diagnóstico de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a una ingeniería. Caso ESIQIE – IPN– México 74

QUÍMICA AMBIENTAL **84**

QUÍMICA ANALÍTICA **85**

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF): Validación y aplicación en suplementos alimenticios 86
Oxidación avanzada de Paracetamol mediante irradiación ultrasónica y estudio teórico del mecanismo de degradación 94
Validación de método analítico para la cuantificación de compuestos de fermentación por HPLC–RI–UV 100

QUÍMICA DEL AGUA **104**

Estudio químico biológico de aguas superficiales para consumo humano 105
Curvas de evolución del sistema CO_2(ac)-HCO_3^-- CO_3^{2-} en aguas del río Lerma y de la presa José Antonio Alzate 111
Determinación de la precipitación de Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+} utilizando sus constantes de equilibrio en aguas de la presa José Antonio Alzate y sus afluentes 119
Análisis de la remoción de colorante en agua, aplicando destilación solar 130
Destilación de alcohol etílico empelando energía solar 136
Una visión ecosistémica de la resiliencia urbana. La relación entre la calidad del agua y usos del suelo en sistemas hídricos 141
Hidroquímica e índice de calidad del Acuífero del Valle de Tulancingo, Hidalgo, México 147
Aguas superficiales para consumo humano tratadas con luz ultravioleta 157
Remoción de Cu (II) en efluentes acuosos utilizando hidrotalcita Mg/Fe 164

QUÍMICA DE SUELOS **170**

Fitorremediación de suelo contaminado con arsénico, cobre y plomo empleando *Echeveria elegans* y *Crassula ovata* 171

QUÍMICA VERDE **177**

Obtención de bioetanol a partir de residuos de fruta obtenidos de sitios urbanos 178

RESIDUOS PELIGROSOS Y SÓLIDOS URBANOS **184**

Impactos ambientales de biorrefinería integrada con etapa de sacarificación ácida 185
Valorización energética de los residuos sólidos mediante la tecnología de gasificación por plasma 190
Fertilizante orgánico a partir de mezclas de residuos orgánicos de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018 196
Residuos sólidos en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco: una estimación y potencial de aprovechamiento 204

QUÍMICA DE MATERIALES **210**

CATÁLISIS **211**

Catalizador de hierro cerovalente y magnetita para la reacción de Fenton 212
MCM-41 con Fe y Cu como catalizadores heterogéneos Fenton en la degradación de Amarillo 5 en medio acuoso 217
Estudio de la degradación del black 5 usando plata y nanostubos de carbono dopados en titania 227
Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag frente a dos colorantes reactivos 232
Hidrogenación catalítica de ácido levulínico y transferencia de hidrogenación de cetonas con un catalizador hidróxido doble laminar de rutenio 239
Morfología y energía gap en fotocatalizadores de TiO_2 con adición de iones Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} 245
Degradación de Amarillo-5 en medio acuoso usando hidrotalcitas como catalizadores Fenton heterogéneos 250
Triazoles derivados de alofuranosa-teofilina 258
Síntesis e índices de reactividad de triazoles derivados de lactosa y las xantinas teofilina y teobromina 263
Actividad catalítica de CuI, en una reacción "Click" entre azida alofuranosa y derivados del 2-mercaptobenzoimidazol 269
Reacción CuAAC entre azida alofuranosa y derivados propargilados del 2-mercaptobenzoimidazol 274
Obtención de un complejo organometálico derivado de glucofuranosa-triazol-2(piridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol 279
Obtención de un carbohidrato-triazol-aminoácido 286
Síntesis de triazol, a partir de alofuranosa y teobromina 292
Influencia de la fase cristalina del material tipo hidrotalcita Cu/Al en la síntesis de triazoles derivados de diosgenina 298

CERÁMICOS **305**

Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio 306
Propiedades estructurales y morfológicas de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por sol-gel y combustión 311
Síntesis de perovskitas nanoestructuradas de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ como cátodos en CCOS-TI 318
Proceso de transferencia de energía en el sistema Plata-Terbio-Manganeso, en vidrios de borato de Bario 323
Síntesis de un nanocompuesto a base de nanopartículas magnéticas de hierro y arcilla montmorillonita 332
Estudio del óxido de grafeno (GO) en la densificación de β-fosfato tricálcico 338
Síntesis de materiales multifuncionales de $TRAlO_3$ (TR = Eu, Er, Gd, Dy, Pr) y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, con estructura perovskita. Pigmentos magnéticos luminiscentes 343

ELECTROQUÍMICA **349**

Caracterización electroquímica de nanoestructuras core-shell Pd-Mo y PdMo-Pd y efecto de Mo en el área superficial real 350
Estudio de la reducción electroquímica del dióxido de carbono en solución acuosa 355
Estudio del efecto anticorrosivo de recubrimientos alquídicos de polianilina y polipirrol con micropartículas de óxido de aluminio en aceros al carbono 363
Core Shell PdNi@Pd en la evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico 370
Estudio de la reacción de oxidación de metanol a través de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre NPs de $Au@Pt_X/C$ con distintos planos preferenciales 375
Electro oxidación de metanol sobre catalizadores $Au@Pt_x/C$ y Pt/C mediante potenciales de inversión 381

INGENIERÍA QUÍMICA **387**

Degradación fotocatalítica del paracetamol utilizando diferentes fotocatalizadores de TiO_2 dopados con grafeno y plata 388
Obtención de celulosa a base de plantas que crecen alrededor de las aguas de canal 395

MICROSCOPÍA **400**

Efecto sobre la morfología en la adición de iones lantánidos de Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} en Y_2O_3 401

METALURGIA **407**

Efecto de la microadición de boro en un acero TWIP sobre las características de la estructura de colada 408
Recubrimiento de níquel por vía electrodepósito en electrodos de acero 304 acoplados a un electrolizador alcalino 417
Influencia de la microestructura inicial en el grado de esferoidización en aceros AISI/SAE1045 y O-1 422
Acondicionamiento microestructural de un acero AHSS de fase compleja microaleado con boro tratado vía Q&P 429

MINERALOGÍA **436**

Estudio mineralógico y caracterización de la arcilla Sac-lum 437

NANOQUÍMICA **448**

Nanopartículas de plata de *Punica granatum* cultivada en San Lucas, Atotonilco el Grande, Hidalgo 449
Adsorción de penicilina G potásica en una red metal orgánica 455
Encapsulación de Ibuprofeno en la MOF de Zirconio UiO-66 463

POLÍMEROS **467**

BMB ecológico con carga reciclada 468
Elaboración de un gel para el diseño de un sistema de acojinamiento auxiliar en la prevención de úlceras por presión 475
Simulación de un reactor industrial de copolimerización estireno-acrilonitrilo 480
Obtención y caracterización de un biopolímero a partir del alga (*Sargassum sp*.) para elaborar empaques de un solo uso en combinación con celulosa y almidón 492
Efecto de los parámetros de electrohilado en la morfología de las fibras de PVDF y PS 497

QUÍMICA INORGÁNICA **501**

Síntesis y caracterización del dodecatungstosilicato de caprolactamo con fórmula$(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$ 502
Diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno 507
Análisis estructural y luminiscente de redes metal orgánicas de tenoltrifluoroacetona tridopadas con tierras raras 514
Síntesis e investigación de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina $(C_6H_2NO_2)_2\cdot(H_3O)_3[Cr(Co)Mo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ 522
Perovskitas como alternativa en celdas fotovoltaicas 528

QUÍMICA ORGÁNICA **534**

Estudio de la obtención de aceite de semillas de mostaza por dos métodos convencionales 535
Síntesis de nuevos triazolil-glicoconjugados con un fragmento carbazol 540
Síntesis de nuevos híbridos indol-1,2,3-triazol-carbohidrato 547

QUÍMICA DEL PETRÓLEO **555**

Estudio de la densidad y viscosidad liquida de mezclas de crudos pesados en diferentes disolventes 556
El efecto del fósforo en las reacciones de hidrodesulfuración 565

QUÍMICA DE SUPERFICIES **570**

Adsorción de colorantes provenientes de los residuos acuosos de la industria textil con hidróxidos dobles laminares de MgFeAl 571

QUÍMICA TEÓRICA **577**

Estudio teórico de la síntesis de iminas a partir de aldehídos y anilina 578

QUÍMICA DE LA VIDA **583**

BIOQUÍMICA **584**

Estudio fluorométrico de la interacción de fenolftaleína y lisozima 585

BIOTECNOLOGÍA **591**

Elaboración y evaluación de una biopelícula comestible con el uso de grenetina, miel y cera de abeja, para la conservación de tres variedades de *Vitis vinifera* (uva) 592
Remoción de colorantes textiles aplicando hongos ligninolíticos inmovilizados en turmalina 599
Impacto de *Bacillus subtilis*-vermicomposta en el crecimiento de la acelga (*Beta vulgaris var cycla*) 605

MICROBIOLOGÍA **612**

Evaluación del efecto de inhibición bacteriana de micropartículas core@shell en agua natural 613
Crecimiento de *Saccharomyces boulardii* con agavinas acetiladas como fuente de carbono 621
Isolation and adaptation of hydrocarbonoclastic bacteria from *Tenebrio molitor* gut 627
Caracterización fenotípica y filogenética de un arreglo de reactores UASB en dos etapas 632
Decoloración del colorante disperso Azul Navy contenido en un efluente textil 642
Aislamiento e identificación de bacterias cultivables de la zona de raíz de granada roja (Punica granatum) en un huerto del Tephé Ixmiquilpan, Hidalgo, México 647

Efecto antagónico de *Pseudomonaschlororaphis* y *Pseudomonasoryzihabitans* sobre bacterias de interés médico 654

QUÍMICA DE ALIMENTOS 660

Maduración postcosecha de frutos de *Myrtillocactus geometrizans (Mart. ex Pfeiff.) Console*, tratados con 1 – MCP 661
Cambios postcosecha en las variables físicas de frutos de *Stenocereus pruinosus*, fenotipos rojo y amarilla de la localidad de Venta Salada, Municipio de Coxcatlán, Puebla 667
Descripción de las variables químicas durante la postcosecha de frutos de pitaya roja y amarilla de la localidad de Venta Salada, Municipio de Coxcatlán, Puebla 674

QUÍMICA DE MEDICAMENTOS Y SALUD 685

Efecto teratogénico del programa de embarazo Herbalife® en embriones de *Gallus gallus domesticus* 686
Desarrollo y evaluación de un sistema autoemulsionable de Etoricoxib 695
Incremento de solubilidad de etoricoxib por codisolvencia 705
El glucómetro inmortal ¿existe? 714
Vitamina E y ácido fólico como antiteratógenos contra radiación UV en embriones de pollo 721
Efecto de las vitaminas antioxidantes C y E sobre la hipertrofia renal en ratas diabéticas 728

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES 737

Efecto hipoglucemiante y nefroprotector de *Olea europea*, *Moringa oleifera* y *Chicorium intibus var e*n un modelo experimental de diabetes mellitus 738

ÍNDICE DE AUTORES 747

EDUCACIÓN QUÍMICA

Ambientes de aprendizaje

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Avances en el desarrollo de una aplicación digital para apoyar la enseñanza de la química

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

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Química, aplicaciones, aprendizaje

Keywords:
Chemistry, applications, learning

RESUMEN

En el presente trabajo, se describen los avances que se han tenido en el diseño y construcción de una aplicación para dispositivos móviles (App), que permitirá apoyar la actividad docente en la exposición de los temas de las asignaturas de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México; así como también, favorecerá el autoaprendizaje de los alumnos en dichas asignaturas, al permitirles disponer, a través de sus dispositivos móviles o computadoras, de todo el material digital desarrollado por los profesores ad hoc para las asignaturas ya que la aplicación contiene apuntes, artículos, antecedentes, presentaciones en Power Point, series de ejercicios, sugerencias para impartir las asignaturas y videos.

ABSTRACT

In the present work, the advances that have been made in the design and construction of an application for mobile devices (App) are described, which will allow to support the teaching activity in the exposition of the subjects of the subjects of Chemistry of the Division of Sciences Basic of the Faculty of Engineering of the National Autonomous University of Mexico; as well as, it will favor the self-learning of the students in said subjects, by allowing them to have, through their mobile devices or computers, all the digital material developed by the ad hoc professors for the subjects since the application contains notes, articles, background, Power Point presentations, exercise series, suggestions for teaching subjects and videos.

Introducción

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

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

Actualmente existe un gran número de dispositivos móviles que se encuentran al alcance de los estudiantes, algunos incluso muy sofisticados, que le permiten al alumno utilizar aplicaciones móviles para resolver problemas educativos que se le presentan, como la búsqueda de información en documentos, videos, asistencia a cursos en línea, videoconferencias, dándoles como resultado el acceso a información de múltiples fuentes, muchas de ellas poco confiables que orillan al alumno a la confirmación de la información en diferentes fuentes.

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

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

Por lo tanto, el reto al que se enfrentan los profesores de las diversas áreas de conocimiento de las carreras de Ingeniería y en particular, de las asignaturas de Ciencias Básicas, es el adaptar estas Tecnologías de la Información y Comunicaciones para mejorar el proceso enseñanza-aprendizaje y como elemento motivador para el estudiante ya que se introduce en su ámbito educativo elementos que en gran medida, utiliza únicamente para aspectos sociales; y por sobre todo, aportar al estudiante el aprendizaje significativo que necesitan aprender de sus asignaturas.

Cabe destacar, que para el éxito de cualquier herramienta tecnológica que se introduzca para el aprendizaje, dependerá en gran medida del entusiasmo que el alumno tenga para el uso de la misma y por la necesidad y pasión por aprender los conceptos de la asignatura en cuestión, ya que sin estas características el uso de la herramienta quedaría por debajo del nivel esperado. Por lo que la guía y presencia del profesor para dar uso y seguimiento de tales herramientas es fundamental.

La UNAM como productora de conocimientos y de disciplinas emergentes tiene que responder a las necesidades actuales (SUAyED, 2014). Los proyectos de innovación de la enseñanza deben girar en torno a temas que permitan una enseñanza creativa, con nuevas formas de pensar, para motivar el interés y la imaginación de los estudiantes, y penetrar en los campos multidisciplinarios que permiten resolver situaciones complejas. Para ello su Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) opera el PROGRAMA DE APOYO A PROYECTOS PARA LA INNOVACIÓN Y MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA (PAPIME) que impulsa la superación y desarrollo del personal académico con el apoyo a proyectos que conduzcan a la innovación y al mejoramiento del proceso enseñanza-aprendizaje y que beneficien directamente a los alumnos tanto del bachillerato como de la licenciatura de la UNAM. La creación de una App para las asignaturas de Química

inició su desarrollo como parte del Proyecto "Sitio Web de Autoaprendizaje para estudiantes de las asignaturas de Física y Química" y actualmente continua su desarrollo; sin embargo, ahora bajo el Proyecto PE106119 titulado "Diseño, elaboración y distribución de aplicaciones móviles (Apps) para apoyar la enseñanza-aprendizaje de las asignaturas de Física y Química de la Facultad de Ingeniería" inscrito en el programa antes mencionado. La creación de una App con propósitos educativos es un magnífico recurso de Internet, que reúne en sí muchas de las posibilidades de la red, y que bien orientada, puede constituir un magnífico y fundamental medio para el aprendizaje. Por tal motivo, se decidió crear dicha App enfocada particularmente a las asignaturas de química como primera etapa, para ello se procedió como se describe a continuación.

Metodología

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

Se procuró que dichos materiales cumplieran con los parámetros especificados en el diseño instruccional, elaborado específicamente para los materiales didácticos a desarrollar, con apoyo de expertos en pedagogía. Por otra parte, se diseñó e implementó el sitio Web y el catálogo de recursos de autoaprendizaje para integrar el material desarrollado y ponerlo a disposición de alumnos y de profesores. Posteriormente, se publicó y difundió el sitio Web a través de conferencias, espacios radiofónicos, carteles y dípticos. Actualmente se continúa con la generación de material didáctico digital; sin embargo, se vio la necesidad de adecuar el diseño del sitio web para que sea visualizado en diferentes dispositivos móviles, como tabletas, teléfonos inteligentes, etc. En este punto, se decidió diseñar y poner en marcha una App que contuviera todo el material elaborado hasta ese momento; para ello, se realizaron varios diseños, hasta lograr una versión inicial que se probó, poniéndola a disposición de algunos profesores y alumnos.

Cabe mencionar que, en este punto de desarrollo de la App concluyó el primer proyecto PAPIME y se decidió elaborar un nuevo proyecto para continuar con el desarrollo de la App y de material didáctico, no solo de la asignatura Química, sino de otras asignaturas de Física. La aplicación se puede descargar desde el sitio web del primer proyecto y tiene por nombre Wifiqui_Quimica (Figura 1) y su ícono es el siguiente:



Figura 1. Ícono de la App

Al activar la App, en un dispositivo móvil se despliega una pantalla de inicio (Figura 2) como la siguiente:



Figura 2. Pantalla de inicio de la App.

Al acceder al menú, se despliega una pantalla con el contenido de la App (Figura 3), dicho contenido incluye apuntes, artículos, antecedentes, presentaciones en Power Point, series de ejercicios, sugerencias para impartir las asignaturas "Química" y "Química para Ciencias de la Tierra" y videos

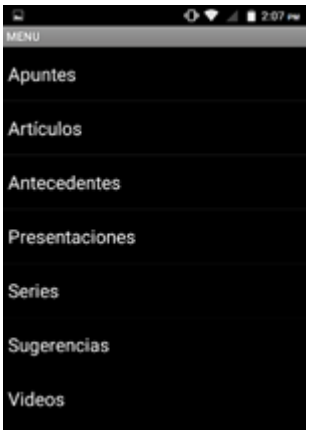


Figura 3. Menú de la App.

Resultados y discusión

Los apuntes y artículos tratan sobre los diferentes temas y conceptos presentes en los programas de cada asignatura de Química, están en formato PDF y se pueden desplegar directamente en el dispositivo (Figura 4), pero también se pueden descargar con facilidad.



Figura 4. Menús de Apuntes y Artículos.

Los antecedentes, tratan sobre los conceptos que deberían de tener bien asimilados los alumnos, para cursar con éxito la asignatura de Química correspondiente; en otras palabras, los antecedentes, son los conocimientos mínimos necesarios que deben poseer los alumnos para facilitar la comprensión de los temas y conceptos propios de cada asignatura de Química. Estos antecedentes se encuentran en formato PDF (Figura 5) y se pueden descargar.

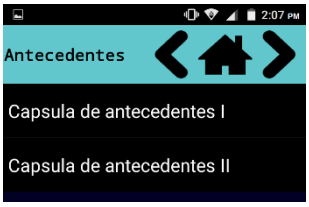


Figura 5. Menú de las cápsulas de antecedentes para las asignaturas de Química.

Las presentaciones contenidas en la App, tratan sobre los diversos temas de las asignaturas y se pretende que sirvan como apoyo en la sesiones de cada asignatura ya que incluyen imágenes, tablas y animaciones que facilitan la explicación de los temas reduciendo con ello el tiempo de exposición, lo que permite dejar más espacio en las sesiones para la resolución de ejercicios. Las presentaciones se pueden descargar en formato PDF o como una presentación de diapositivas de Power Point (Figura 6). Se diseñaron particularmente para que sean usadas por los profesores como apoyo en sus clases; sin embargo, los alumnos también las pueden emplear como material de repaso o como apuntes.

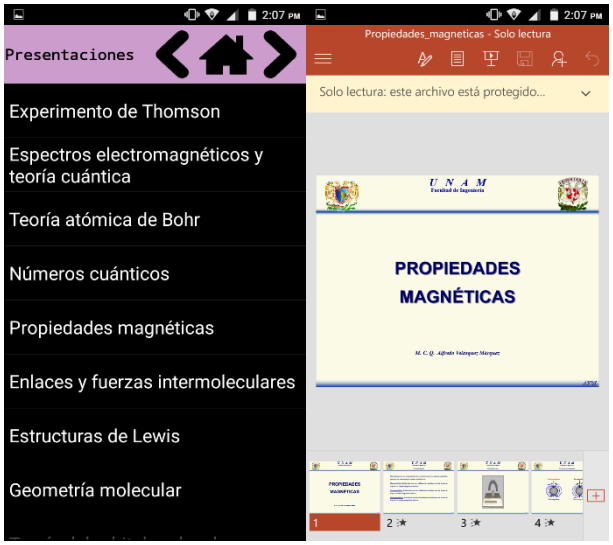


Figura 6. Menú de las presentaciones en Power Point y forma en cómo se despliegan las presentaciones en el dispositivo.

Las series de ejercicios (Figura 7) son una compilación de ejercicios, correspondientes a los diferentes temas de las asignaturas de Química, incluyen las respuestas de cada ejercicio y se actualizan cada semestre y se pretende que los profesores las empleen como apoyo para solicitar tareas y como un indicativo del nivel de profundidad con el que deben abordar cada tema de las asignaturas, se encuentran en archivo PDF y se pueden descargar.

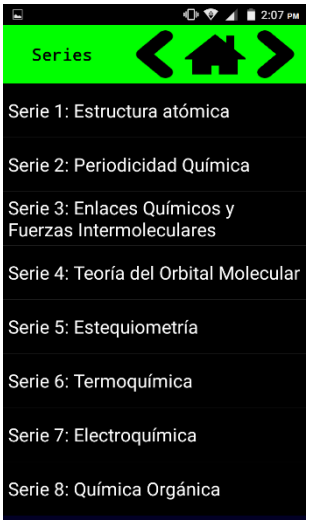


Figura 7. Menú de las series de ejercicios.

Las sugerencias (Figura 8) son documentos elaborados para servir de apoyo a profesores de nuevo ingreso, ya que les permite conocer cuáles son los puntos más

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

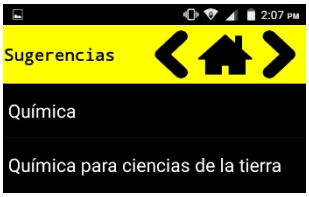


Figura 8. Menú de las series de ejercicios y de las sugerencias.

Recientemente se han elaborado 11 videos que tratan sobre la explicación de algunos conceptos propios de las asignaturas de química y sobre la resolución de ejercicios similares a los incluidos en los exámenes colegiados. Los videos se encuentran en un canal de YouTube (Figura 9) y se diseñaron con el objetivo de que los alumnos puedan verlos antes o después de la explicación de sus profesores, para facilitar la comprensión de los temas.

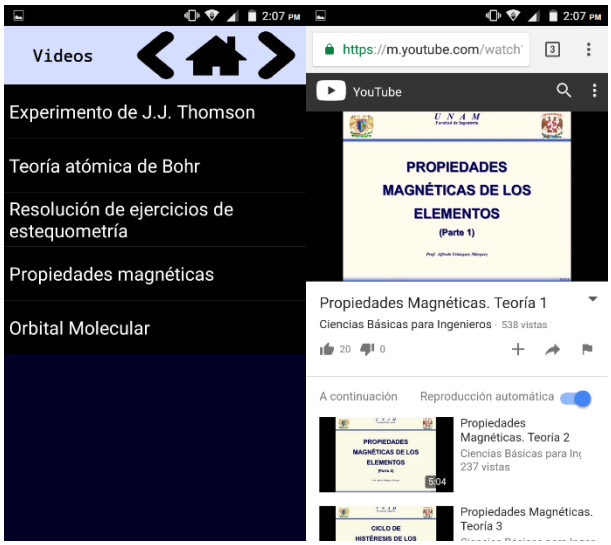


Figura 9. Menú de losvideos y su reproducción a través de YouTube.

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

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

El material original de la App se ha actualizado y se generó contenido nuevo, dando como resultado lo siguiente (Figura 10):

- 25 videos nuevos de un total de 32 disponibles.
  - Química Orgánica
  - Electroquímica Clase 1
  - Electroquímica Clase 2
  - Electroquímica Ejercicios de celdas electrolíticas
  - Equilibrio Químico Clase 1
  - Equilibrio Químico Clase 2
  - Equilibrio Químico Clase 3 Principio de Le Chatelier
  - Cinética Química
  - Titulación Ácido-Base Determinación del contenido del ácido acético en una disolución
  - Termoquímica
  - Ejercicio de Estequiometría 1
  - Esquema de Fuerzas Intermoleculares
  - Leyes de los gases y la Ecuación del estado del gas ideal
  - Unidades de Concentración
  - Las series espectrales del hidrógeno
  - Electrólisis de disoluciones acuosas y constante de Avogadro
  - Conceptos básicos de Química
  - Estequiometría Metodología para resolver ejercicios
  - Experimento de R. A. Millikan Parte 1
  - Experimento de R. A. Millikan Parte 2
  - Esquema de conversiones para Estequiometría
  - Estequiometría Cantidades de Productos y Reactivos
  - Estequiometría Reactivo Limitante y Rendimiento de una reacción Química
  - Estequiometría Relaciones estequiométricas
  - Estequiometría conceptos básicos

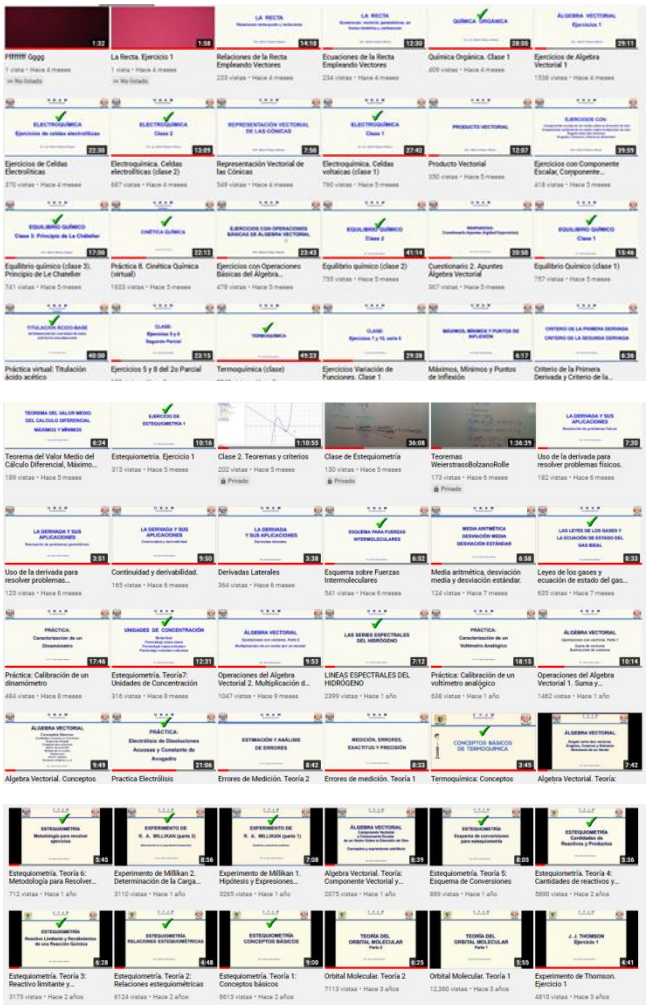


Figura 10. Capturas de pantalla de canal de Youtube de Videos actualizados y videos nuevos (señalados con marcador verde)

- Se tienen 7 nuevos artículos (Figura 11) de un total de 26.
  - Cómo identificar al Reactivo Limitante
  - Cómo resolver ejercicios de estequiometría
  - Esquema de conversiones para Estequiometría
  - Cómo resolver ejercicios de Termoquímica
  - Cómo resolver ejercicios de electroquímica I
  - Cómo resolver ejercicios de electroquímica II
  - Nomenclatura de alcanos

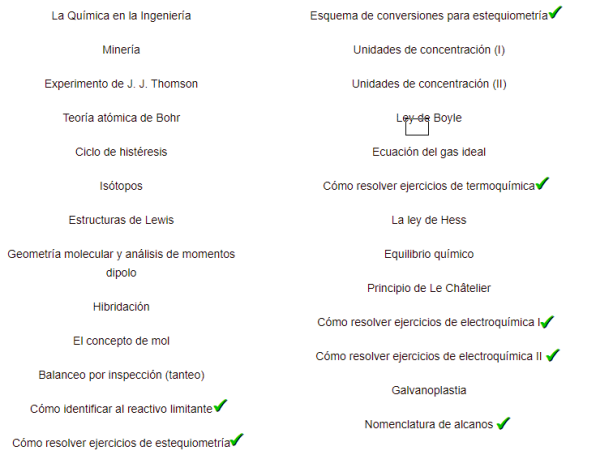


Figura 9. Lista de artículos disponibles en la App (artículos nuevos señalados con marcador verde)

- Se tienen 3 nuevas presentaciones en Power Point (Figura 11) para clases de teoría (total 18) y se integraron las 19 presentaciones para las prácticas del Laboratorio de las diferentes asignaturas de Química, mismas que se actualizaron y otras se elaboraron.
  - Experimento de R. A. Millikan
  - Modelos Atómicos y Partículas Subatómicas
  - Química Orgánica
  - Sistema de Gestión de la Calidad
  - Equipo de Laboratorio y Medidas de Seguridad
  - Experimento de J. J. Thomson
  - Determinación de la Densidad de Disoluciones y Sólidos
  - Ciclo de Sulfato de Cobre Pentahidratado
  - Ley de la Conservación de la Materia
  - Cálculo de Rendimiento Porcentual de la Reacción Química
  - Preparación y Conductividad de Disoluciones
  - Termoquímica: Entalpía de Disolución
  - Equilibrio Químico
  - Electrólisis de Disoluciones Acuosas y Constante de Avogadro
  - Construcción de una pila
  - Extracción y Síntesis
  - Fuerzas Intermoleculares
  - Titulación ácido-base
  - Cinética Química
  - Pasivación y Corrosión de Metales y Aleaciones de metales
  - Fraguado. Caracterización Física y Química del Cemento Parte I
  - Fraguado. Caracterización Física y Química del Cemento Parte II



Figura 11. Lista de presentaciones en Power Point (presentaciones nuevas señaladas con marcador verde)

Cabe destacar, que todo el material generado durante este proyecto fue utilizado en el periodo de confinamiento en el que nos encontramos actualmente y que inició en el transcurso del semestre 2020-2, mismo que facilitó la adaptación a la modalidad a distancia de la impartición de las asignaturas de Química, Química de Ciencias de la tierra, Química para Ingenieros Civiles y Química Inorgánica, que se imparten actualmente y que pertenecen a la Coordinación de Física y Química de la DCB, FI, UNAM.

Conclusiones

El uso de aplicaciones para dispositivos móviles como celulares y tabletas en el ámbito educativo está adquiriendo cada vez más relevancia, ya que provee tanto al estudiante como al profesor, de herramientas de comunicación y de información que contribuyen a mejorar el proceso enseñanza-aprendizaje.

El fácil acceso a dispositivos móviles como lo son los Smartphone, inclusive en lugares y comunidades en donde no se cuenta con una computadora o acceso a una red de internet local, abre el espacio a un gran número de oportunidades para el desarrollo de las llamadas Apps Educativas y la posibilidad de acercar el conocimiento a nuestros estudiantes mediante el uso de las mismas.

El periodo de confinamiento en el que nos encontramos actualmente, demostró la importancia de contar con material educativo electrónico y el uso de plataformas educativas que estén disponibles para los estudiantes en cualquier lugar y a cualquier hora del día. El haber contado con una App Educativa para las diferentes asignaturas de Química de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, solventó, para quienes usaron la App, la emergente necesidad de dotar de conocimiento a distancia para concluir satisfactoriamente el semestre en curso.

También podemos afirmar, que es de suma importancia la integración de la tecnología móvil en los procesos educativos actuales ya que aporta múltiples ventajas tanto a nivel funcional como pedagógico, ya que facilita los procesos de comunicación y tienen la capacidad de compensar la ausencia tanto del profesor como del estudiante en el proceso de enseñanza-aprendizaje, además que la sociedad actual está íntimamente vinculada en el uso de los dispositivos móviles.

Referencias

Blas D., Vázquez, E., Morales M., López, E. (2019). Uso de Apps de realidad aumentada en las aulas universitarias Recuperado el 22 de octubre de 2020 de http://uajournals.com/ojs/index.php/campusvirtuales/article/view/379/303

Castells M. (2006). La Sociedad Red: Una visión global. *Revista Venezolana de Información, Tecnología y Conocimiento, 1,* 139-141.

Funiber (2012). Dispositivos móviles son percibidos como un gran catalizador para la educación. Recuperado el 5 de agosto de 2020 de http://blogs.funiber.org/tic/2012/05/16/dispositivos-moviles-son-percibidoscomo-un-gran-catalizador-para-la-educacion-2/.

Islas C. (2017). La implicación del Uso de las TIC en la Educación: Alcances, limitaciones y Prospectiva. Recuperado el 22 de octubre de 2020 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-74672017000200861

Madrigal X. (2016). Apps para educación. Recuperado el 22 de octubre de 2020 de https://issuu.com/xiomaramadrigal/docs/apps_para_educaci__n

Marques P. (2013). Curriculum bimodal. Recuperado el 6 de octubre de 2020 de http://peremarques.blogspot.com.es/2011/09/que-es-el-curriculum-bimodal-i.html.

Martin S. (2011). Claves para el desarrollo de aplicaciones móviles educativas. Recuperado el 6 de octubre de 2020 de http://cesei.wordpress.com/2011/12/05/claves-para-el-desarrollo-de-aplicaciones-movileseducativas/.

Monteagudo J. L. (2016). Estilos de Aprendizaje y Diseño de Materiales. Recuperado el 3 de diciembre de 2015 de http://www.upc.edu/euetib/xiicuieet/comunicaciones/din/comunicacions/70.pdf.

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

Suber P. (2015). Acceso Abierto / Peter Suber; 1ª ed. Toluca, Estado de México: Universidad Autónoma del Estado de México, 2015.

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

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

Estrategias de enseñanza-aprendizaje

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Validación de la determinación cualitativa y cuantitativa de metanol en bebidas alcohólicas: un enfoque docente

López Santiago Norma Ruth*, Alcántara Manjarrez Luis Enrique, Gavilán García Irma Cruz

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:
27/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Validación de métodos analíticos, enseñanza, determinación de metanol

Keywords:
Validation of analytical methods, teaching, methanol determination

RESUMEN

Este trabajo se presenta como propuesta de proyecto de validación en un curso experimental universitario la “Determinación de metanol en bebidas alcohólicas”, abordada desde dos enfoques el cualitativo y el cuantitativo. Los resultados obtenidos mostraron que las metodologías presentadas son viables para poder emplearla en la enseñanza de validación de métodos analíticos, de una forma que sea accesible, eficiente, económica, donde se muestra la información necesaria para la generación de documentos y registros científicos, así como documentar estrictamente los registros experimentales y de cálculos e integrar y aplicar sus conocimientos en un laboratorio donde se valida un método analítico acuerdo con la normatividad o necesidades que cubran ampliamente las necesidades de un laboratorio que cuente con certificación (ISO 9001) o acreditación (IS0 17025).

ABSTRACT

This work is presented as a project proposal for validation in an experimental university course, the "Determination of methanol in alcoholic beverages", addressed from two approaches to qualitative and quantitative. The results showed that the methodologies presented are feasible to be able to use it in the teaching of validation of analytical methods, in a way that is accessible, efficient, economical, where the information necessary for the generation of scientific documents and records, as well as strictly documenting experimental and calculation records and integrating and applying their knowledge in a laboratory where an analytical method is validated according to the regulations or needs that broadly meet the needs of a laboratory that is certified (ISO 9001) or accredited (IS0 17025).

Introducción

La mayoría de las actividades industriales, científicas y académicas, demandan resultados de medición confiables para la toma de decisiones. Hoy por hoy bajo la hegemonía de un mundo globalizado es imperativo el asegurar la concordancia de los resultados de análisis, dada la repercusión que tendrán en la toma de decisiones que pudieran impactaren la calidad de un producto, servicio o proyecto (Chauvel y Melton, 2002; Christian, 2002; López y Orta, 2012).

En los laboratorio públicos o privados las actividades de análisis son llevadas a cabo por profesionistas de la química, es por esto que en el campo laboral los contratantes solicitan egresados cada vez más competentes para afrontar proyectos que requieren de llevar a cabo mediciones constantes, en particular aquellas que ostentan certificaciones y/o acreditaciones, tales como laboratorios farmacéutico, del sector alimenticio, de análisis clínicos, análisis ambiental, etc… (Woodget, 2003; López y Orta-, 2012).

Bajo esta perspectiva el reto de la enseñanza universitaria en materia de validación de métodos analíticos (VMA) exige que las metodologías docentes se ajusten a formar profesionales que puedan responder a las demandas laborales (López y Orta, 2012).

Este trabajo se presenta como propuesta de proyecto de validación en un curso experimental universitario: "La determinación de metanol en bebidas alcohólicas", abordada desde dos enfoques el cualitativo y el cuantitativo.

Las bebidas alcohólicas

La industria de las bebidas alcohólicas (BA), es una de las de más grandes y con mayor demanda a nivel mundial. De esta manera, resulta de gran importancia el estudio de este sector debido al gran número de fabricantes, de métodos de envasado, de procesos de producción y de productos finales(Ward, 1998). En ocasiones estas bebidas presentan una baja calidad en su producción no supervisada; así como el control de calidad durante su producción, y aumentan el riesgo de contaminación y pueden presentar como componente no deseado metanol, el cual es un alcohol estructuralmente muy parecido al etanol sin embargo sus características toxicológicas son mayores: no se eliminafácilmente del organismo y puede provocar desde una embriaguez similar a la causada por el etanol, hasta ceguera o la muerte, según sea la cantidad ingerida (Pérez, et al., 2015; Ohimain, 2016;).

Las autoridades sanitarias analizan la calidad de las BA para asegurar que se encuentren dentro de los parámetros establecidos por las normas oficiales. En el caso de México se emplea laNOM-142-SSA1/SCFI-2014, Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial. Está NOM en su numeral 5.4 establece ellímite permisible de metanol en 300 mg/100 mL, tanto para bebidas alcohólicas fermentadas y no fermentadas (López et al., 2013; Dirección General de Normas, 2014).

Comúnmente en los laboratorios existe una primera etapa de un análisis cualitativo donde se define si el analito a determinar se encuentra presente o ausente en las muestras; si el análisis cualitativo es positivo, se procede a la segunda etapa de análisis cuantitativo (López et al., 2019).

Para efectuar el análisis de metanol en bebidas alcohólicas, existen publicadas diferentes opciones tanto de técnica analítica como de método, por ejemplo: el método colorimétrico con ácido cromotrópico, la cromatografía líquida de alto rendimiento y la cromatografía de gases. Sin embargo, la aplicación de las técnicas cromatográficas en docencia requiere dispositivos e insumos caros y un alto conocimiento técnico que los hace un tanto inaplicables en laboratorios comunes de enseñanza (Hassanian et al., 2018). En este sentido la determinación colorimétrica demetanol usando ácido cromotrópico resulta una buena opción para docencia.

En el método colorimétrico el metanol reacciona con permanganato de potasio para oxidarse a formaldehído, Figura 1(Fu et al., 2019), y se debe detener la reacción con un reductor como el bisulfito para evitar la reacción subsiguiente de oxidación del formaldehído a ácido fórmicoya que es el formaldehído quien debe reaccionar con el ácido cromotrópico para forma el compuesto colorido que permitirá efectuar la determinación de metanol en bebidas alcohólicas.

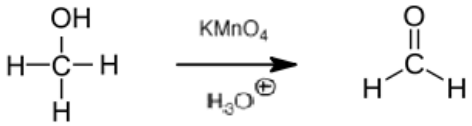


Figura 1. Oxidación de metanol a formaldehido (Fagnani et al., 2003)

La química de la reacción de color entre el formaldehído y el ácido cromotrópico, se lleva a cabo en medios fuertemente ácidos en un proceso de dos pasos, como se muestra en la Figura 2 (Fagnani et al., 2003)

El formaldehído reacciona con el ácido cromotrópico para producir un complejo en condiciones ácidas. La absorbancia del compuesto alcanza su absorción máxima en 575 nm. La concentración de metanol se calcula a

partir de la absorbancia utilizando una curva de calibración. No se encuentra reportada la existencia de alguna interferencia para este método, incluso si el acetaldehído se encuentra presente en un gran exceso (Jendral et al., 2011)

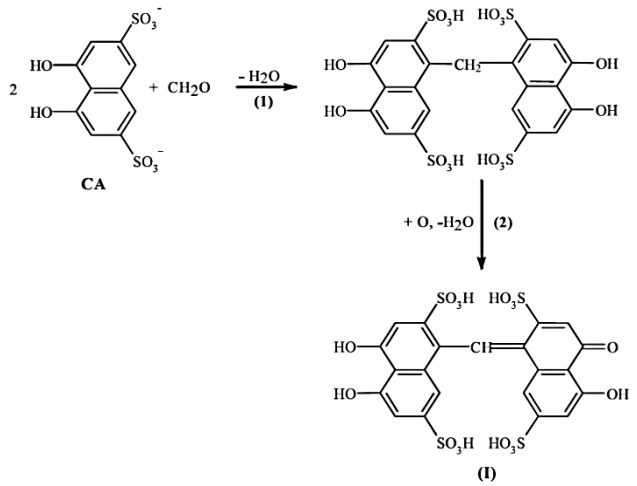


Figura 2. Propuesta de mecanismo entre el formaldehido y el ácido cromotrópico(Fagnani, 2003)

Metodología

Reactivos

Se utilizó bisulfito de sodio ($NaHSO_3$) de Merck, ácido cromotrópico de Meyer, permanganato de potasio ($KMnO_4$) de Meyer con ensayo ≥ 99.9 %, ácido fosfórico (H_3PO_4) de J.T. Bakercon una pureza del 85-87%, ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) de J.T. Baker con una pureza del 95-98 %, metanol (CH_3OH) y etanol (C_2H_5OH) de J.T. Bakercon una pureza ≥ 99.9 %.

Instrumentos

Se usó un espectrofotómetro Vernier SpectraVis Plus GDX-SVISPL con un intervalo de longitud de onda: 380nm-950nm, celdas de plástico de 1 cm para todas las mediciones de absorbancia, micropipetas Transferpette® Brand de 20-100 uL, 100-1000 uL y una balanza analítica Ohaus con sensibilidad de 0.0001g.

Se empelaron las siguientes disoluciones:

- **Método cualitativo.** Disolución acuosa de ácido fosfórico 1:20 mol/L, disolución acuosa de permanganato de potasio 1:20 mol/L, disolución acuosa de bisulfito de sodio 1:20 mol/L, disolución de ácido la cual se preparó con 50 mg de ácido cromotrópico 100 mL de ácido sulfúrico al 75%.
- **Método cuantitativo.** Disolución de alcohol etílico al 5.5% (v/v), disolución de permanganato de potasio en ácidofosfórico concentrado (Esta disolución se debe preparar por lo menos cada mes), disolución acuosa al 5% de ácido cromotrópico, disolución patrón de metanol al 0.025% v/v en disolución alcohólica al 5.5% de etanol.

Método cualitativo

En un tubo de ensayo se colocan dos gotas de la muestra, posteriormente se agrega una gota de disolución de ácido fosfórico (1:20) mol/L y una o dos de disolución de permanganato de potasio (1:20) mol/L, se mezcla cuidadosamente y se deja reposar la mezcla durante un minuto. Se agregó la disolución acuosa de bisulfito de sodio (1:20) mol/L, gota a gota y agitando, hasta que el color violeta del permanganato de potasio desaparezca. Si la mezcla presenta una coloración café, se deben agregar gotas de disolución acuosa de ácido fosfórico (1:20) mol/L hasta la desaparición el color, a la disolución incolora resultante, se le agregan 5 mL de la disolución de ácido cromotrópico recientemente preparado, y se calienta la mezcla en baño maría aproximadamente a 60°C durante diez minutos. En presencia de metanol se observa una coloración violeta/café.

Método cuantitativo

Poner 200 µL de la disolución de permanganato en ácido fosfórico en distintos matraces volumétricos de 10 mL, colocándolo en un baño de hielo, adicionar las alícuotas respectivas para preparar una curva patrón de 150-600 mg/ 100 mL de calibración volúmenes de la disolución patrón fría, y dejar reposar 30 minutos en el baño de hielo. Decolorar con un poco de bisulfito de sodio sólido y agregar 100 µL de disolución de ácido cromotrópico al 5%. Agregar lentamente, gota a gota, 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado, dejándolo escurrir por las paredes del matraz, agitando constantemente, y colocar en baño maría entre 60 y 75°C durante 15 minutos. Enfriar y adicionar con agitación agua hasta un volumen próximo al aforo, enfriar a temperatura ambiente y llevar al aforo con agua, homogeneizar y reposar durante 5 minutos. (Dirección General de Normas, 1986). Las mediciones se hacen a una longitud de onda de 575 nm.

Validación del método

Para llevar a cabo la validación de cada uno de los métodos se siguieron los planes de validación que se muestran en las Tabla 1 y 2.

Tabla 1. Plan de validación método cualitativo

Parámetro	Ecuaciones de cálculo
Sensibilidad diagnostica (SD)	$SD = \frac{núm.\ muestras\ verdaderos\ positivos}{núm.\ total\ de\ muestras\ con\ condición}$
Especificidad diagnostica (ED)	$ED = \frac{núm.\ de\ muestras\ verdaderos\ negativas}{núm.\ total\ de\ muestras\ sin\ condición}$
Concentración de corte (CC)	Probabilidad de respuestas positivas, P(x) y probabilidad de respuestas positivas más no concluyentes versus los niveles de concentración probados
Precisión	**Total de falsos positivos** $TFP = \frac{núm.de\ muestras\ positivas\ por\ debajo\ de\ la\ CC}{núm.total\ de\ muestras\ por\ debajo\ de\ la\ CC}$
	Total de falsos negativos $TFN = \frac{núm.\ de\ muestras\ negativas\ por\ encima\ de\ la\ CC}{núm.total\ de\ muestras\ por\ encima\ de\ la\ CC}$

Tabla 2. Plan de validación método cuantitativo

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
Intervalo lineal	Preparar disoluciones para realizar la curva de calibración a partir de la disolución estándar, incluyendo el blanco y con 5-6 niveles de concentración	Coeficiente de correlación (r) al cuadrado r^2	$r^2 \geq 0.98$
Sensibilidad analítica	Realizar el ensayo por triplicado. Leer el blanco. Leer las disoluciones estándar. Realizar el ajuste de la curva por mínimos cuadrados de la respuesta del equipo en función de la concentración del analito	Pendiente: m	m > 0
Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC)	Realizar mínimo 6 medidas replicadas de la concentración más baja con la que trabajo en la curva de calibración (Ci) o del blanco	LD = 3s' LC = 6s' s es la desviación estándar de la medición instrumental de Ci o del blanco	LC < a la concentración más baja del intervalo lineal LD < LC
Exactitud como Recobro	Se prepararon 6 disoluciones diferentes a la concentración intermedia del intervalo lineal	$\%R = \frac{Conc.exp}{Conc.teórica} x100$	97-103%
Repetibilidad	Se prepararon 6 disoluciones diferentes a la concentración intermedia del intervalo lineal	Desviación estándar relativa	DER <5%
Reproducibilidad	Se prepararon 6 disoluciones diferentes a la concentración intermedia del intervalo lineal en periodos de tiempo diferentes	Desviación estándar relativa	DER <5%

Aplicación a muestras

Se colocan 200 µL de la disolución de permanganato de potasio en ácido fosfórico en distintos matraces volumétricos de 10 mL, colocados en un baño de hielo, adicionar 100 µL de la muestra fría, y dejar reposar 30 minutos en el baño de hielo. Decolorar con un poco de bisulfito de sodio sólido y agregar 100 µL de disolución de ácido cromotrópico al 5%. Agregar lentamente, gota a gota, 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado, dejándolo escurrir por las paredes del matraz, agitando constantemente, y colocar en baño maría entre 60-75°C durante 15 minutos. Enfriar y adicionar con agitación agua hasta un volumen próximo al aforo, enfriar a temperatura ambiente y llevar al aforo con agua, homogeneizar y reposar durante 5 minutos.

Resultados y discusión

Resultados de la validación del método cualitativo

Bajo la perspectiva de que los resultados que se obtengan de un método cualitativo sentarán la base para la toma de decisiones como efectuar pruebas confirmatorias, su validación debe efectuarse con la misma firmeza que la de un método cuantitativo(López et al., 2019).

Sin perder de vista que para un método cualitativo 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, en nuestro caso la respuesta positiva es la aparición del color violeta.

Determinar la concentración de corte (C_c) para un método cualitativo, es el equivalente la determinación del límite de detección en un método cualitativo.

Para la definición de la $C_c$se trazaron la curva $\%\ Tasa\ de\ respuesta\ positiva = \log[f(C\ de\ Metanol)]$, como se muestra en la Figura 3.

La concentración de corte para el método cualitativo fue de500mgMetOH/100 mL), justo donde la tasa de respuestas positivas es del 100%. Por encima de la concentración de corte el 100% de las respuestas es positivo, sin embargo, cuando el contenido de metanol presente en una bebida es de alrededor de 90 mgMetOH/ 100 mL, la prueba generará alrededor del 30% de tasa positiva y para concentraciones de 223 mgMetOH/100 mL el porcentaje de tasa de respuesta positiva será del 60% de tasa positivas.

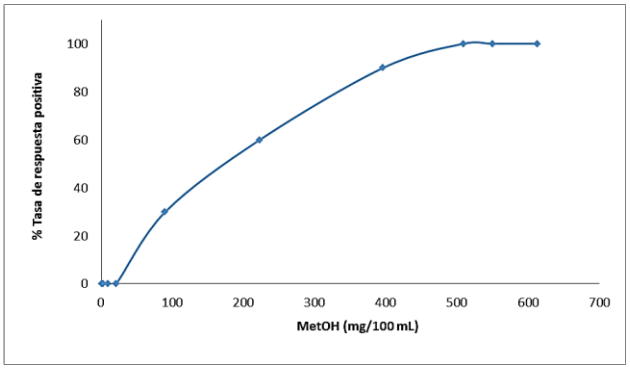


Figura 3. Concentración de corte de la prueba cualitativa de identificación de metanol

En la Tabla 3 se muestran con detalle los valores de la tasa de falsos positivos y la tasa de falsos negativos, en referencia a la concentración de corte.

Tabla 3. Tasa de falsos positivos y tasa de falsos negativos

	Muestras por encima de la C_c	***Muestras por debajo de la C_c***	
Prueba positiva	100%	30%	**Total de pruebas positiva**
Prueba negativa	0%	60%	**Total de pruebas negativa**
	Total de muestras por encima de la C_c	***Total de muestras por debajo de la C_c***	

Tabla 4. Valores de los parámetros de validación

Parámetro	Pruebas	Porcentaje
TFP	3/10	30%
SD	10/10	100%
TFN	0/10	0%
ED	6/10	60%

A partir de los resultados obtenidos de la validación se puede decir que el método cualitativo para la identificación de metanol en bebidas alcohólicas es preciso y permite efectuar la identificación de metanolde forma confiable cuando se encuentre presente en una muestra en una concentración igual o mayor 500 mg MetOH/100 mL bebida, evidencias suficiente para definir la necesidad de una prueba confirmatoria ya de carácter cuantitativo para conocer la cantidad de metanol presente en la bebida. Así el método validado es completamente adecuado para los fines de la NOM-142-SSA1/SCFI-2014, donde se requiere identificar bebidas alcohólicasque presenten metanol. Una vez que el método fue validado, se realizó una aplicación a diferentes muestras comerciales para la identificación del analito metanol contenido en ellas, esta aplicación se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Aplicación a muestras del método cualitativo

Muestra	Positivos	Negativos
Ginebra London N°1	0	10
Sidra de Manzana	7	3
Tequila José Cuervo Tradicional	6	4
Mezcal Oro de Oaxaca	10	0
Tequila Jarana Reposado	9	1
Agua Ardiente Artesanal	10	0
Ron Bacardi Superior Blanco	0	10
Mezcal de Oaxaca Artesanal	10	0
Licor de caña Tonayán	10	0
Whisky Johnnie Walker Red Label	6	4

Se puede observar que en ocho muestras de las que se analizaron se tiene la presencia de metanol gracias a la observación de la coloración violeta, esto quiere decir que la prueba fue positiva como se plantea en el procedimiento, así que se procedió a cuantificar el metanol con el método cuantitativo.

Método cuantitativo

Para la validación del método cuantitativo se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño, intervalo de concentraciones, coeficiente de correlación r, coeficiente de determinación r^2, sensibilidad analítica, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), exactitud (como recobro) precisión (a dos niveles repetibilidad y reproducibilidad). En la Figura 4 se presenta un ejemplo de la representación gráfica de la curva de calibración.

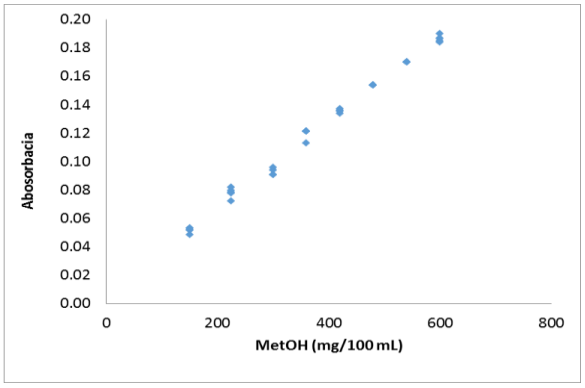


Figura 4. Curva de calibración general Absorbancia vs Concentración.

En la Tabla 6 se presenta el resumen de los parámetros de validación obtenidos. De acuerdo a los parámetros establecidos en el plan de validación, los valores que se obtuvieron aseguran que el método es confiable ya que cumplen con los criterios de aceptación

Tabla 6. Parámetros de desempeño de la determinación cuantitativa de metanol.

Parámetro		Valor obtenido
Intervalo de concentraciones		150-600 mg/ 100 mL
Sensibilidad analítica		0.003
r^2		0.9944
LC (mg/100 mL)		10.4
LD (mg/100 mL)		5.2
EXACTITUD	**% Recobro (300 mg/100 mL)**	92.19
PRECISIÓN	**Rep. DER (%)**	3.50
	Reprod. DER (%) (300 mg/100 mL)	2.97

A partir de los parámetros de validación obtenidos y mostrados en la Tabla 6 se puede expresar que el método cuantitativo para determinación de metanol en bebidas alcohólicas se encuentra validado y es adecuado para para los fines de la NOM-142-SSA1/SCFI-2014, donde se requiere cuantificar metanol en concentracionesmayores a 300 mg/100 mL, presente en bebidas alcohólicas.

Aplicación a muestras

El método fue aplicado a diez muestrascomerciales, vale la pena mencionar que algunas son de marcas formales y reconocidas, y otrasde elaboración artesanal. En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos de los análisis.

Tabla 7. Resultados del análisis cuantitativo.

Muestra	Concentración mg/100 mL
Ginebra London N°1	<LD
Sidra de Manzana	93.5
Tequila José Cuervo Tradicional	222.8
Mezcal Oro de Oaxaca	508.8
Tequila Jarana Reposado	396.4
Agua Ardiente Artesanal	613.1
Ron Bacardi Superior Blanco	20.9
Mezcal de Oaxaca Artesanal	2839.6
Licor de caña Tonayán	3225.4
Whisky Johnnie Walker Red Label	98.7

Como se puede observar la concentración de metanol que se encuentra presente en las bebidas alcohólicas que son elaboradas de una manera no tan controlada como lo son las bebidas artesanales (Mezcal Oro de Oaxaca, Agua Ardiente, Mezcal de Oaxaca sin marca), son las que tienen una mayor concentración de metanol en comparación de las que son elaboradas conforme a la norma oficial mexicana NOM-142-SSA1/SCFI-2014 la cual establece que el límite permisible de metanol presente es de 300 mg/ 100 mL.

Por otra parte, la prueba cuantitativa confirmo los resultados preliminares de la prueba cualitativa.

Aplicación docente

Una vez que validaron de forma independiente los protocolos cualitativos se comprobó que ambos eran viables para su empleo como proyecto de validación en un curso universitario dado que:

•Los materiales y reactivos que se emplean son de fácil acceso en un laboratorio de enseñanza.

•El costo de la validación es muy bajo, ya que requieren de muy poca cantidad de reactivos y de equipo usual de laboratorio.

•Los residuos que se generan son pocos, ya que se utilizan 150 mililitros por sesión y son de fácil tratamiento, esto lesconfiere a los protocolos un atributo de sustentabilidad, atendiendo a las directrices de la Química verde (Anastas y Warner, 1988).

•Se pueden llevar a cabo en un semestre de 16 semanas con una clase de 3 hrs/semana.

•Contar con un listado de muestras que se pueden emplear para la parte aplicada.

Los protocolos propuestos se probaron conel grupo 06 de Analítica experimental III que se imparte en la Facultad de Química-UNAM, en los semestres 2019-2 y 2020-1, y permitieron que los estudiantes adquirieran los conocimientos para validar un método: generar un protocolo del método analítico a validar, poder elaborar un plan de validación, elaborar registros en bitácora y electrónicos, hojas de cálculo validadas, y generar un informe de validación, y poco más al efectuar los métodos planteados a la aplicación a muestras.

Conclusiones

Los resultados del presente trabajo proporcionan información útil para hacer las siguientes conclusiones:

Los parámetros de desempeño que se obtuvieron en la validación del método cumplen con los criterios de aceptación establecidos y demuestran que cada uno de los métodos (cualitativo y cuantitativo) son adecuados para el alcance de cada uno de ellos: la determinación de metanol en diferentes muestras de bebidas alcohólicas.

En las muestras analizadas se encontró que las bebidas alcohólicas que se elaboran de manera artesanal o de dudosa elaboración contienen mayor concentración de metanol a la reportada en la norma, la cual es de 300 mg/ 100 mL.

De esta manera se puede concluir que el desarrollo de los métodos presentados son viables para poderlos emplear en una enseñanza de validación de métodos analíticos, ya que permite mostrar la información necesaria para la generación de documentos y registros científicos , así como documentar estrictamente los registros experimentales y de cálculos e integrar y aplicar sus conocimientos en un laboratorio donde se valida un método analítico de acuerdo con la normatividad o las necesidades que cubran ampliamente los requisitos de un laboratorio que cuente con certificación (ISO 9001) o acreditación (IS0 17025).

Agradecimientos

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto: **PAPIME PE201618 Enseñanza de la validación de métodos analíticos**.

Referencias

Anastas P. T., y Warner J. C. (1988). Green chemistry. Theory and practice. London: Oxford University Press.

Chauvel, J., Henslee, W., y Melton, L. (2002). Teaching Process Analytical Chemistry. *Analitycal Chemistry,* 381A-384A.

Christian G. D. (2002). International Meeting Examines Analytical Curricula. *Analitycal Chemistry*, 219A-221A.

Dirección General de Normas. (1986). COLPOS. Recuperado el 05 de 2019, de https://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-V-021-1986.PDF

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

Fagnani E. M. (2003). Chromotropic acid–formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. Talanta, 60(1), 171-176.

FQ-UNAM. (2019). Facultad de Química-UNAM. Recuperado el 31 de 07 de 2019, de https://quimica.unam.mx/ensenanza/licenciaturas-de-la-facultad-de-quimica/quimica/

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

Hassanian-Moghaddama H, A.R. (2018). Evaluation of methanol content of beverages using an easy modified chromotropic acid method. Food and Chemical Toxicology, 11-14. doi:https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.08.012

Jendral J.A. (2011). Formaldehyde in alcoholic beverages: large chemical survey using purpald screening followed by chromotropic acid spectrophotometry with multivariate curve resolution. *International Journal of Analytical Chemistry*, 6.

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

López Santiago N. R., Gavilán García I. C., Flores Avila, C. (2019). Propuesta de enseñanza: validación de métodos analíticos cualitativos. *Tendencia de docencia e investigación en Química (5),* 44*48.

López-Santiago N., Orta-Pérez, M. (2012). Memorias del Quinto Foro Nacional de Ciencias Básicas.Obtenido de http://dcb.fi-c.unam.mx/Eventos/Foro5/memorias/lista.php?id=3

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

Ohimain E.I. (2016). Methanol contamination in traditionally fermented alcoholic beverages: the microbial dimension. SpringerPlus, 5(1).

Pérez Vega Á. I., Fernández Fernández, A. (2015). Revista COFEPRIS Protección y salud. Obtenido de Todo sobre bebidas adulteradas: http://revistacofepris.salud.gob.mx/inter/2015/inspector.html

Qiang Fu L. P. (2019). Improved Method for Detecting Methanol in Transformer Oil Based on Colorimetry with a Chemometric Method. IEEE Transactions on Dieletircs and Electrical Insulation, 95-100.

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.

Virtus D. (2015). Lista de precios LAB 2015. Obtenido de http://www.diagnosticosvirtus.com/julio2015/Baker%20Mallinckrodt%200115.pdf

Ward L. A. (1998). Perfil general. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.

Woodget B. (2003). Teaching Undergraduate with the Process Model Analytical Science with the Process Model. Analytical Chemistry, 307-310.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Video tutoriales para fortalecer el proceso enseñanza-aprendizaje de la validación de métodos analíticos

López Santiago Norma Ruth*, Rodríguez López Ángel

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:
27/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Video tutoriales, validación de métodos analíticos

Keywords:
Video tutorials, validation of analytical methods

RESUMEN

En este trabajo se recurrió a la elaboración de video tutoriales para apoyar y fortalecer el proceso de la enseñanza e interés por la investigación de la validación de métodos analíticos con el objetivo de demostrar que la elaboración de material de apoyo disponible para alumnos y docentes es una estrategia que beneficia la enseñanza, facilitando el trabajo experimental y contribuye en los conocimientos previos del tema. Los video tutoriales se dividen en siete, en ellos se encuentra explicado detalladamente, paso a paso, como realizar un proceso de validación de métodos analíticos, desde la adaptación e instalación de complementos en programa Microsoft *"Excel"* hasta la corroboración de aceptación o rechazo de los parámetros de validación.

ABSTRACT

In this document, the development of video tutorials was used to support and strengthen the teaching process and interest in the research of the validation of analytical methods in order to demonstrate that the development of support material available for students and teachers is a strategy that benefits teaching, facilitating experimental work and contributing to previous knowledge of the subject. The video tutorials are divided into seven, they are explained in detail, step by step, how to perform a validation process of analytical methods, from the adaptation and installation of add-ons in Microsoft *"Excel"* to corroborate of acceptance or rejection of the validation parameters.

Introducción

El conocimiento científico y tecnológico es una de las principales riquezas de las sociedades contemporáneas y un elemento indispensable para impulsar el desarrollo académico y social. La ciencia, la tecnología y la innovación se han convertido en herramientas necesarias para la transformación de las estructuras productivas, la educación y otros requerimientos en la sociedad (Fandos, 2003).

Es a principios del siglo XXI cuando surgen los servicios en la red que facilitan muchas de las tareas educativas tanto para docentes como para estudiantes: servicios de búsqueda, herramientas de colaboración para generar conocimiento estructurado, comunidades virtuales, generadores de producción digital propia, espacios personales de publicación de contenidos, espacios de colaboración y uso compartido, etc… (Gea y Camarillo, 2012).

Cualquier cambio que ocurra en la ciencia o tecnología ira aunado al cambio gradual y progresivo de la otra (Fandos, 2003), un claro ejemplo de ello es la transmisión de la información la cual ha ido adoptando nuevas formas conforme han presentados los avances científicos y tecnológicos, su repercusión en la educación a generado un cambio en el planteamiento en la forma de enseñar e investigar; en la diferentes herramientas para el proceso de enseñanza aprendizaje, cada más abiertas y flexibles, desde antes las condiciones de confinamiento por la pandemia de COVID-19, han coexisten clases presenciales y seminarios con actividades dirigidas a través de recursos on-line.

Para trazar este camino es innegable que las estrategias a seguir tendrán mejores resultados al realizarse en la formación del estudiante y en la práctica del docente, de esta manera transmitir y asimilar todos los conocimientos que se plantean revisar a lo largo de un curso, para tal propósito es indispensable utilizar las herramientas que brindan la ciencia y la tecnología, por consecuencia resultaran en la difusión y uso del conocimiento (Graells, 2000; Gea y Camarillo, 2012).

Las características más importantes de los materiales didácticos son la simplicidad, impulso de motivación, versatilidad y enfoque (Sánchez, 2016). Los videos tutoriales (VT) son herramientas que se centran en la aplicación de algún tema en particular donde se ejecuta una tarea, mediante la aplicación en forma de guía, paso a paso, ampliamente detallado con audio, fotos o video (Salcedo, 2020).

Los VT sonsistemas de almacenamiento de imágenes en movimiento y sonidos sincronizados que incluye una serie de pasos con información detallada, que posibilita la reproducción una y otra vez, tantas veces quiera el espectador. En el caso de los videos tutoriales con propósito educativo, lainformación, motivación, creatividad y comunicación son los pilares que aportarán un refuerzo en el aprendizaje de los alumnos (Duarte, 2013).

Sin embargo, la creación de video tutoriales es más compleja de lo que se podría llegar a pensar, y es actualmente obligatorio su incorporación dentro del ámbito educativo, y por supuesto es un reto. Hyla indica que las principales dificultades que se presentan para su creación son (Hyla, 2015):

1.- Tamaño del video:
La duración de cada video está vinculada con la información que difundirá, sin embargo, este no debe ser muy extenso, debido a que el espectador podría fastidiarse o dificultar visualizaciones posteriores.

2.- Costo de realización:
El proceso para realizar un video es costoso, requiere de tiempo de planeación y recursos para su producción y post-producción.

3.- Actualizaciones:
El contenido debe actualizarse constantemente debido a que la información se renuevaconstantemente.

4.- Medios de difusión:
Todo contenido que exista, por mayor calidad que este contenga, el medio de difusión es el punto más importante, es el canal del mensaje, es por esto por lo que el medio de difusión debe ser algún punto con bastantes espectadores o bien, dirigida únicamente al público que se deseaalcanzar.

El uso de las representaciones visuales y audiovisuales ayudará a que el estudiante retenga cierta cantidad de información en relación con la que el formador intenta transmitir, esto resulta positivo al utilizar este tipo de representaciones ya que incluyen imágenes explicativas y fáciles de entender, además del texto informativo, lo que facilita su transmisión. Por otro lado, la disponibilidad de las representaciones visuales ayuda no solo a los estudiantes sino al público en general que desee conocer más sobre estos temas, facilitando el flujo de información y fomentando su práctica.

Las ventajas que encontramos con el uso de representaciones visuales y audiovisuales son amplias y de gran impacto, el video tutorial puede reproducirse las veces que se desee, centra la atención de manera guiada, y los objetivos son los previstos por el autor (Cárdenas, 2013).

En este documento se presenta el proceso de creación de videos tutoriales para la enseñanza particular de la validación de métodos analíticos.

Metodología

La elaboración de los videostutorialesfue en etapas:

A. Selección de los recursos tecnológicos.
B. Definición del guion.
C. Definición de los videos-tutoriales a elaborar.
D. Grabación y edición.
E. Evaluación.
F. Productos finales.

Etapas de elaboración de los video-tutoriales

A. Selección de los recursos tecnológicos

Los recursos tecnológicos que se utilizaron para realizar los videos tutoriales fueron:

Tabla 1. Selección de recursos tecnológicos con versión y descripción.

Recurso tecnológico	Versión	Descripción	Imagen
Microsoft Excel	*(v.16.30)*	Hoja de cálculo que cuenta con herramientas gráficas, tablas de cálculo y lenguaje de programación.	
iMovie	*(v.10.1.13)*	Software para la edición de video el cual permite a los usuarios la edición profesional.	
Filmora Pro	*(v.10.9)*	Software dedicado a la edición de video de manera efectiva y en altas resoluciones.	
Monosnap	*(v.9.9)*	Capturador de pantalla diseñado para cualquier computador, rápida y efectiva.	
SeratoTraktorPro 2	*(v.2.11)*	Programa de mezcla de música digital para computadores. Permite la reproducción y mezcla de archivos de audio digital.	

Todos los recursos tecnológicos fueron seleccionados por el editor: con base en su experiencia, sencillez de uso, calidad del producto final a obtener y costo.

B. Definición del guion

El guion utilizado para cada video corresponde al taller "Elaboración de una hoja de cálculo para el manejo de datos de la VMA", THC en adelante, de la profesora Norma Ruth López Santiago para la clase de Analítica experimental III (López Santiago, 2019). La validación con la que se ejemplifica en los videos es la Determinación de sustancias activas al azul de metileno (Flores-Ávila et al., 2013).

C. Definición de los videos-tutoriales a elaborar

Durante el THC los estudiantes construyen su propia hoja de cálculo, yendo paso a paso de la mano de la explicación de la docente, así después de varios semestres de llevarlo a cabo, el taller se ha dividido en pequeñas secciones que facilitan el manejo de datos y la elaboración de la hoja de cálculo por parte de los estudiantes. Bajo esta mirada se elaboraron siete videos tutoriales:

1) Instalaciones de funciones de trabajo y complementos para el sistema operativo MacOS "Catalina"que otorga la facilidad de ser instalado en sistemas operativos con una mayor longevidad;
2) Instalaciones de funciones de trabajo y complementos para el sistema operativo Windows 10que otorga la facilidad de ser instalado en sistemas operativos con una mayor longevidad;
3) Curvas de absorbancia e intervalo de trabajo;
4) Límite de detección y límite de cuantificación;
5) Precisión de la validación de métodos;
6) Sesgo y porcentaje de recobro;
7) Parámetros de validación.

El compendio de siete videos termina por establecer el proceso completo del análisis de datos para la validación de métodos analíticos mostrados en el taller de "Elaboración de una hoja de cálculo para el manejo de datos de la VMA" de la profesora Norma Ruth López Santiago para la clase de Analítica Experimental III.

Se procuró que la duración de los videos fuera corta, 6:00 y 7:00 minutos, lo necesario para que el video incluyera portada, video tutorial, pizarrón de instruccionesdetalladas, paso a paso, para realizar el ejercicio para su posterior aplicación, música (libre de derechos de autor), contraportada y agradecimientos. El cuarto video de mayor duración es la unión de las determinaciones de los límites de detección y cuantificación, procesos muy similares que van de la mano, es por eso por lo que se decidió dejarlo en un solo video para que el consultor del video pueda realizar los dos procesos de manera simultánea y no cambiar entre videos tutoriales durante la enseñanza.

Tabla 2. Duración de los videos tutoriales finales en minutos.

Nombre del video tutorial:	Duración del video tutorial (min):
1. Instalación de complementos: Análisis de datos (MacOs).	2:15
2. Instalación de complementos: Análisis de datos (Windows).	2:15
3. Curvas de absorbancias e intervalos de trabajo.	6:20
4. Límite de detección y cuantificación.	9:10
5. Precisión.	6:15
6. Porcentaje de sesgo y recobro (%).	7:15
7. Parámetros de validación.	7:15

La estructura de los videos se divide en seis partes, cada una importante e indispensable para su elaboración (Figura 1):

i. Portada del video.
ii. Pizarrón de instrucciones detalladas.
iii. Guía tutorial descrita paso a paso.
iv. Música libre de derechos de autor.
v. Créditos de elaboración, responsable y nombre del proyecto.
vi. Contraportada.

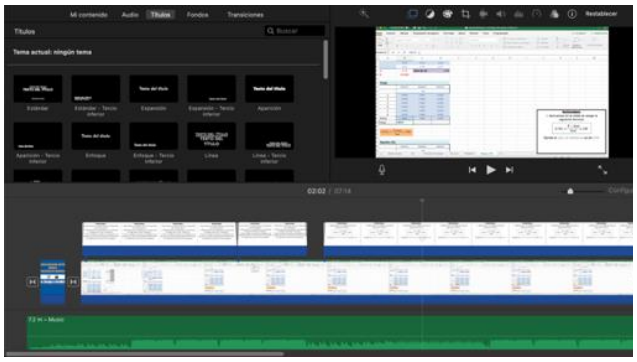


Figura 1. Captura de pantalla del programa iMovie donde se puede observar la estructura del video tutorial 7. Parámetros de validación durante su edición.

D. Grabación y edición

¿Cómo se grabaron?

El proceso de grabación se realizócon base en el taller de "Elaboración de una hoja de cálculo en*Microsoft Excel* para el manejo de datos de la VMA" de la profesora Norma Ruth López Santiago para la clase de Analítica Experimental III, realizando paso por paso la realización de cada una de las instrucciones, capturando la imagen en video de todo el proceso con dos programas distintos al mismo tiempo como fueron *Filmora Pro* y *Monosnap*para conservar una grabación continua en un solo día y otra grabación de manera seccionada con cada uno de los videos durante cuatro días.Los videos fueron grabados en dos ocasiones, para fines de edición.

01/julio/ 2019. Un video de larga duración, utilizando *Filmora Pro* mientras se impartía el taller de "Elaboración de una hoja de cálculo en *Microsoft Excel* para el manejo de datos de la VMA".

04 a 09/julio/2019. Siete videos seccionados utilizando *Monosnap*recalcando y repitiendo los pasos detalladamente en el taller de "Elaboración de una hoja de cálculo en *Microsoft Excel* para el manejo de datos de la VMA".

¿Cuándo se editaron?

La edición se realizó a lo largo de 3 meses, con un proceso de evaluación descrito en el punto siguiente (E), para agilizar todo el proceso se dividió cada elemento en un tiempo específico de trabajo.

17 a 19/julio/2019. La portada de cada video se realizó en dos ocasiones, una el día 17 de julio de 2019 (Figura 2) y otra el 19 de julio de 2019 (Figura 3) corrigiendo color y detalles como son los escudos de la Facultad de Química y de la Universidad Nacional Autónoma de México.



Figura 2. Primera portada del video tutorial 7. Parámetros de validación, previa a revisión.



Figura 3. Segunda portada del video tutorial 7. Parámetros de validación, posterior a revisión y corrección, utilizando colores acordes al proyecto.

21 a 26 /julio/2019. Los pizarrones de instrucciones detalladas fueron redactados de la manera más resumida, pero con la información necesaria para realizar la operación/paso, sin la posibilidad de perder el hilo del video.

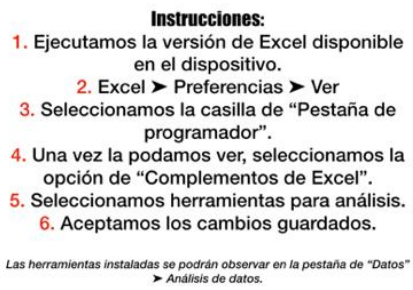


Figura 4. Ejemplo de pizarrón de instrucciones detalladas del video tutorial 1. Instalación de complementos: Análisis de datos (MacOs), para realizar proceso que se captura durante la pantalla de la hoja de cálculo.

29/julio/2019. La contraportada de cada video, únicamente cambiando en color por una escala de grises que permite, una vez finalizando el video poner enlaces a los demás videos, de esta forma seguir la secuencia de todo el taller.



Figura 5. Contraportada ubicada al final de todos los video tutoriales, se observa en la figura la contraportada del video tutorial 5. Precisión.

03 a 26/agosto/2019. Las guías tutoriales capturadas en video se realizaron nuevamente para delimitar y corregir tiempos de espera, eliminando errores, para perfeccionar los videos, utilizando*Monosnap.* Se modificó las hojas de cálculo maestras utilizadas en el taller de "Elaboración de una hoja de cálculo en *Microsoft Excel* para el manejo de datos de la VMA" de la profesora Norma Ruth López Santiago para la clase de Analítica Experimental III.

29 a 03/agosto/2019. Realización de los créditos finales que se editó en dos ocasiones para facilitar y no saturar la imagen, mencionando dirección general, asistencia de escenas, color e imagen, música, aspectos técnicos, programa utilizado (para las guías tutoriales), aspectos pedagógicos, proyecto y encargado de producción.



Figura 6. Créditos finales de todos los videos tutoriales, ubicada previa a la contraportada en el final del video.

04/septiembre/2019. Se buscó por medio de la plataforma de SoundCloud® música sin derechos de autor para los videos, se utilizó una pista, para darle continuidad a los video tutoriales.

07 a 11/septiembre/2019. Debido a que la pista de música sin derechos de autor tiene una duración de 2:33 minutos, se tuvo que extender hasta abarcar todos los videos para realizar dicha operación se utilizó el programa "Serato Traktor Pro 2" sin realizar ningún corte o fase de reinicio de la canción, adaptada para todos los videos de forma individual.



Figura 7. Captura de pantalla del software "Serato Traktor Pro 2" parala edición y extensión de la pista musical.

E. Evaluación

El proceso de evaluación se realizó en 3 partes, cada parte sirvió para retroalimentar y mejorar el video, en todos se realizaron observaciones, las más importantes fueron dos: 1) zoom de la hoja de cálculo y 2) velocidad del video.

Primera evaluación:

29/septiembre/2019. Esta evaluación fue el primer filtro de los videos, fue realizada por "Estudiante 1", en un documento físico que constaba de 7 preguntas por video, dando un total de 49 preguntas de opción múltiple,en los cuales se mencionaron aspectos importantes como fueron:

- Modificación de los tiempos de carga y de espera.
- Zoom de la pantalla de la hoja de cálculo.
- Velocidad del video.
- Pizarrón de instrucciones no fijo.
- Volumen del audio.
- Duración de la evaluación.

Segunda evaluación:

20 a 21/octubre/2019. La segunda evaluación se realizó en dos días por medio de Formularios Google ®, en esta ocasión fue realizada por nuevos estudiantes, un total de 9, modificando todos los aspectos mencionados en la primera evaluación, que constaba de 23 preguntas, 3 preguntas por video de opción múltiple. Se mencionaron aspectos importantes como fueron:

- Tiempos del pizarrón de instrucciones.

Tercera evaluación:

28/octubre/2019. La tercera evaluación se realizó en dos días por medio de Formularios Google ®, en esta ocasión fue realizada por nuevos estudiantes, un total de 9, constaba de 23 preguntas, 3 preguntas por video de opción múltiple. En esta evaluación ya no se mencionaron aspectos importantes a modificar.

F. Productos finales

En total se realizaron siete videos tutoriales que se pueden visualizar en la plataforma de YouTube (Tabla 3) en el canal AEIII FQUNAM. En las Figuras 8 y 9 se pueden observar distintas fases del video tutorial terminado, como es la portada y los créditos.

Publicación:

22/febrero/2020. Su publicación se realizó de manera "Oculta" por lo que en YouTube no pueden ser encontrados a menos de que se tenga en link del video, esto para evitar plagios y descargas sin autorización de los videos tutoriales.



Figura 8. Portada del video tutorial terminado 5. Precisión.

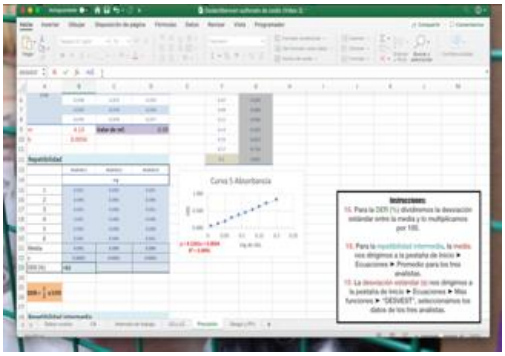


Figura 9. Captura de pantalla del video tutorial terminado con el pizarrón de instrucciones 5. Precisión.

Resultados y discusión

Los videos que se elaboraron se pueden observar de manera ordenada en la Tabla 3, en esta misma podemos observar el título de los videos de manera ordenada y los enlaces que los llevarán a la plataforma donde de distribuyeron.

Tabla 3. Enlaces de visualización de videos en la plataforma YouTube

Nombre del video tutorial:	Enlace de visualización:
Instalación de complementos: Análisis de datos (MacOs).	https://youtu.be/OzehDVCpZOw
Instalación de complementos: Análisis de datos (Windows).	https://youtu.be/GNXmnENvHBQ
Curvas de absorbancias e intervalos de trabajo.	https://youtu.be/xLmit39cyoY
Límite de detección y cuantificación.	https://youtu.be/vdhlm4xLwng
Precisión.	https://youtu.be/3plZX6IFc9M
Porcentaje de sesgo y recobro (%).	https://youtu.be/m2HkBBOxfpM
Parámetros de validación.	https://youtu.be/t2zgq-LagOU

Los videos tutoriales mostrados en la Tabla 3 son complemento y refuerzo del taller "Elaboración de una hoja de cálculo para el manejo de datos de la VMA", para la clase de Analítica experimental III, todos los estudiantes tienen acceso a todos los videos tutoriales una vez el curso semestral alcance los temas seleccionados, estos mismos son compartidos en la sesión y pueden acceder a ellos no solo durante su proyeccción, sino también después de ella, facilitando su aprendizaje y su posterior seguimiento a fuera de las aulas.

Las tendencias cambian con el paso del tiempo, al ritmo de las nuevas tecnologías y descubrimientos cada año, estos amplían el panorama de su uso y distribución, si bien es cierto que no todas las herramientas disponibles

pueden abarcar el medio educativo (Graells, 2000). La importancia recae dentro de los docentes de continuar esta línea que puede fungir como una barrera o como una escalera para conseguir objetivos puntuales, como es el caso del aprendizaje.

La creación de los videos tutoriales es un proceso largo donde son muchos los aspectos a mejorar desde la primera versión hasta la versión final, debido a su complejidad, con el fin de apoyar los procesos de enseñanza-aprendizaje, el material didáctico genera y facilita la autonomía del estudiante, desarrollo de habilidades cognitivas y es un gran impulso para desarrollar constancia o iniciarse en los procesos de investigación.

Conclusiones

Se elaboro una serie de siete, videos, en ellos se encuentra explicado detalladamente el cómo calcular los parámetros de desempeño de un método cuantitativo típico, cálculos de la estadística descriptiva e inferencial implicada, así como análisis de correlación, para terminar con la corroboración de la aceptación o rechazo de los parámetros de validación de acuerdo a los criterios de aceptación establecidos. Los cuales fueron sometidos a un proceso de validación interactiva.

Los tutoriales generados son una herramienta para facilitar el proceso de enseñanza-aprendizaje de la validación de métodos analíticos, son completamente factibles de utilizarse en otra dependencia o institución afín para la enseñanza de la Validación de Métodos Analíticos. Bajo esta mirada se puede decir que constituyen un aporte amplio y generoso, y son una base para futuras propuestas que puedan adaptarse a las nuevas tecnologías, bajo el panorama delos estudiantes de hoy y con la mejora continua de los métodos de enseñanza del docente.

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.

Referencias

Cárdenas J.A. (2013). Video tutorial virtual como herramienta didáctica en el desarrollo de capacidades en geometría analítica en los estudiantes de ingeniería, Tesis de posgrado, Instituto para la calidad de la educación, Perú

Duarte A., Posadas R. (2013). Elaboración de material audiovisual como apoyo a la enseñanza de la operación unitaria de mezclado de sólidos en el área farmacéutica. Tesis de posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, FES Zaragoza, México.

Fandos M., (2003). Formación basada en las Tecnologías de la Información y Comunicación: Análisis didáctico del proceso de enseñanzay aprendizaje. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili, p. 103-104.

Flores-Ávila C., Olvera-Treviño M., García-Padilla M., López-Santiago N. (2013). Impacto del comportamiento lineal en la calidad de la determinación de sustancias activas al azul de metileno. *Memorias del IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*, 114-123.

Gea M., Camarillo, J. (2012). Las TIC en la docencia universitaria. En CRUE, tendencias TIC para el apoyo a la docencia universitaria (págs. 13-16). CRUE.

Graells P.M. (2000). Los Medios Didácticos, España. Recuperado el 22 de febrero de 2020 http://censc.org/studyhall/documentos/06mediosdidacticos.htm

Salcedo J. (2020). Desarrollo de herramientas audiovisuales para el aprendizaje autodirigido de Química Forense Experimental. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México.

Sánches L. (2016). ¿Qué son las Herramientas Educativas?, España. Recuperado el 22 de febrero del 2020 de http://asi.unefm.edu.ve

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Las TIC como medio de aprendizaje de algunas nociones abstractas de Estructura Atómica

Pérez León Antonia del Carmen*, Velásquez Márquez Alfredo, Medina López Miriam del Carmen, Bárcenas Escobar Martín

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Química,
simuladores,
átomo

Keywords:
Chemistry,
simulators,
atom

RESUMEN

El desarrollo que han alcanzado las TIC en los últimos años demanda un cambio de paradigma en las prácticas educativas, lo que implica una actualización de éstas con el objeto de satisfacer los requerimientos de la nueva sociedad de la información. Uno de los factores que se pueden considerar son los dispositivos móviles en los ambientes de aprendizaje, por su creciente distribución y adaptación en la sociedad, sin distinción de edades, estatus socioeconómico o actividades a las que se dedique el ser humano, y la posibilidad de impactar la educación de los estudiantes sin límites de espacio, lugar o tiempo. En el aprendizaje de la Química, que se imparte en la DCB de la FI de la UNAM, el uso de TIC representa una herramienta que favorece el aprendizaje de conceptos relacionados con fenómenos no observables a simple vista, como es el caso de la estructura del átomo. El uso de simuladores relativos al tema de estructura atómica facilita el desarrollo de ciertas habilidades básicas relacionadas con el proceder científico, la resolución de problemas, el manejo y tratamiento de la información, y permite complementar la enseñanza tradicional.

ABSTRACT

The development that ICTs have achieved in recent years demands a paradigm shift in educational practices, which implies an update of these in order to meet the requirements of the new information society. One of the factors that can be considered is to use mobile devices in learning environments, due to their increasing distribution, the adaptation of cell phones in society without distinction of age, independence of socioeconomic status or activities to which the being is dedicated human, and the possibility of impacting the education of students without limits of space, place or time. In the learning of Chemistry, which is taught in the Basic Sciences Division of the Faculty of Engineering of the UNAM, the use of ICT represents a tool that favors the learning of concepts related to phenomena not observable to the naked eye, such as case of the structure of the atom. The use of simulators related to the topic of atomic structure facilitates the development of certain basic skills related to scientific behavior, problem solving, handling and treatment of information, and allows complementing traditional teaching.

Introducción

La incorporación de las TIC al plan de estudios constituye un desafío pedagógico, lo que evidencia una nueva definición de roles tanto para estudiantes como para docentes. Los estudiantes pueden adquirir mayor autonomía y responsabilidad en su proceso de aprendizaje, mientras que los docentes abandonan el rol de única fuente de información para transformarse en los generadores de este nuevo paradigma educativo (Vacchieri, 2013). Así pues, es de suma importancia para el docente encontrar y conocer los recursos adecuados para lograr tal propósito.

En el aprendizaje de la Química, que se imparte en la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, el uso de TIC representa una herramienta que favorece el aprendizaje de conceptos relacionados con fenómenos no observables a simple vista, como es el caso de la estructura del átomo. Según expresa Kauderer (1999), la falta de representación a escala atómica lleva a los estudiantes a realizar interpretaciones en función de sus observaciones macroscópicas, lo cual conduciría a un conocimiento superficial y difuso de los fenómenos.

Desde la Química se espera que los estudiantes comprendan y analicen las propiedades y transformaciones de la materia, y, para ello, necesitan conocer conceptos fuertemente abstractos y relacionarlos con los fenómenos que observan. En otras palabras, se espera que los estudiantes comprendan y analicen el mundo en el que viven recurriendo a modelos de partículas que enseña la ciencia (Pozo & Gómez Crespo, 1998). Según Chamizo (2010), los modelos constituyen representaciones, basadas generalmente en analogías, que se construyen contextualizando cierta porción del mundo, con un objetivo específico. A diferencia de los modelos científicos que son construidos en el marco de investigaciones científicas, basados en diversas pruebas o extrapolaciones, los modelos de ciencia en el ámbito escolar tienen como fin mediar los aprendizajes; por lo tanto, serán seleccionados o diseñados por los docentes teniendo en cuenta el grupo de estudiantes a los que está dirigido.

Metodología

La Química es de gran importancia en muchos campos del conocimiento y uno de ellos es la Ingeniería, todo ingeniero, debe tener una educación integral en el conocimiento de los principios básicos de las ciencias exactas, entre las que se encuentra la Química.

El uso de simuladores relativos al tema de estructura atómica facilita el desarrollo de ciertas habilidades básicas relacionadas con el proceder científico, la resolución de problemas, el manejo y tratamiento de la información, y permite complementar la enseñanza tradicional.

Respecto del uso de modelos virtuales, García, Domínguez y Stipcich (2014) consideran que favorecen el aprendizaje de las ciencias debido a la diversidad de tareas que ofrecen. Particularmente, el uso de las simulaciones ofrece la posibilidad de trabajar con modelos de fenómenos con los que no se puede experimentar a nivel de laboratorio.

De esta manera, el abordaje de conceptos abstractos se puede auxiliar del uso de recursos digitales tales como los simuladores (laboratorios virtuales) que les permiten a los estudiantes la visualización de conceptos, concretizándolos y favoreciendo su interpretación y comprensión. De este modo, los simuladores (laboratorios virtuales) actúan como puentes entre el mundo microscópico y el conocimiento y análisis de éste, propiciando una mejor comprensión.

Otro aspecto que considerar es la diversidad de estudiantes en el sentido de los estilos de aprendizaje. Felder (2005) menciona que los estudiantes tienen diferentes niveles de motivación, actitudes y respuestas a prácticas instruccionales y ambientes de aprendizaje específicos y que el nivel de aprendizaje de un estudiante en clase depende de su habilidad nativa y preparación previa, pero también de la compatibilidad entre sus atributos como aprendiz y el estilo de enseñanza del profesor.

El estilo de enseñanza en ingeniería consiste típicamente en que el profesor da la clase y los estudiantes intentan absorber el contenido de la clase y reproducirlo en los exámenes. Este enfoque, en particular, no es el más eficiente para la mayoría de los estudiantes, pero se debe considerar que no habrá uno que ajuste a todos. Sin embargo, es labor del profesor empezar por conocer a sus estudiantes para buscar diversificar su clase, conociendo lo que sus estudiantes comprenden y cómo lo aprenden (Felder y Brent, 2005).

La diversidad de los estudiantes en el sentido del aprendizaje se puede abordar mediante el uso de las TIC, ya que ellas proporcionan herramientas importantes, como los multimedios interactivos, que se pueden utilizar para estimular el aprendizaje en estudiantes porque proporcionan elementos sensoriales y la interacción les da la capacidad de investigar por su propia cuenta, ajustándose a su individualidad. Si estas herramientas se acoplan adecuadamente a los temas de clase, se pueden lograr aprendizajes significativos particulares a cada estudiante.

En el tema 1 del programa de Química (1123) o Química de Ciencias de la Tierra (1125), se abordan contenidos

referidos a Estructura Atómica, tales como: la evolución del modelo atómico, carga, masa y ubicación de partículas subatómicas, cálculo de partículas a partir de número atómico y número másico y diagrama del átomo con distribución electrónica por niveles, a partir de los cuales se puede hacer una guía de trabajo con situaciones problemáticas que apuntan a la ponderación de la carga, masa e identidad de cada elemento químico en función de los datos proporcionados.

El simulador (laboratorio virtual) referido al tema "construir un átomo" se descargó de la página https://phet.colorado.edu/es/, una web de tecnología educativa en Física (PhET – The Physics Education Technology) de la Universidad de Colorado Boulder, que ofrece de manera gratuita numerosas simulaciones de código abierto, así como materiales y propuestas educativas, y da a los profesores la oportunidad de aportar sus propias propuestas y ver y utilizar las contribuciones de los demás.

La descarga de los simuladores está disponible para todos, y el acceso a los materiales y guías de uso y enseñanza requiere registrar su correo electrónico y generar una cuenta gratuita. Para poder utilizar este laboratorio los estudiantes deben seguir una serie de instrucciones para descargarlo y ejecutarlo.

Cabe mencionar que en esta página no sólo hay simuladores de temas de Química. Está disponible una gran variedad de laboratorios virtuales para asignaturas de diferentes áreas (Física, Química, Biología, Matemáticas, etc.) y niveles de estudio (primaria, secundaria, bachillerato, universidad), y se pueden plantear con ellos todo tipo de ejercicios, de acuerdo con las necesidades de la clase.



Figura1. Página PhET – The Physics Education Technology

Resultados y discusión

El simulador (laboratorio virtual) referido al tema "construir un átomo" (Figura 2) permite construir átomos de diferentes elementos variando la cantidad de protones, neutrones y electrones. Los estudiantes pueden manipular estos elementos con el *mouse* y ver en una ventana lateral cómo cambia la carga y la masa del átomo, y el elemento químico correspondiente.

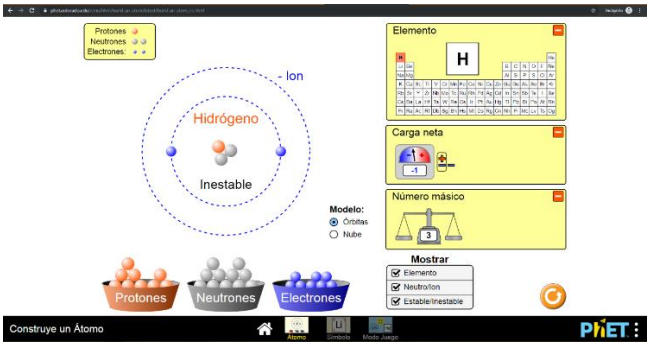


Figura 2. Laboratorio virtual "Construir un átomo"

También ofrece cuatro tipos de juegos (Figura 3). El primero reta al estudiante a identificar un elemento de la tabla periódica a partir de una distribución electrónica mostrada y se le pide que, además, responda si es un átomo neutro o un ion. En el segundo juego se tiene que adjudicar el número másico o carga total a partir de datos referidos a protones, electrones y neutrones. El tercer juego muestra una representación electrónica de un átomo y el estudiante debe adjudicarle el número másico o identificar el elemento o la carga. En el cuarto juego se proporciona información referida al número másico, carga y número atómico de un elemento para adjudicarle el número de protones, neutrones y electrones. Se puede elegir la modalidad de completar el juego después de cierto tiempo o después de un determinado número de "Retos", y se dispone de dos oportunidades para dar la respuesta correcta y en caso de no serla el mismo juego la brinda.

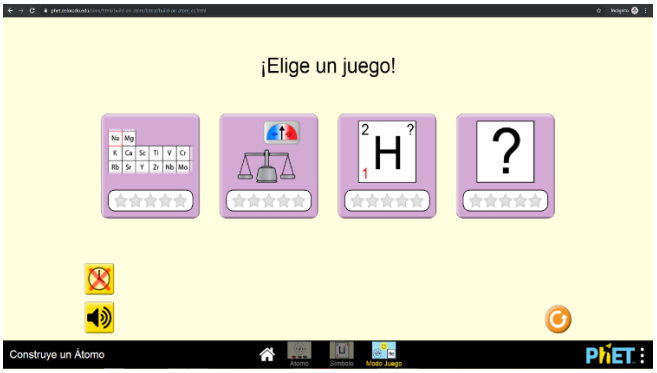


Figura 3. Juegos del laboratorio virtual "Construir un átomo"

Dicha herramienta (simulador), les permite a los estudiantes manipular – agregando o quitando – las partículas subatómicas en un diagrama del átomo por niveles y de este modo visualizar los cambios que se producen en cuanto a la identidad, carga y masa de un

elemento determinado, además de la opción de ver qué tipo de átomo será inestable. Esta actividad de interacción les posibilita futuras predicciones respecto de las características atómicas en otras situaciones problemáticas planteadas.

Con respecto a la guía de trabajo, se pueden involucrar conocimientos de los aspectos naturales, como el análisis de la estructura del átomo, la aplicación de conceptos y teorías científicas relacionadas con la organización subatómica y posibles predicciones de la incidencia de cada partícula en la carga, masa e identidad de un átomo, que contribuyen al desarrollo de competencias como la relacionada con el conocimiento y la interacción con el mundo físico. También se pueden involucrar aspectos cuantitativos y espaciales de la realidad que integran el conocimiento matemático, tales como el cálculo para determinar la carga y/o masa, con los específicos del conocimiento atómico.

Otro ejemplo es el simulador "Modelos atómicos del átomo de hidrógeno", para el cual se han planteado varias actividades, ya que este simulador se puede aplicar en diversos temas de la asignatura. El simulador funciona como un espectrofotómetro en el que se pueden visualizar fotones de distintas longitudes de onda emitidos por una pistola de fotones virtual que apunta a un átomo (Figura 4).

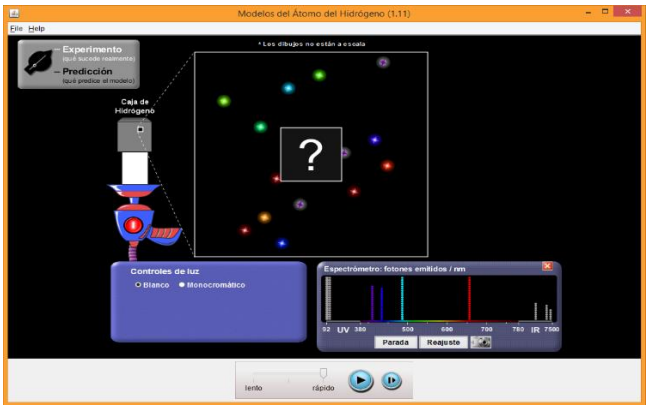


Figura 4. Simulador "Modelos del Átomo de Hidrógeno" en modo "Experimento"

El laboratorio virtual tiene dos modos principales de trabajo: "Experimento" y "Predicción". En el modo "Experimento", se presupone que no se conoce a qué elemento pertenece el átomo, pero se puede medir su espectro. El simulador guarda un conteo de los fotones emitidos aleatoriamente y las longitudes de onda a las que el átomo en cuestión emite fotones, formando un espectro característico del átomo que se está estudiando. Al espectro formado se le puede tomar una "foto" para compararlo después con los espectros generados con cada uno de los modelos atómicos diferentes disponibles en el modo "Predicción". En el modo "Predicción" se pueden observar las diferencias en cuanto a la absorción y emisión de fotones de los diferentes modelos atómicos, así como una representación visual del comportamiento de los electrones y la estructura del átomo y el espectro que estas interacciones generarían. Sólo el modelo de Schrödinger producirá un espectro igual al del experimento (Figura 5).

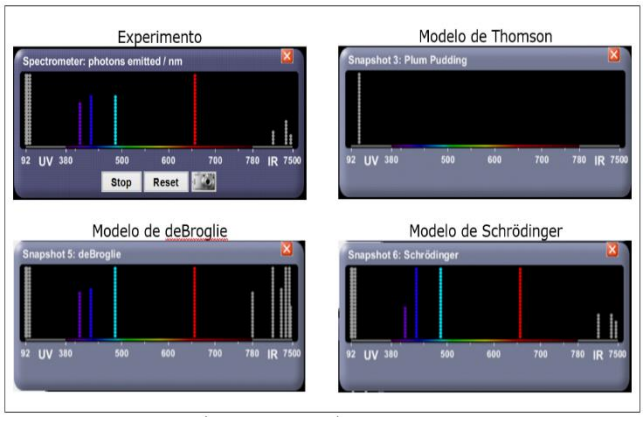


Figura 5. Comparación de espectros de emisión de diferentes modelos en el simulador

En el modo "Predicción", cada modelo del átomo muestra al electrón y los niveles de energía y transiciones de acuerdo con las ideas representativas de ese modelo en particular. De esta forma, es posible para los estudiantes obtener una interpretación visual de ideas como la absorción y emisión de fotones en un átomo, ya que en el simulador se muestran los saltos cuánticos al momento en que el átomo "absorbe" y "emite" fotones, así como los diagramas de energía que representan estas transiciones (Figura 6).

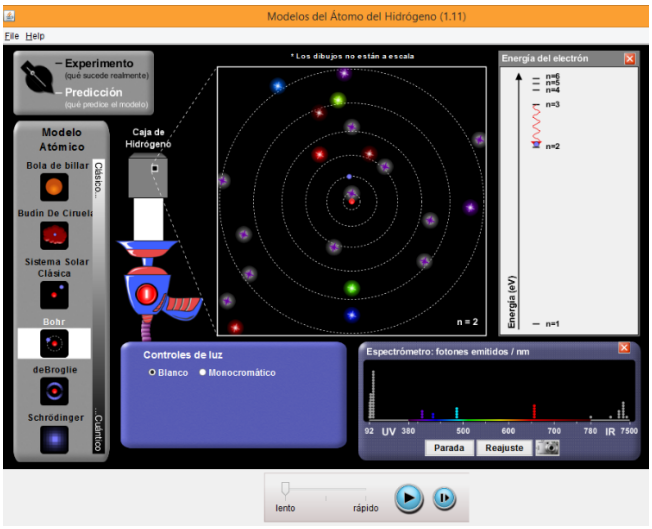


Figura 6. Simulador "Modelos del Átomo de Hidrógeno en modo "Predicción

El simulador también proporciona información sobre la longitud de onda a la cual ocurren las transiciones y los niveles de energía involucrados. Gracias a lo anterior, también es posible realizar ejercicios cuantitativos relacionados con los niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno.

Conclusiones

Estos simuladores, permiten dilucidar cuestionamientos normalmente planteados en la interacción áulica contribuyendo a optimizar el aprendizaje. Es necesario admitir que la herramienta virtual facilita las respuestas en el abordaje de situaciones problemáticas, sin embargo, el ejercicio en el manejo del recurso se transforma en una actividad lúdica que trae dispuesto un aprendizaje significativo.

El uso de estos simuladores se ha incorporado al Proyecto PAPIME 106119 "Diseño, elaboración y distribución de aplicaciones móviles (apps) para apoyar la enseñanza-aprendizaje de las asignaturas de Física y Química de la Facultad de Ingeniería". Proyecto apoyado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM. Los detalles de la aplicación móvil se presentan en este mismo Congreso en el trabajo ADA2001 "Avances en el desarrollo de una aplicación digital para apoyar la enseñanza de la química". Consideramos que emplear los dispositivos móviles en los ambientes de aprendizaje es fundamental, debido a su creciente distribución, la adaptación de los celulares en la sociedad sin distinción de edades, independiente del estatus socioeconómico o de las actividades a las que se dedique el ser humano, y la posibilidad de impactar la educación de los estudiantes sin límites de espacio, lugar o tiempo.

Por otra parte, se destaca la versatilidad de la herramienta en el uso por parte de los docentes, quienes pueden adecuar las actividades propuestas en función de las metas a alcanzar.

El uso de laboratorios virtuales en la clase de Química favorecería la indagación científica desde la interacción con el recurso y facilitaría la representación mental de conceptos abstractos haciendo visible lo invisible. Este tipo de recursos puede ayudar a los estudiantes a familiarizarse con nuevos conceptos y facilitar la consolidación del aprendizaje a partir de nuevas aplicaciones.

Referencias

Chamizo J. A. (2010). Una tipología de los modelos para la enseñanza de las ciencias. *Revista Eureka sobre la enseñanza y divulgación de las ciencias, 7*(1), 26-41. Obtenido de http://www.redalyc.org/pdf/920/92013011003.pdf

Felder R.M., Brent R. (2005). Understanding Student Differences. *Journal of Engineering Education, 94(*1), 57-72. doi:https://doi.org/10.1002/j.2168-9830.2005.tb00829.x

García D., Domínguez M.A., Stipcich M.S. (2014). El modelo TPACK como encuadre para enseñar electrostática con simulaciones. *Latin American Journal of Physics Education, 8*(1), 81-90. Obtenido de https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/33833

Kauderer M. (1999). De la química que enseñamos a la que queremos enseñar. En M. Kaufman, & L. Fumagali, Enseñar ciencias naturales. Reflexiones y propuestas didácticas (págs. 211-237). Buenos Aires: Paidós Educador.

Pozo J.I., Gómez Crespo M.Á. (1998). Aprender y enseñar ciencia. Madrid: Morata.

Vacchieri A. (2013). Las políticas TIC en los sistemas educativos de América Latina. CASO

ARGENTINA. Argentina: Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF). Obtenido de https://www.educ.ar/recursos/120274/las-politicas-tic-en-los-sistemas-educativos-de-america-latina-caso-argentina.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Desarrollo de habilidades y actitudes básicas para la investigación en alumnos de licenciatura en el Departamento de Química Analítica

Flores Ávila Carolina*, Rodríguez Salazar María Teresa de Jesús, Monroy Barreto Minerva, Zamora Martínez Olivia,

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.
*Autor para correspondencia: caroflores@quimica.unam.mx

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Investigación formativa, Investigación en pregrado, habilidades e investigación

Keywords:
Formative research, Undergraduate research, research skills

RESUMEN

Con la finalidad de proporcionar una formación integral y de calidad a los alumnos de las licenciaturas que se imparten en la Facultad de Química (FQ), UNAM, se han diseñado diversos programas con el objetivo de involucrar a los alumnos de manera temprana en actividades de investigación. Con esa idea, profesores adscritos al Departamento de Química Analítica (DQA) diseñaron un proyecto de investigación formativa para realizarse dentro del programa académico de estancias cortas de investigación (PECI) durante el intersemestre 2019-2, en el que un grupo de estudiantes trabajaron en el desarrollo y optimización de cinco proyectos de investigación: determinación de cafeína en café, plomo en cosméticos, aluminio en antitranspirantes, enrofloxacina en leche y fósforo en agua, empleando técnicas analíticas espectroscópicas y cromatográficas; con lo cual lograronperfeccionarsus capacidades de búsqueda y análisis de información científica especializada, además de mejorar su actitud crítica y capacidad creativa para la resolución de problemas.

ABSTRACT

In order to provide comprehensive and quality training to students of the degrees taught at the Faculty of Chemistry (FQ), UNAM, various programs have been designed with the aim of involving students early in activities of investigation. With this idea in mind, professors attached to the Department of Analytical Chemistry (DQA) designed a formative research project to be carried out within the academic program of short research stays (PECI) during the 2019-2 inter-semester, in which a group of students worked on the development and optimization of five research projects: determination of caffeine in coffee products, lead in cosmetics, aluminum in antiperspirants, enrofloxacin in milk and phosphorus in water, using spectroscopic and chromatographic analytical techniques; with which they managed to optimize their search capabilities and analysis of specialized scientific information, in addition to improving their critical attitude and creative ability to solve problems.

Introducción

Ya desde 1963 en foros mundiales se hablaba formalmente de la educación como instrumento de equidad y desarrollo económico y desde los años noventa, se debatíala existencia de un mercado laboral global queimpone requisitos y reglas a las que el capital humano debe adaptarse (Mundial, 2003). En este sentido, la educación universitaria es clave para proporcionar a los estudiantes los conocimientos, competencias y habilidades necesarias para que puedan incorporarse de forma exitosa a la población activa. Es claro también que el desarrollo de un país depende en gran medida de su potencial para generar ciencia, tecnología e innovación y, por lo tanto, de la capacidad de investigación de sus profesionistas. Esta cualidad es la que permite a los egresados de licenciatura resolver las diversas problemáticas que se les presentandurante su ejercicio profesional, aún sin haber cursado un posgrado, lo cual implica la apremiante necesidad de formarlos con habilidades para la investigación desde el pregrado (Ceballos-Ospino et al., 2019).

También hay que reconocer la complejidad de iniciar en licenciatura la preparación en investigación básica o disciplinarpor varias razones, entre las que pueden mencionarse: dificultad de empatar los objetivos de la investigación con los de la enseñanza, los tiempos necesarios para obtener resultados, la rigurosidad de su ejecución, dificultad operativa, demanda de recursos financieros, administrativos, académicos,legales, etc., además de que puede resultar discutible la idoneidad de considerarla (Parra, 2009). Es por ello necesario buscar opciones que posibiliten el desarrollo de algunas de estas capacidades adaptándolas a las condicionesque impone la estructura de una carrera universitaria.

Es en este escenario donde la investigación formativa se puede convertir en una opción estratégicaconsiderando que se enfoca en los procesos de formación y no en el de generar conocimientos nuevos. Se trata de conservar la estructura metodológica y ordenada de la investigación, pero teniendo como meta servir como instrumento de enseñanza-aprendizaje. Para lograrlo es necesaria su conexión tanto con elmarco curricular de la carreracomo con los fines institucionales y, a la vez, sustentarse en el trabajo científico; tener una visión integradora del conocimiento, pero basada en objetivos didácticos (Parra, 2009).

Un esquema de este tipo requiere que el profesor asuma un papel de guíao facilitador y que el estudiante se convierta en protagonista de su aprendizaje, es decir, autogestor del proceso (Hurtado et al., 2015). De esta manera, los estudiantes que no cursen un posgrado contarán también con una preparación suficiente que les permita desarrollarse exitosamente en el ámbito profesional, además de contribuir a identificar y reafirmar la vocación investigativa de los que aspiran a ingresar a un posgrado (Guerrero, 2007)

Antecedentes

El número de estudiantes que ingresa y la carga curricular en las licenciaturas que se imparten en la FQ, UNAM, dificulta establecer esquemasde investigación básica, sin embargo, se pueden aprovechar programas semilleros y de estancias cortas para realizar proyectos en los que se desarrolle investigación formativa. Con esa idea, un grupo de docentes con experiencia en investigación, adscritas al DQA, diseñaron un esquema de trabajo intersemestral para queestudiantes interesados en cualquiera de lasdiferentes materias que se imparten en el departamento tuvieran la oportunidad de desarrollar habilidades y aptitudes básicas en la investigación a través del programa PECI.

Justificación

Considerando la misión que el DQA de la FQ tiene respecto a la formación de profesionales con amplios conocimientos analíticos teóricos y prácticos; se propuso llevar a cabo una investigación bibliográfica específica para elaboración de material aplicado a docencia experimental del DQA. Lo anterior, desde el interés de aplicación e investigación formativa del estudiante, con base en los conocimientos adquiridos, identificando fuentes bibliográficas científicas especializadas; desarrollando así la capacidad deanálisis crítico, gestión de la información, comunicación, toma de decisiones y uso de las tecnologías de información y comunicación (TIC).

Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo fueron los siguientes:

Fomentar en los estudiantes el interés por la investigación en el área de la Química Analítica a través de la realización de un proyecto, proporcionándoles los recursos y herramientas básicas para reforzar el aprendizaje autónomo.

Desarrollar capacidades y competencias en investigación que les permitieran integrar, aumentar y aplicar sus conocimientos y habilidades académicas adquiridas hasta ese momento, resolviendo los problemas que pudieran presentarse durante el proceso.

Valorar la importancia de la divulgación de su trabajo mediante su participación en actividades académicas de difusión tal como foros, exposiciones y congresos.

Metodología

El proyecto se realizó durante el intersemestre 2019-2 (periodo comprendido del 10 al 28 de junio y del 22 al 26 de julio de 2019) con 7 estudiantes de diferentes semestres y carreras inscritos en el programa PECI "Investigación documental formativa aplicada a la docencia experimental y/o área ambiental".

El eje central del plan de trabajo fue el desarrollo de protocolos de prácticas experimentales adaptados a las condiciones y tiempos de las diferentes materias prácticasdel DQA, pero aplicados a muestras reales con fin de vincular los conocimientos académicos como medio de solución a diferentes problemáticas de la comunidad. Derivado de ese proyecto, se planeó que se generarán diferentes productos académicos con el fin de reforzar habilidades de comunicación escrita y oral, apoyados en el manejo de herramientas TIC.

De inicio, las profesoras dieron a elegir a cada estudiante inscrito alguna temática de su interés para que desarrollarán un protocolo experimental. Una vez establecido el proyecto se les proporcionó asesoría y capacitación a través de talleres y cursos (tabla 1), de los que obtuvieron constancias con valor curricular (fig. 1).

Tabla 1. Cursos y talleres impartidos durante la estancia (elaboración propia).

CURSOS			
Nombre	**Ponentes**	**Institución**	**Fecha**
Habilidades con el uso de la base de datos y revistas científicas digitales para trabajos académicos	M. en C. Imelda Velázquez Dr. Lino Joel Reyes Trejo	UNAM	10-jun-19
Uso de SciFinder	Déborath Pellecer CSS LATAM Consultant	UNAM, Chemical Abstracts Service	12-jun-19
Taller: Sistema Globalmente Armonizado y NOM-018-STPS-2015	M.B.A. R. Erendira Abúndez Field Marketing Specialist	UNAM Merk	10-jun-19

En esta etapa se dio mayor énfasis a que los alumnos desarrollarán criterios y habilidades de investigación documental utilizando fuentes de información científica confiable y validada haciendo uso de los recursos digitales que la UNAM pone a disposición de la comunidad universitaria, proporcionándoles acceso a equipo de cómputo con conexión a la Red Inalámbrica Universitaria (RIU). También recibieron capacitación en buenas prácticas y seguridad en el laboratorio, actualizándose en el sistema globalmente armonizado de manejo de reactivos; todo esto encaminado a lograr que las etapas posteriores del desarrollo del proyecto las pudieran llevar a cabo de la forma más autónoma posible.

Con estos antecedentes, cada alumno efectuó una búsqueda bibliográfica preliminar para decidir cuáles eran las opciones de analitos, matrices y técnicas analíticas viables de su interés. Contando con esa información se organizaron dinámicas de grupo en las que todos los participantes dieron su opinión sobre cuáles serían las opciones más adecuadas, ventajas y desventajas para realizar su proyecto y si pudiesen ser adaptados a las condiciones e infraestructura con la que se cuenta en el departamento.



Figura 1. Ejemplo de constancia de curso de capacitación obtenida por los estudiantes (elaboración propia).

Con las decisiones tomadas, se comenzó la segunda etapa del proyecto en la que de forma autónoma cada alumno hizo una búsqueda más extensa y específica sobre su tema a desarrollar. Haciendo un trabajo de gestión de información y análisis, cada uno elaboró una propuesta de metodología experimental para el analito y matriz de su elección, que posteriormente pusieron a consideración de las profesoras. Al final, por disposición de tiempos de equipo y dado el interés de los estudiantes de enfocarse a técnicas instrumentales, se decidió trabajar solo dosproyectos de forma experimental y tresdejarlos planteados solo de forma teóricas, todo esto acordado en dinámicas de grupo.

Ya reestructuradas y aprobadas las propuestas, los alumnos responsables de los proyectos que se harían de forma experimentalcomenzarona probarlasde forma práctica, con la asesoría y supervisión de las profesoras. En esta etapa fue necesario que recibieran una capacitación en el manejo de los equipos de la técnica analítica que eligieron ya que en general tenían poca o

ninguna experiencia en su manejo. Después de varias pruebas y de ajustes experimentales necesarios, procedieron a redactar la versión final de su proyecto. Los encargados de los tres proyectos teóricos se concentraron en realizar un informe detallado de todo el marco conceptual, desarrollo experimental y algunas actividades didácticas complementarias sugerida para su propuesta. Como última etapa, las profesoras invitaron a los estudiantes a diseñar y elaborardiferentes productos académicos y participar en seminarios y exposiciones con la finalidad de compartir su experiencia y despertar su interés en la divulgación.

Resultados y discusión

Durante la estancia, los estudiantes obtuvieron como principal producto académico el desarrollo y optimización de cinco proyectosen total, en los que se planteó la determinación de los siguientes analitos: cafeína en café, plomo en cosméticos en polvo (sombra de ojos), aluminio en antitranspirantes, enrofloxacina en leche y fósforo en agua. Únicamente fue posible llegar hasta las pruebas experimentalesen las propuestas de cafeína y enrofloxacina. Los protocolos completos se pueden solicitar a los correos mtjrs@quimica.unam.mx y monroypim@gmail.com.

a) Determinación de cafeína en café por métodos espectroscópicos moleculares. En este trabajo los estudiantes tuvieron oportunidad de aprender las diferentes aplicaciones de la espectrofotometría infrarroja que, através de los adelantos en sistemas de muestreo y desarrollo de software, hizo posibledistinguir con éxito la presencia de cafeína en diferentes tipos de café de forma casi inmediata, aplicando previamente los métodos de tratamiento de muestra adecuados (figura 2).

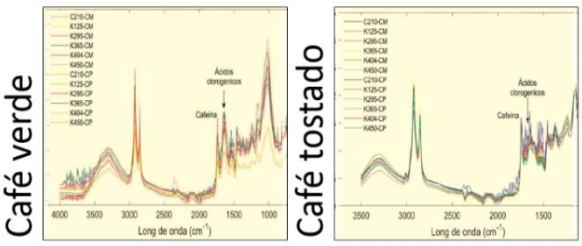


Figura 2. Espectros obtenidos en las pruebas experimentales de la determinación de cafeína en café por IR (elaboración propia).

b) Determinación de plomo en cosméticos en polvo (sombra de ojos) por espectroscopia de absorción atómica. Además del interés por documentarse y saber los principios de una técnica para ellos novedosa, este trabajo fue muy motivador entre los estudiantes porque relaciona el uso de productos cosméticos (que pertenecen auno de los sectores de mayor crecimiento anual en economía) con la presencia de metales pesados de reconocida toxicidad, dándose cuenta de que, a pesar de ser un tema muy documentado y difundido, no deja de tener vigenciae impacto como un problema de salud (figura 3).

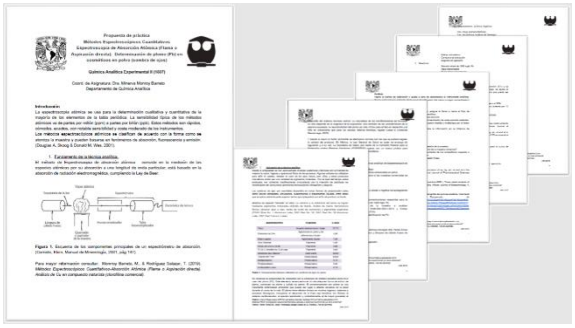


Figura 3. Protocolo de la determinación de plomo en cosméticos en polvo (sombra de ojos) por espectroscopia de absorción atómica (elaboración propia).

c) Cuantificación de aluminio en antitranspirantes. Este trabajo resultó muy ilustrativo y provechoso en la discusión de grupo porque demuestra la vigencia de la espectrofotometría UV-Vis, combinada con química de equilibrios de complejación, como técnica instrumental capaz de dar soluciones analíticas a problemas actuales, a pesar de que en los últimos años se ha visto desplazada ante el surgimiento de equipos cada vez más sofisticados y específicos, aunque muchas veces, dependiendo la aplicación, con un nivel de exigencia innecesario (fig. 4).

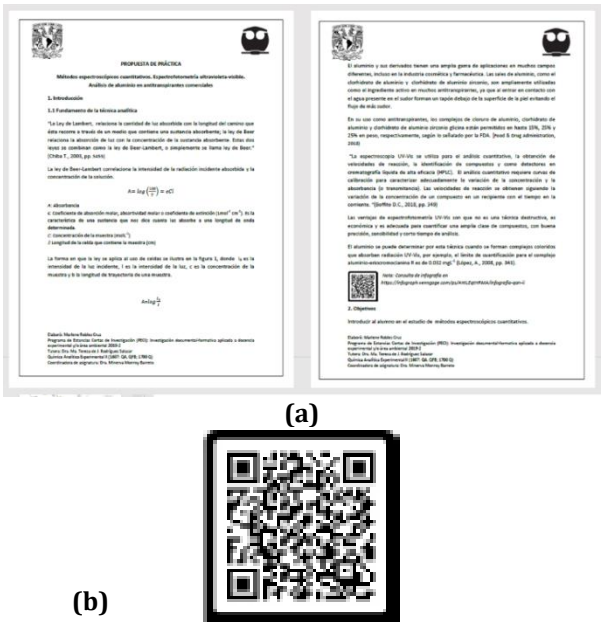


Figura 4. (a) Páginas del protocolo de la determinación de Al por UV-VIS en donde se observa el uso de códigos Q.R por parte de los estudiantes y (b) acercamiento al Código QR que enlaza a la infografía del trabajo (elaboración propia).

d) Determinación de enrofloxacina en leche. En este proyecto los estudiantes se enfrentaron a un problema de mayor complejidad, en el que debieron considerar varios aspectos: efecto de la matriz, características y propiedades del principio activo y su concentración, lo que derivó en la necesidad de una propuesta más elaborada. Se debe mencionar que además del reto analítico, el tema de discusión al que dio pie fue también muy enriquecedor ya que permitió reflexionar sobre el impactoen la salud pública del uso extendido de antibióticos en animales destinados a la producción de alimentos de consumo humano y la importancia de evaluar su concentración como medida de control.

En esta propuesta se contemplaron cuatro etapas importantes dentro del procedimiento analítico: Caracterización del principio activo (técnicas de espectrofotometría molecular), tratamiento de muestra (técnicas de precipitación), extracción (técnicas de extracción en fase sólida) y cuantificación (técnicas de UV y HPLC) (figura 5).

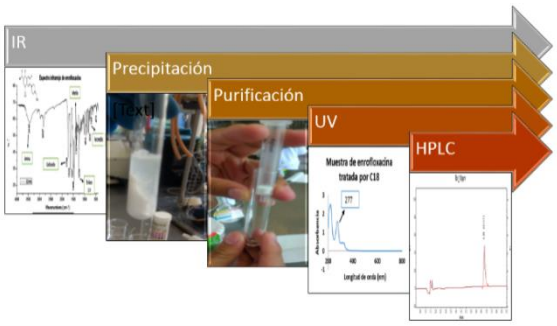


Figura 5. Ejemplo de los pasos experimentales para la determinación de enrofloxacina en leche en la que se combinaron técnicas de espectroscopia UV-Vis, IR y HPLC (elaboración propia).

e) Adaptación de la determinación de fósforo en agua residual. Con este proyecto se confirmó la importancia de las aplicaciones de la técnica instrumental de espectroscopia UV-VIS en la resolución de temas ambientales en dónde el análisis de agua ocupa una posición central por tratarse del líquido vital del que dependemos todos los seres vivos. Es por eso que resulta necesario que los estudiantes se familiaricen con toda la normatividad que regula su manejo y control, en dónde todavía las técnicas de espectrofotometría molecular son aplicables y suficientes para evaluar el cumplimiento de algunas especificaciones de carácter obligatorio en la calidad del preciado líquido, lo cual puede aprovecharse para diseñar aplicaciones reales ajustadas a recurso y condiciones de los laboratorios de docencia (figura 6).

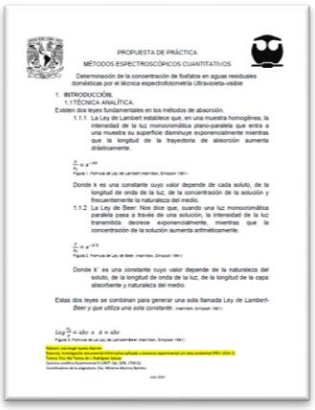
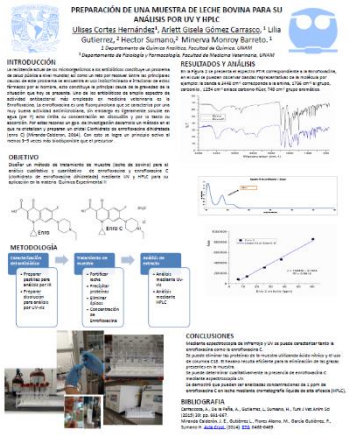

PROPUESTA DE PRÁCTICA
MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS CUANTITATIVOS

Figura 6. Ejemplo de página principal del protocolo de la determinación de fósforo en agua (elaboración propia).

Finalmente, derivados de ese trabajo de investigación y aplicación, los estudiantes participaron en diferentes dinámicas para la elaboración y presentación de materiales didácticos tal como: infografías, presentaciones para participar en el Seminario Estudiantil de docenciaycarteles para laXXII Exposición de orientación Vocacional al Encuentro del Mañana y en la Muestra Científicas de Estancias Cortas en el Foro de Casita de las Ciencias en UNIVERSUM. (figura 7 y 8).

a)


PREPARACIÓN DE UNA MUESTRA DE LECHE BOVINA PARA SU ANÁLISIS POR UV Y HPLC

(b)



Figura 7. Ejemplos de Infografías de (a) proyecto experimental de la determinación de enrofloxacina en leche y (b) determinación de Pb en cosméticos en polvo (sombra de ojos).

(a)



(b)

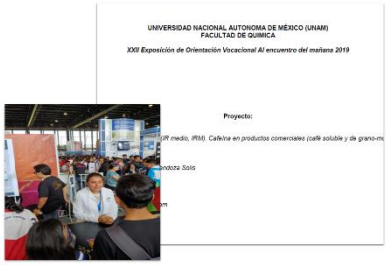


Figura 8. Ejemplos de la difusión y divulgación de los trabajos realizados en (a) Seminario Estudiantil de Docencia y (b) en la XXII Exposición de orientación Vocacional al Encuentro del Mañana (fotos propias).

Dado que la misión de la universidad es garantizar el desarrollo de las competencias profesionales de los estudiantes, queda establecida la obligación de vincular los procesos de formación con las necesidades del mercado laboral. En este sentido, fue posible observar que la realización de un proyecto es una manera integral para lograr el perfeccionamiento de diferentes actitudes, habilidades y capacidades deseables en la formación para la investigación, mediante la cual los egresados serán capaces de solucionar las diferentes problemáticas que se les presenten durante su ejercicio profesional. En este caso, se observó que el avance, a través de todas las etapas del proceso, exigió de los estudiantescomprensión y aplicación del pensamiento holístico para resolver con éxito todos los retos encontrados durante la ejecución de su trabajo.

Mediante la capacitacióninicial recibida o gestionada por los profesores a cargo, los estudiantes realizaron búsquedas autónomas de información científica en medios especializados a través de la cual cada uno mejoró aspectos fundamentales de competencias de tipo organizacional, tecnológicas e intelectuales tal como: estructura mental más ordenada, manejo de base de datos, uso de gestores de bibliografía, rastreodocumental, clasificación, análisis e interpretación de la información.

Otro aspecto fundamental en la formación para la investigación es el perfeccionamiento en las capacidades de comunicación oral y escrita, mismas que se reforzaron a través de la participación en las dinámicas de discusión, en la que además tuvieron que tomar decisiones después de escuchar y analizar opciones o posibles rutas. La comunicación escrita fue pieza clave en la realización de sus informes y diseño de sus protocolos experimentales. Finalmente, su participación en exposiciones y foros reforzó esta competencia interpersonal.

Y ciertamentela formación en investigación se relaciona con el apego metodológico riguroso de los procesospor lo que, en este proyecto, la parte neurálgica se concretó con la presentación final de los protocolos experimentales, de las diferentes propuestas, en las que su diseño exigió de los participantes una profunda reflexión sobre la estructura lógica a la que deben traducirse para que funcione como guía práctica en un laboratorio docente.

Sumado a eso, con los proyectos que fue posible trabajar en laboratorio, la práctica experimentalles brindó la oportunidad de aprender técnicas analíticas nuevas.Aprendieron la importancia del orden, la lógica y el rigor del método científico, allevar un registro fiel de sus datos y observaciones.Con sus resultados experimentales realizaron un análisis e interpretación de datos e información, lo que al final propicióelperfeccionamiento de su pensamiento crítico, capacidad de observación, descripción y comparación.Mediante discusión de grupo, consiguieron compartir experiencias, puntos de vista, analizar las ventajas o desventajas de cada técnica ysu pertinencia.

Por último, los participantes de este proyecto lograron el aprendizaje, perfeccionamiento, complementación y apropiaciónen el uso de diferentes herramientas TIC, con las que fue posiblerealizar los productos académicos que permitieron, de forma creativa, proyectar su trabajo y difundirlo en diferentes eventos y foros.

Conclusiones

Durante la estancia de Investigación 2019-2 participaron siete estudiantes efectuando investigación documental científica basados en los cursos y asesoría recibida (“Habilidades con el uso de la base de datos”, “Uso de SciFinder”, “Sistemas Globalmente Armonizado y NOM-018-STPS-2015”), el perfil de carrera, así como con los conocimientos adquiridos, evidenciando su interés al elegir y desarrollar cada uno de los temas. En total, se lograron optimizaron los siguientes cinco proyectos experimentales para el laboratorio de Química Analítica: determinación de cafeína en café, plomo en cosméticos en polvo (sombra de ojos), aluminio en antitranspirantes, enrofloxacina en leche y fósforo en agua, empleando técnicas analíticas espectroscópicas de absorción atómica, UV-VIS e IR-FT y cromatografía de líquidos de alta resolución.

La aplicación del desarrollo en investigación formativa, en conjunto con los conocimientos adquiridos en su

formación y durante la estancia PECI, permitió la generación de los siguientes productos académicos considerando los temas elegidos y mencionados en el inciso anterior: 6 Informes Individuales, 5 protocolos experimentales y 5 infografías.

La difusión y divulgación de los alcances académicos se realizó a través de los siguientes foros: Seminario Estudiantil de Docencia e Investigación (julio 2019) en Instalaciones de la Facultad de Química UNAM, XXII Exposición de Orientación Vocacional al Encuentro del Mañana 2019 (octubre 2019) en instalaciones del Centro de Exposiciones UNAM y en la Muestra Científicas de Estancias Cortas en el Foro de Casita de las Ciencias en UNIVERSUM (septiembre 2019).

Al desarrollar estos proyectos, los estudiantes demostraron su habilidad para la búsqueda de información científica en bases de datos especializadas, así como para su análisis y evaluación. Adicionalmente, los alumnos que realizaron los proyectos prácticos aprendieron el manejo de equipos de laboratorio y efectuaron el análisis e interpretación de resultados experimentales como criterio de ajuste para sus protocolos.

Agradecimientos

Estudiantes participantes en el proyecto: Diana Reyes Ayala, Emma F. Méndez Santiago, Marlene Robles Cruz, Luis A. Juárez Alarcón, Arlett G. Gómez Carrasco, Ulises Cortes Hernández y Esperanza E. Mendoza Solís.

M.B.A. R. Eréndira Abúndez.

Dr. José de Jesús García V. Jefe del Departamento de Química Analítica.

Referencias

Ceballos-Ospino G. A., Rodríguez-de Ávila U. E., Pérez-Anaya O. (2019). La formación de investigadores en el pregrado. *Duazary,16*(1), 11-13. Recuperado septiembre 29 del 2020, de https://doi.org/10.21676/2389783X.2546

Guerrero U. M. (2007). Formación de habilidades para la investigación desde el pregrado. vol.10, n.2, pp.190-192. Colombia. Recuperado septiembre 29 del 2020, de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-91552007000200018&lng=en&tlng=es

Hurtado J., Vilá R., Berlanga V. (2015). La investigación formativa como metodología de aprendizaje en la mejora de competencias transversales. *ScienceDirect.Procedia-Social and Behavioral Sciences, 196,* 177–182. https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.07.037

Martínez D., Márquez D. (2015). Las habilidades investigativas como eje transversal de la formación para la investigación. *Tendencias pedagógicas, 24,* 347-360. Recuperado septiembre 29 del 2020, de https://revistas.uam.es/tendenciaspedagogicas/article/view/2110

Miyahira J. (2009). La investigación formativa y la formación para la investigación en el pregradoRevista Médica Herediana. 119–122. Recuperado septiembre 29 del 2020, de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1018-130X2009000300001&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Mundial B. (2003). Construir Sociedades de Conocimiento: Nuevos Desafíos para la Educación Terciaria. Recuperado septiembre 29 del 2020, de www.worldbank.org

Parra C. (2009). Apuntes sobre la investigación formativa. Educación y educadores, 7, pp. 57-77. Recuperado octubre 3 del 2020 de https://educacionyeducadores.unisabana.edu.co/index.php/eye/article/view/549

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio del impacto de la asignatura de Química Ambiental de la carrera de Química de la Facultad de Química hacia la formación de actitudes proambientales

Gavilán García Irma Cruz*, Ortiz García Edgar

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

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Conciencia ambiental, preocupación ambiental, eje ambiental

Keywords:
Environmental awareness, environmental concern, environmental axis

RESUMEN

Actualmente el Plan Curricular de la licenciatura en Química de la Facultad de Química de la UNAM, afirma lograr que los egresados incorporen la dimensión ambiental a lo largo de su trayectoria curricular, lo cual permite completar el proceso formativo de valores hacia el respeto del ambiente y la conciencia hacia el desarrollo sostenible. A casi 10 años de impartir la asignatura de Química Ambiental, no se ha realizado un seguimiento para conocer si realmente la oferta académica aporta a la formación de valores proambientales de los egresados. El objetivo del trabajo es analizar el impacto de la asignatura de Química Ambiental hacia la formación de actitudes proambientales, mediante la técnica de recolección de datos a través de una encuesta. Se reportan resultados del cuestionario aplicado al final del semestre del periodo 2009-2019, de tal manera que presente un comparativo.

ABSTRACT

Currently the Curriculum Plan of the degree in Chemistry of the Faculty of Chemistry of the UNAM, claims to achieve that graduates incorporate the environmental dimension throughout their training, which allows completing the formative process of values towards respect for the environment and awareness towards sustainable development. Almost 10 years after teaching the subject of Environmental Chemistry, there has been no follow-up to know if the academic offer really contributes to the formation of pro-environmental values of graduates. The objective of the study is to analyze the impact of the Environmental Chemistry subject towards the formation of pro-environmental attitudes, by means of the data collection technique with a survey. The results of the questionnaire applied at the end of the semester of the 2009-2019 period will be analyzed, so that a comparative is presented.

Introducción

Desde mediados del siglo pasado, a nivel mundial se le ha apostado a la Educación Ambiental (EA) para promover conductas, aptitudes y habilidades en las personas para el cuidado y preservación del medio ambiente.

Así mismo es bien sabido, que el currículo de las instituciones educativas van acorde a las exigencias que emanan del contexto social, estos marcan la pauta para identificar las problemáticas y necesidades que se atenderán a través de la educación oficial.

La UNESCO (1977), en la magna Conferencia Intergubernamental sobre EA, planteó que el objetivo de la educación ambiental es comprender la relación entre los factores físicos, biológicos y socioeconómicos del ambiente, así como su evolución y modificación en el tiempo.

En la agenda 21 se destaca la vinculación entre ambiente y desarrollo y la importancia crítica de una EA escolar y extraescolar, transversal e interdisciplinaria que abarque todos los ámbitos -económicos, ambientales, sociales, de desarrollo humano- para el desarrollo sostenible (Macedo y Salgado, 2007).

La Educación Ambiental no es pues tan sólo la incorporación de una nueva materia en la estructura curricular. No se trata de insertar transversalmente un objeto de estudio en el sistema formal de educación; ni sólo actualizar los planes de estudio, la meta es una educación que forme para comprender un mundo en transformación y para que las nuevas generaciones puedan incorporarse de manera consciente y activa en la construcción de un futuro sustentable (Left, 2005).

En México la elaboración de propuestas encaminadas al campo de la EA comienza con lo descrito en el documento "Elementos estratégicos para el desarrollo de la educación ambiental en México". González Gaudiano et al. (1995), mismo que se encuentra dentro del documento "Hacia una Estrategia y Plan de Acción de Educación Ambiental", en el que se propone una serie de objetivos a seguir para fortalecer el campo de la EA en México:

"Se ha de promover en las instituciones de educación superior y técnica la apertura de opciones profesionales y especialidades ambientales, así como la incorporación de la dimensión ambiental en las carreras tradicionales". (p. 90).

En este mismo documento se dice que desde una perspectiva formal, la formación de profesionales calificados para intervenir en la prevención, restauración, mitigación y solución de problemas ambientales específicos es una tarea que básicamente corresponde a las Instituciones de Educación Superior (IES), por lo que las nuevas carreras y posgrados ambientales orientados a atender dichos problemas, desempeñan un papel relevante.

La introducción de la dimensión ambiental en el nivel de educación superior obliga a replantear el papel de la universidad en la sociedad, y en el marco del orden mundial contemporáneo, en el cual se configura la realidad latinoamericana.

Actualmente, en México, el contexto de la EA se encuentra todavía sin consolidar, como país con una gran diversidad natural, el funcionamiento de planes o programas de Educación Ambiental se hace urgente para evitar pérdidas del patrimonio de sus ecosistemas y especie.

En el año 2000 en la Facultad de Química de la UNAM, se llevó a cabo la evaluación general del plan de estudios de la Licenciatura en Química por los Comités Interinstitucionales de Evaluación de Educación Superior (CIEES), los cuales emitieron un informe con algunos cambios sugeridos. Posteriormente, una vez realizados los cambios, finalmente fue emitido el dictamen de "Programa de Calidad".

Una de las fortalezas fue contar con profesores de alto nivel académico e infraestructura material destacada. Sin embargo, aún con un alto nivel, el programa de la licenciatura en Química tenía como inconveniente el no incorporar el Eje Ambiental a lo largo del plan de estudios, teniendo claro que al integrar la educación ambiental a lo largo del curriculum se lograría una formación integral (Flores et al., 2007).

Como resultado de dichos señalamientos surgió la propuesta de ofrecerasignaturas optativas disciplinarias a partir del séptimo semestre de la carrera, dentro del ciclo terminal y de pre-especialización, las cuales constituyen la última etapa de formación del estudiante (Coordinación de la Carrera de Química, 2004).

Desde 2009 es precisamente la asignatura Química Ambiental una de las que se ofrece en este conjunto.

Lamentablemente, hoy en día, no todos los egresados de la licenciatura en Química tuvieron la oportunidad de haber tomado el curso de Química Ambiental, y lo más preocupante es que, no hay garantía de que se incorpore la dimensión ambiental a lo largo de las asignaturas obligatorias que considera el plan de estudios vigente (Facultad de Química, 2019).

El objetivo de esta propuesta de investigación es analizar el impacto de la asignatura de Química Ambiental de la carrera de Química de la Facultad de Química hacia la formación de actitudes proambientales de sus egresados, lo cual asegura el desarrollo integral en su formación profesional.

Metodología

La investigación tiene un enfoque mixto de tipo exploratorio con un diseño no experimental en el cual se utilizó como instrumento de recolección de datos un cuestionario con una escala tipo Likert. Se aplicó estadísticas descriptivas como frecuencias y porcentajes para el análisis de los datos.

Población, muestra y muestreo

Población objetivo: Egresados de la carrera de Química de la Facultad de Química de la UNAM.

Muestra: Egresados de la carrera de Química (31 participantes), que cursaron la asignatura en los semestres entre 2009 y 2019.

Muestreo: Se realizó un muestreo no probabilístico por conveniencia por la accesibilidad y proximidad de los participantes para el investigador.

En esta investigación se aplicaron encuestas a individuos con características similares en el mismo plantel, solo de diferente generación, de tal manera que los resultados proporcionan la visión de un grupo similar.

Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Para este trabajo se utilizó un cuestionario para medir el "Impacto de la asignatura de Química Ambiental en el curriculum de la carrera de Química", con una escala tipo Likert de elaboración propia (Tabla 1) y estructurada de la siguiente forma:

- Tipo de preguntas: cerradas / abiertas

- Número de ítems: 20 / 3

- Aspectos por medir:

Dimensión cognitiva (ítems 7 de preguntas cerradas).

Dimensión afectiva (ítems 4 de preguntas cerradas).

Dimensión conativa (ítems 4 de preguntas cerradas).

Dimensión activa (ítems 5 de preguntas cerradas).

Tabla 1. Escala de medición de Likert.

Totalmente de acuerdo	De acuerdo	Ni de acuerdo ni en desacuerdo	En desacuerdo	Totalmente en desacuerdo
5	4	3	2	1

Validez y Confiabilidad

Para la validación se utilizó el coeficiente alfa de Cronbach como un indicador para cuantificar la confiabilidad interna del instrumento de medición. Por otro lado, la relación lineal entre los elementos muestrales (ítems), se determinó por medio del coeficiente de Correlación de Pearson, con una significancia del 0.95 ($\alpha = 5\%$).
Este análisis estadístico se realizó para cada una de las dimensiones estudiadas (cognitiva, afectiva, conativa y activa). Aunado a esto se realizaron pruebas de media (μ) y desviación estándar (σ) poblacional a cada elemento muestral.

Resultados y discusión

Para la validación se realizó un ejercicio piloto de 20 estudiantes del curso de Protección Ambiental III de la carrera Ingeniería Química, con los datos obtenidos se calculó el alfa de Cronbach, la cual correspondió a un $\alpha=0.812$, este valor muestra una fuerte relación entre las preguntas.

Técnicas para el procesamiento de la información

Para el análisis de los datos se utilizó el software SPSS versión 23, se aplicaron la prueba estadística y el coeficiente de correlación "r" de Pearson, con una significancia del 0.95 ($\alpha = 5\%$), que nos permitió establecer el grado de correlación lineal que existe entre las preguntas de cada una de las dimensiones evaluadas.

Encontrando que no existe asociación lineal estadísticamente significativa, moderada y directamente proporcional en los elementos muestrales para cada una de las dimensiones evaluadas (cognitiva, afectiva, conativa y activa).

Es importante señalar que, por motivos de espacio no es posible presentar las tablas de resultados obtenidas del análisis estadístico para cada una de las domensiones evaluadas, por lo quese presentan los resultados de una sola de las dimensiones:

-<u>Dimensión cognitiva</u>

Para determinar la correlación de variables se plantearon las siguientes hipótesis:

H0: No existe una asociación lineal entre las respuestas de la dimensión cognitiva.

H1: Existe una asociación lineal entre las respuestas de la dimensión cognitiva.

Tabla 2. Correlación de Pearson (Dimensión cognitiva).

		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
P1	Correlación de Pearson	1	0.345	-0.044	-0.065	0.085	0.394	0.000
	Significancia Bilateral		0.136	0.854	0.787	0.722	0.086	1.000
	μ = 4.50 s: 0.06							
P2	Correlación de Pearson	0.345	1	0.014	0.125	0.492*	0.508*	0.359
	Significancia Bilateral	0.136		0.953	0.600	0.027	0.022	0.121
	μ = 4.40 s: 0.75							
P3	Correlación de Pearson	-0.044	0.014	1	0.044	0.120	0.266	0.602**
	Significancia Bilateral	0.854	0.953		0.855	0.614	0.256	0.005
	μ = 4.35 s: 0.98							
P4	Correlación de Pearson	-0.065	0.125	0.044	1	0.100	0.250	-0.161
	Significancia Bilateral	0.787	0.600	0.855		0.675	0.289	0.497
	μ = 4.35 s: 0.67							
P5	Correlación de Pearson	0.085	0.492*	0.120	0.100	1	0.141	0.318
	Significancia Bilateral	0.722	0.027	0.614	0.675		0.554	0.172
	μ = 3.10 s: 1.02							
P6	Correlación de Pearson	0.394	0.508*	0.266	0.250	0.141	1	0.295
	Significancia Bilateral	0.086	0.022	0.256	0.289	0.554		0.207
	μ = 4.75 s: 0.55							
P7	Correlación de Pearson	0.000	0.359	0.602**	-0.161	0.318	.295	1
	Significancia Bilateral	1.000	0.121	0.005	0.497	0.172	.207	
	μ = 4.00 s: 0.97							

N = 20
*. La correlación es significante a un nivel de 0.05 bilateral
**. La correlación es significante a un nivel de 0.01 bilateral

La Tabla 2 muestra que la media (μ) y desviación estándar (s) de respuestas en los 7 elementos muestrales varía entre μ =3.10–4.75 y s = 0.55–1.02, encontrando que existe asociación lineal estadísticamente significativa, moderada y directamente proporcional solamente en los elementos muestrales P2-P5 (rP = 0.492, p < 0.05), P2-P6 (rP = 0.508, p < 0.05) y P3-P7 (rP = 0.602, p < 0.01). Representando un 14.28% de las posibles combinaciones. Por lo tanto, la hipótesis nula (H0) es rechazada.

Aplicación del cuestionario

Tomando el papel de docente de la asignatura de Química Ambiental desde que se abrió como oferta para los estudiantes de la carrera de Química, se tuvo un acercamiento con la Coordinación de la carrera para solicitar el acceso a la base de datos de los registros de los estudiantes del periodo de 2009 a 2019.

La base de datos estaba constituida de 207 estudiantes en total que cursaron la asignatura, para efectos de nuestra investigación se tomaron 5 estudiantes al azar por año, para posteriormente iniciar el contacto con cada uno de ellos (Tabla 6).

Tabla 3. Estudiantes matriculados en el curso de Química Ambiental.

	Total	Contactos vía correo	Correos inválidos	Correos válidos
Estudiantes y egresados	207	100	23	77

Se enviaron correos a las direcciones electrónicas, donde se solicitaba, tanto a exalumnos y alumnos que recién finalizaron el curso, el apoyo para responder el cuestionario, de los 77 correos enviados sólo 50 estudiante respondieron aceptando a recibir el cuestionario y de esos solo 31 de éstos enviaron la respuesta al cuestionario.

Para el análisis de las preguntas cerradas, se graficó el porcentaje de respuestas a cada una de las cuatro dimensiones evaluadas, tomando en cuenta la Escala de tipo Likert del instrumento utilizado.

A continuación, se presentan los resultados encontrados:

Sobre el perfil de los participantes en el estudio, en la Tabla 4 se puede observar que realmente hubo un balance de género, así mismo vemos que las edades corresponden al nivel universitario.

Tabla 4. Participantes del estudio.

	Total	Genero masculino	Genero femenino	Edad
Estudiantes y egresados	31	19	12	21-32 años

✓ Dimensión cognitiva

En lo que corresponde a la evaluación de la dimensión cognitiva, la cual engloba la información y conocimientos del tema ambiental en el nivel universitario, se puede observar en la figura 1, que el 78 % de los perticipantes comprenden los conceptos y la aplicación de éstos para dar respuesta correcta a las preguntas sobre normatividad en materia ambiental, biodiversidad, sustentabilidad y cambio climático. Así mismo, se muestra que un 14 % tienen una postura indiferente.

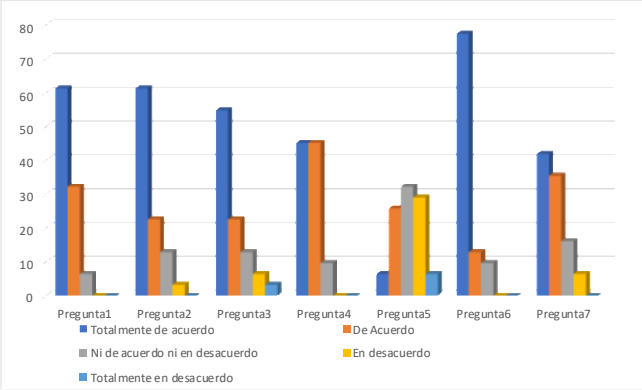


Figura 1. Dimensión cognitiva.

✓ Dimensión afectiva

La evaluación de la dimensión afectiva, la cual incluye ítems sobre sentimientos de preocupación asociados a la problemática ambiental, tanto global como en el propio entorno, podemos observar en la figura 2 que el 90% de los participantes coincide en que en un país con la biodiversidad del nuestro es necesario su protección. Así mismo, se muestra que un 5% tienen una postura en desacuerdo.

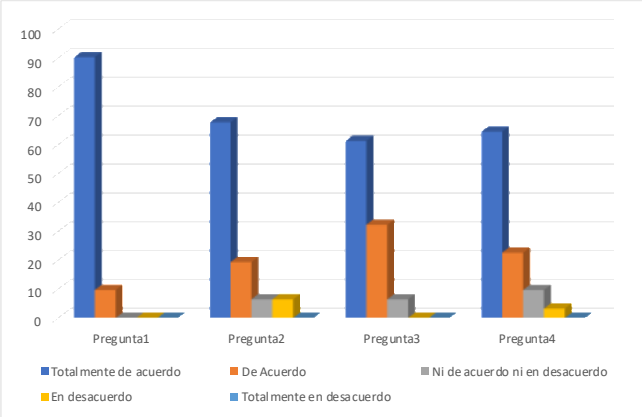


Figura 2. Dimensión afectiva.

✓ Dimensión conativa

La dimensión conativa, aplicada al presente estudio explora la disposición de cada participante a actuar con criterios ecológicos y a aceptar los posibles costos personales de cara a la mejora del ambiente y su propia conciencia ambiental, de acuerdo con la figura 3 el 81% de los participantes manifiestan alto sentimiento de responsabilidad ambiental individual.

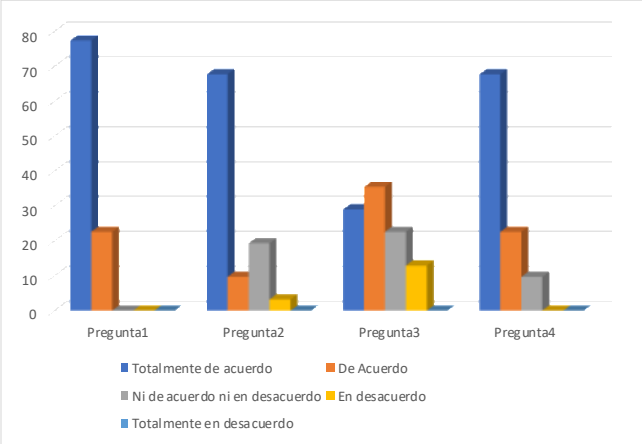


Figura 3. Dimensión conativa.

✓ Dimensión activa

En lo que corresponde a la evaluación de la dimensión activa, se enfoca en medir el carácter proambientaldediferentes acciones en el ámbito universitario, tanto en la faceta individual, es decir, comportamientos ambientales de mayor o menor esfuerzo, como uso de transporte sostenible, consumo responsable de papel, reciclado de residuos, etc., así como en lo colectivo, es decir, la participación en actividades ambientales.

En la figura 4 podemos observar que el 90% de los participantes del estudio manifiestan una gran intención de comportamiento ecológico proactivo.

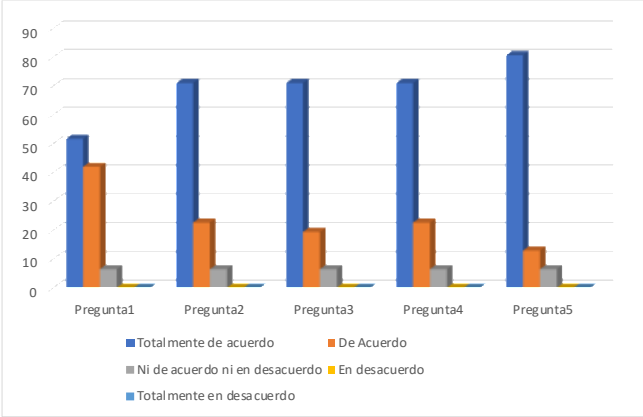


Figura 4. Dimensión activa.

Como parte del cuestionario que se diseñó, se consideraron tres preguntas abiertas, es decir que no ofrecen opciones de respuestas, con el objetivo de dar la libertad al encuestado de responder de manera independiente.

Para el análisis de las preguntas abiertas, se tomó como referencia la frecuencia de aparición de palabras clave en la redacción de la opinión de los encuestados, de tal manera que se pudiera observar las tendencias.

A continuación, se presentan las gráficas en porcentaje de cada pregunta de los 31 participantes en el estudio:

Pregunta 1. A su juicio ¿Cómo considera que se aplica la Legislación Ambiental Mexicana?

Después de analizar las respuestas de los participantes, se pudieron identificar tres orientaciones en las que coinciden la mayoría de los comentarios emitidos, siendo en el sentido que la Normatividad Ambiental Mexicana no se aplica principalmente por:

a) Falta de conocimiento de la aplicación correcta de la normatividad
b) Falta de capacidad de vigilancia de la autoridad ambiental
c) Corrupción o irregularidades en la aplicación de la normatividad

Se observó que el 80% de los participantes del estudio manifestaron que la autoridad no tiene la capacidad para vigilar el cumplimiento de la normatividad en todos los aspectos ambientales, aire, agua, suelo, ecosistemas, residuos, etc. Así mismo, un 10% argumenta falta de conocimiento y otro porcentaje similar opina que hay corrupción.

Pregunta 2. A su juicio ¿Su formación en la Facultad de Química le prepara para resolver problemas ambientales?

Después de analizar las respuestas de los participantes, se pudieron identificar tres orientaciones en las que coinciden la mayoría de los comentarios emitidos, siendo la preparación en materia ambiental que ofrece la carrera de Química:

a) Mi perfil permite que participe para resolver problemas ambientales

b) Tengo los conocimientos para evaluar impactos al ambiente

c) Me falta profundizar conocimientos

Se observó que el 61% de los participantes del estudio manifestaron que tienen los conocimientos para evaluar impactos al ambiente y un 28% de ellos opinan que su perfil les permite participar en proyectos ambientales. Así mismo, se observa que un 11% argumenta que le falta profundizar conocimientos específicos en la materia.

Pregunta 3. A su juicio ¿De alguna manera el curso de Química Ambiental influirá en su vida cotidiana?

Después de analizar las respuestas de los participantes, se pudieron identificar dos vertientes en las que coinciden la mayoría de los comentarios emitidos, siendo la manera en como el curso de Química Ambiental influirá en su vida cotidiana:

a)Asumir un consumo responsable

b)Intensificar acciones de movilidad sustentable

El 58% de los participantes del estudio se manifestaron por intensificar su papel como consumidores responsables y un 42% de ellos opinaron que prefieren usar medios de transporte sustentables, que eviten efectos adversos al ambiente.

En general todos los participantes emitieron comentarios sobre incrementar acciones de reciclaje, ahorro del agua, reducción de residuos, uso de transporte público, bicicletas, patines y patinetas, practicar ecoturismo y se destaca el señalamiento de seleccionar productos amigables con el ambiente que puedan ser fácilmente reciclados y/o reutilizados.

Conclusiones

Con base en las evidencias y análisis de resultados, podemos concluir que, los egresados de la carrera de Química tienen actitudes ambientales positivas.

Los resultados mostraron un alto porcentaje (entre 78% y 90%) en cada una de las dimensiones consideradas que se concretan a continuación:

• Los participantes tienen los conocimientos sobre normatividad en materia ambiental, biodiversidad, sustentabilidad y cambio climático. Confirma el grado de conocimientos con que cuenta el egresado.

• Los participantes coinciden con que juntos debemos enfrentar los problemas ambientales y sociales que nos afectan. Confirma sentimientos de preocupación asociados al daño ambiental del entorno global.

• Los participantes manifiestan disposición a actuar con criterios ecológicos y a aceptar los costos asociados. Confirma una postura de responsabilidad individual.

Podemos afirmar que la asignatura de Química Ambiental contribuye para lograr el perfil del egresado de la carrera de Química que se imparte en la Facultad de Química de la UNAM.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al proyecto PAPIME PE212920 de la DGAPA de la UNAM.

Referencias

Coordinación de la Carrera de Química, Secretaría Académica de Docencia y Jefaturas de Departamento (2004). Proyecto de modificación al plan de estudios de la Licenciatura en Química. Tomo I. México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

Facultad de Química (s.f.). Programas de estudio. (Enero de 2019). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado de: https://quimica.unam.mx

Flores H., Santos E., Méndez J.M. (2007). Diseño y aplicación de nuevas asignaturas “Química Ambiental y Polímeros” (optativas A) del plan modificado de la Licenciatura en Química. México: DGAPA, UNAM.

González Gaudiano É., de Alba A., Morelos S., Santa María O. (1995). Hacia una Estrategia Nacional y Plan de Acción de Educación Ambiental. México, DF, SEMARNAP-SEP.

Left E. (2005). Diez Años para Cambiar el Mundo. Encuentro Nacional de Educación Ambiental para el Desarrollo Sustentable. México, Aguas Calientes. 17-19, mayo 2005.

Macedo B., Salgado C. (2007). Educación ambiental y educación para el desarrollo sostenible en América Latina. Revista Forum de Sostenibilidad. 1, 29-37.

UNESCO (1977). Conferencia Intergubernamental sobre Educación Ambiental, Organizada por la UNESCO en Cooperación con el PNUMA, Tbilisi, URSS.

Procesos de evaluación educativa

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Relación entre rendimiento académico y objetivos de estudio de los alumnos en la carrera de ingeniería química petrolera de la ESIQIE – IPN

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

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

*Autor para correspondencia: lmoraless@ipn.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Rendimiento académico, objetivos de estudio

Keywords:
Academic performance, study objetives

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN. Se hizo un estudio descriptivo relacional, con diseño transversal, prospectivo y bivariado. Se adaptó un cuestionarioque mide, los objetivos por loscuales, estudian los alumnos la carrera que cursan y el rendimiento académico actual. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones: "totalmente de acuerdo" hasta "totalmente en desacuerdo". La muestra fue de 100 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 this work was to determine the relationship between the objectives for which students' study and their academic performance in the ESIQIE - IPN Petroleum Chemical Engineering bachelor´s degree. A descriptive relational study was made, with cross, prospective and bivariate design. A questionnaire was adapted, which measures the objectives for which students study the bachelor´s degree they study and current academic performance. The items are measured using the Likert scale with five options: "totally agree" to "totally disagree". The sample was 100 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.In the results, the two variables are described and subsequently the statistical relationship between the two variables is established.

Introducción

El Instituto Politécnico Nacional (IPN) tiene el compromiso social de proporcionar educación a todos los sectores de la sociedad. En este tenor el IPN tiene estudiantes con diferentes características socioeconómicas y por ende múltiples objetivos de vida que los motiva a estudiar una carrera a nivel superior dentro de la institución. Así pues, se tienen estudiantes que se encuentran solo dedicados a cursar su carrera, otros alumnos estudian y trabajan. Cajide categoriza la población estudiantil como: estudiante "puro", "estudiante-trabajador" o "trabajador-estudiante"(Caljide, 2002).Por su parteDaniel, menciona que los objetivos o metas de vida están relacionados con los motivos que los guían a estudiar dicha carrera universitaria, así mismo, hace referencia al nivel de preparación con la que fueron formados en el nivel inmediato anterior,y que otros factores como los rasgos cognitivos y afectivos entre otros también influyen (Daniel, 2010).

Los objetivos o metas que consideran los alumnos significativos para estudiar pueden ser objetivosintrínsecos, objetivos extrínsecos u objetivos a futuro (como metas a alcanzar a mediano y largo plazo).

Chiecher señala otra clasificación de los objetivos o metas desde donde los alumnos puedenguiarsehacia unprograma académico. Menciona los siguientes 1.- objetivo de aprender, 2.- objetivo de lucirse (prestigio), 3.- objetivo de evitar el fracaso, 4.- objetivo de no complicarse la vida, 5.- objetivo de salvar la autoestima (Chiecher, 2017).

Mientras que Cuenca, afirma que existe relación entre: las formas de acceso y apropiación del conocimiento que tienen los alumnos, y los objetivos de aprendizaje quelos regulan, así como, con el rendimiento académico; medido en términos de éxito, prestigio académico, retraso o deserción de los estudios (Cuenca, 2008).

Siempre que se aborda la calidad de la educación, un factor determinante para medirlo es el rendimiento académico,que es una variable en la calidad de la educación con muchas aristas, por lo mismo es difícil dar una definición universal.Norzagaray, agrupa la definición de dos maneras que están directamente relacionadas con su operacionalización, en la primera,el rendimiento escolar lo asocia al aprovechamiento escolar y en la segunda en función del rendimiento del aprovechamiento escolar,considerándolo a éste como variable o indicador del primero (Norzagaray, 2013).

El rendimiento escolar dacertidumbre a la calidad del proceso de enseñanza aprendizaje. Este evalúa los aciertos y los retos a trabajar en este proceso. Mismos que están direccionados por las políticas educativas tanto de la institución como de los estándares de la educación superior tanto nacionales como internacionales (Velasco, 2016).

El rendimiento académico, actualmente en el IPN, no sólo es una nota numérica o unidad de medición numérica del aprendizaje que constituye un logro en el IPN.También, contempla medir una gama más amplia de variables que inciden en el rendimiento escolar. El rendimiento académico en el IPN contempla la evaluación real del aprendizaje, la enseñanza, de habilidades y competenciasque se requieren para el ejercicio de su profesión.

En el reglamento interno del IPN en la sección séptima de la evaluación, acreditación y certificación de conocimientos, en el Artículo 38, menciona: "como parte del proceso de enseñanza aprendizaje se evaluarán los logros parciales y totales de los objetivos planteados en cada programa de estudios, generando información útil sobre el desempeño del alumno y del personal académico (IPN, 2004)".

Por otra parte, el artículo 79 del mismo reglamento define los lineamientos para poder medir el rendimiento académico de los estudiantes en la modalidad escolarizada:

"Artículo 79. La situación escolar de los alumnos de la modalidad escolarizada puede ser regular o irregular. "Se encuentra en situación regular el alumno que ha acreditado en su totalidad las asignaturas, o su equivalente, correspondientes al periodo escolar que es antecedente de aquél en el que esté inscrito. En caso contrario, la situación del alumno será irregular, salvo que se halle en los supuestos previstos en el artículo 81 del presente Reglamento (IPN, 2004)".

Con estos dos indicadores "regular" e "irregular" contamos con las herramientas para medir el rendimiento académico de los estudiantes del IPN y podemos buscar su relación con los objetivos por los que se encuentran estudiando una carrera profesional.

Metodología

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

Definiciones conceptuales:

Para este trabajo la definición conceptual de los objetivos por los que estudian los alumnos una carrera a nivel superior es la siguiente*:* son metas relacionados con la indagación de conocimiento, con obtener habilidades y competencias a corto y mediano plazo que los conducen a su proyecto de vida, es la motivaciónpara estudiar una carrera a nivel superior (Chiecher, 2017).

Siguiendo la normatividad señalada en el reglamento Interno del IPN para la modalidad escolarizada, para nuestra investigación la definición conceptual del rendimiento académico de los alumnos está determinada por el concepto de alumno regular, que es aquél que ha acreditado en su totalidad las asignaturas, o su equivalente, correspondientes al periodo escolar que es anterior inmediato en el que esté inscrito (IPN, 2004).De acuerdo con el promedio alcanzado y según las expectativas de los alumnos será:suficiente, aprobado,notable,sobresaliente y de honor.

Las hipótesis de la investigación son las siguientes:

H_1: Existe relación entrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académicoen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

H_0: No existe relación entre los objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

En la tabla 1. Se muestra la operacionalización de las variables: objetivos por los que estudian los alumnos una carrera y rendimiento académico.

Tabla 1. De operacionalización de las variables e indicadores: los objetivos por los que estudian los alumnos y rendimiento académico (Elaboración propia).

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
objetivos por los que estudian los alumnos	Positivo Negativo	P N	Nominal Nominal
rendimiento académico	Suficiente Aprobado Notable Sobresaliente Honor	S A N S H	Nominal Nominal Nominal Nominal 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 y los datos fueron recabados en un solo periodo del 2020.

Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos de un periodo 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 fueron 100 los alumnos de la ESIQIE que cursan la carrera de Ingeniería Química Petrolerael primer y segundo semestrede los cuales el 39% fueron de sexo femenino y el 59% del sexo masculino. Los alumnos tienen promedio general de bachillerato entre 8 y 10.Es una investigación analítica porque tiene un análisis relacional entre 2 variables. El instrumento utilizado consta de dos cuestionarios, el primero mide los objetivos por los que estudian los alumnos una carrera a nivel superior, para ello utiliza 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)”. Mientras que el segundo, mide el rendimiento escolar con las opciones: suficiente, aprobado, notable, sobresaliente, y de honor. El instrumento que se utilizó fue una adaptación del cuestionario: “Motivos, actitudes y estrategias de aprendizaje: aprendizaje motivado en alumnos universitarios” cuyos autores fueron: Carreño A. y Toscana M. de la Universidad de Huelva. Para el análisis de los resultados se agruparon los ítems en cinco categorías de objetivos que son: a) Objetivos económicos, b) objetivos de aprendizaje, c) objetivos de prestigio, d) objetivos sociales y e) objetivos de desarrollo humano.

Validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 0.89 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 alto.

Resultados y discusión

Resultados de la variable: objetivos por los que estudian los alumnos una carrera.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de la variableobjetivos por

los que estudian los alumnos una carrera. En un análisis general de los resultados que se observan en la tabla 2, las respuestas positivas están por arriba del 50%, únicamente uno de los ítems de la categoría de objetivos de desarrollo humano tiene 40% de respuestas positivas. Lo que indica respuestas positivas de más del 50% para todos los ítems restantes. La revisión de los resultados para cada categoría de objetivos revela que los objetivos económicos obtuvieron los porcentajes positivos más altos de toda la encuesta: El objetivo de estudiar para ganar dinero con 98% y los otros dos ítems de esta categoría con 94% cada uno. Lo que coloca a la categoría de objetivos económicos como el tipo de motivos más fuertes para estudiar la carrera. La categoría de objetivos de aprendizaje ocupa el segundo lugar de respuestas positivas, obtenido entre 88 y 98 porciento. Lo anterior revela que el aprendizaje es el segundo tipo de objetivos para estudiar una carrera.

Tabla 2. Muestra los resultados en porcentaje dela variable objetivos por los que estudian los alumnos una carrera.(Elaboración propia).

Objetivos por los que estudian los alumnos	Frecuencia	Positiva %	Negativa %
Estudio para tener un futuro mejor	94	94	6
Estudio para tener una vida segura	94	94	6
Estudio para ser competente profesionalmente	98	98	2
Estudio para ganar dinero	98	98	2
Estudio para tener éxito en la vida	92	92	8
Estudio para saber	94	94	6
Estudio para comprender en profundidad la materia	93	93	7
Estudio para poder ayudar a otros	89	89	11
Estudio para desarrollar mi creatividad intelectual	88	88	12
Estudio para asumir una responsabilidad social	81	81	19
Estudio para ser más libre en mis opiniones y decisiones	83	83	17
Estudio para mejorar la confianza en mí mismo	74	74	26
Estudio para integrarme en la sociedad	63	63	37
Estudio para promover la justicia y la equidad	72	72	28
Estudio para ser valorado por los demás	56	56	44
Estudiar me produce satisfacción	90	90	10
Estudiar me hace sentirme sano, fuerte, enérgico	83	83	17
Estudio para sentirme activo, para evitar aburrirme	79	79	21
Estudio para sentirme único, diferente a los demás	56	56	44
Estudio porque me hace ser más feliz	80	80	20
Estudio para ser mejor que los demás	53	53	47
Estudio para tranquilizarme, para evitar el stress	40	40	60

Las categorías de objetivos sociales y los objetivos de desarrollo personal son la tercera clase de objetivos por los que estudian la carrera. Ambas categorías obtuvieron en promedio 76% y 75% de respuestas positivas respectivamente.

Algo revelador fue hallar que la categoría de objetivos vinculados con el prestigio son las que tuvieron porcentajes de respuestas positivas más bajas entre 53 y 56 por ciento y sólo el ítem: “Estudias para tener éxito en la vida” tuvo 92%.

Resultados de la variable: Rendimiento académico

En la tabla 3, se muestran los resultados de la frecuenciay el porcentaje, de la variablerendimiento académico.La variable constó de una única pregunta con una escala Likertcon las opciones: Suficiente, aprobado, notable, sobresaliente y honor.

Los resultados dejan ver que el rendimiento académico de los encuestados se califica por ellos mismos entre aprobado, suficiente y notable y sólo el 5% se considera sobresaliente y 1% de honor.

Tabla 3. Muestra los resultados en porcentaje de la variable, rendimiento académico de los alumnos. (Elaboración propia).

Rendimiento académico	*Frecuencia*	*Porcentaje*
Suficiente	31	31
Aprobado	38	38
Notable	25	25
Sobresaliente	5	5
Honor	1	1

Los resultados de la asociación de las variables, objetivos por los que estudian los alumnos una carrera y rendimiento académico de los alumnos.

Las tablas 4 y 5, muestran los resultados de la prueba de Chi cuadrado de la asociación entre las variables, actitud hacia el aprendizaje y elrendimiento académico de los alumnos y prueba de chi cuadrada.

En virtud que la relación solo se realiza entre dos variables con dos indicadores se procedió a la reagrupación de las variables: la primera con los indicadores suficiente y aprobado. La segunda con los indicadores notable sobresaliente y de honor. Esto con el fin de realizar la prueba de chi cuadrada de independencia.

Tabla 4. Tabla cruzada Objetivos por lo que estudian los alumnos*Condición académica

			Condición académica					
			Suficiente	Aprobado	Notable	Sobresaliente	Honor	Total
Objetivos estudian	Negativo	Recuento	4	3	0	0	0	7
		%	13.8%	7.7%	0.0%	0.0%	0.0%	7.0%
	Positivos	Recuento	25	36	25	5	1	93
			86.2%	92.3%	100.0%	100%	100%	93%
Total			29	39	25	5	1	100
		%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabla 5. Tabla cruzada Objetivos por lo que estudian los alumnos*Rendimiento Dicotomizado

			Rendimiento Dicotomizado		
			Bajo	Alto	Total
Objetivos por lo que estudian los alumnos	Negativo	Recuento	7	0	7
		% dentro de Rendimiento Dicotomizado	10.3%	0.0%	7.0%
	Positivos	Recuento	61	32	93
		% dentro de Rendimiento Dicotomizado	89.7%	100.0%	93.0%
Total		Recuento	68	32	100
		% dentro de Rendimiento Dicotomizado	100.0%	100.0%	100.0%

Pruebas de chi-cuadrado

	Valor	df	Significación asintótica (bilateral)	Significación exacta (bilateral)	Significación exacta (unilateral)
Chi-cuadrado de Pearson	3.542[a]	1	.060		
Corrección de continuidad[b]	2.137	1	.144		
Razón de verosimilitud	5.644	1	.018		
Prueba exacta de Fisher				.093	.061
N de casos válidos	100				

a. 2 casillas (5.0%) han esperado un recuento menor que 5. El recuento mínimo esperado es 2.4.

b. Sólo se ha calculado para una tabla 2x2

Significancia estadística:

Hipótesis del investigador

H_1: Existe relación entrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

H_0: No existe relación entre los objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

Resultados de la prueba de Chi cuadrado

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

El chi-cuadrado de Independencia fue de 3.542

Valor de p= 0.06 =6%

Lectura del p-valor, con una probabilidad de error de 6%, existe relación entrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

Toma de decisiones: existe relación moderadaentrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE – IPN.Como el pvalor fue de 0.06 y se encuentra por debajo del nivel de significancia 0.05, de acuerdo con Supo se puede inferir que no existe una relación concluyente. pero existe una relación por debajo del nivel establecido de 0.05. en virtud de que el p valor es muy cercano, y no llega al 0.1. Para Supo que esto significa que existe una relación moderada y no alta Supo (2014).

Interpretación: En la carrera de Ingeniería en Química Petrolera de la Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial e Industrias Extractivas del IPNexiste relaciónmoderadaentrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico.

Conclusiones

Se puede afirmar que existe relaciónentrelos objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico, en virtud de que el valor de p= 0.06y en porcentaje equivale al 6 %. El p-valor, arroja una probabilidad de error de 6%, esto significa queexiste una moderada relación entre los objetivos por los que estudian los alumnos y su rendimiento académico. Cabe mencionar que los alumnos que ingresan a esta carrera los seleccionan por su promedio alto y mayor puntaje en el examende admisión de la institución. Se puede inferir que su rendimiento obtenido en el bachillerato es un indicador para su rendimiento académico en la carrera.

Referencias

Caljide (2002). Competencias adquiridas en la universidad y habilidades requeridas por los empresarios. *Revista de Investigación educativa, 20*, 449-467. https://revistas.um.es/rie/article/view/99011

Carreño A., Toscana M. (2012). Motivos, actitudes y estrategias de aprendizaje: aprendizaje motivado en alumnos universitarios, *Revista de currículum y formación del profesorado, 16*, 1 (enero-abril 2012)

Chiecher (2017). Metas y contextos de aprendizaje. Un estudio con alumnos del primer año de carreras de ingeniería Ingreso en la Universidad en modalidad a distancia. *Revista Innovación educativa, 17*, 74 may./ago. 2017, México.

Cuenca P. (2008). Estrategias, metas y rendimiento académico en estudiantes universitarios. XV Jornadas de Investigación y Cuarto Encuentro de Investigadores en Psicología del Mercosur. Facultad de Psicología Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. https://www.aacademica.org/000-032/287.pdf

Velazco G., (2016). Rendimiento académico en la etapa de educación secundaria en Chiapas México: una aproximación comparativa a los resultados internacionales, nacionales y a la cotidianeidad escolar", tesis doctoral de la Universidad Autónoma de Barcelona, España. https://ddd.uab.cat/pub/tesis/2016/hdl_10803_399337/gsvl1de1.pdf

Norzagaray C., (2013). Estrategias de aprendizaje y rendimiento académico en estudiantes de la licenciatura en Psicología de la Universidad de Sonora: cohorte 2009. Tesis doctoral de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (España). Facultad de Educación. Departamento de Didáctica, Organización Escolar y Didácticas Especiales, esisuned: Educacion-Cnorzagaray http://e-spacio.uned.es/fez/view/tesisuned:Educacion-Ccnorzagaray

Daniel N., Aguilar M. (2010). Metas Académicas y Proyecto de Vida de un Grupo de Estudiantes Universitarios, Congreso Iberoamericano de Educación Metas 2021, septiembre, Buenos Aires Argentina.

Supo J. (2014). Seminarios de Investigación Científica: Metodología de la Investigación Para las Ciencias de la Salud (Español) Pasta blanda, Bioestadística, Perú

IPN (2004). Reglamento interno del Instituto Politécnico Nacional, IPN, México D.F.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Relación entre la actitud hacia el aprendizaje y condición académica de los alumnos en la carrera de ingeniería química petrolera de la ESIQIE – IPN

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

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

*Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Condición académica, actitud hacia el aprendizaje

Keywords:
Academic status, attitude towards learning

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entrela actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnosen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.Se hizo un estudio descriptivo relacional, con diseño transversal, prospectivo y bivariado. Se adaptó un cuestionario, que mide, la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica actual de los alumnos. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones: “totalmente de acuerdo” hasta “totalmente en desacuerdo”. La muestra fue de 100 alumnos, no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 25. El análisis estadístico se realizó calculando frecuencias, porcientosy la prueba de Chi cuadrada de independencia a los datos recopilados con la encuesta. En los resultados, se describen las dos variables y posteriormente se establece la relación estadística que existe entre la variable actitud hacia el aprendizaje y la condición académica.

ABSTRACT

This work was the objectiveto determine the relationship between the attitude towards learning and the academic condition of the students in the ESIQIE - IPN Petroleum Chemical Engineering bachelor´s degree. A descriptive relational study was made, with cross, prospective and bivariate design. A questionnaire was adapted, which measures the attitude towards learning and the current academic condition of the students. The items are measured using the Likert scale with five options: “totally agree” to “totally disagree”. The sample was 100 students, not probabilistic. The data processed in the IBM SPSS Statistics version 25 program. The statistical analysis was carried out by calculating frequencies, percentages, and the Chi-square test of independence to the data collected with the survey. In the results, the two variables are described and subsequently the statistical relationship that exists between the variable attitude towards learning and academic condition is established.

Introducción

El Instituto Politécnico Nacional (IPN) refuerza su responsabilidad de ser un espacio abierto y creciente al conocimiento y la experiencia, donde los alumnoslogran oportunidades, "para formarse a lo largo de su vida, de recrearse en el conocimiento y sentirse útiles en la sociedad" (IPN, 2004). El IPN tiene desde su fundación la responsabilidad y el compromiso social de ser una institución educativa que tiene como uno de sus ejes rectores el aprendizaje. Desde esta óptica elestudiantees el eje de la atención e interés del proceso de aprendizaje, considerándolo un individuo que construye su propio conocimiento a través de su propio compromiso, responsabilidad, persistencia y actitud hacia el aprendizaje (IPN, 2004).

Las actitudes hacia el aprendizaje están estrechamente relacionadas con el rendimiento escolar de los alumnos, con supropia percepción de sí mismos, la percepción que tienen de los contenidos, la institución donde estudian, la carrera que estudian, de los profesores, de su identidad como estudiantes, sus relaciones escolares e incluso con lacultura institucional donde se forman.

La actitud hacia el aprendizaje conlleva la voluntad de aprender, el interés por obtener saberes. En el proceso de enseñanza aprendizaje, la actitud es la forma de actuación de los estudiantes, frente a los hechos que se les presentan en dicho proceso (Carreño, 2012). Es la base para lograr los objetivos de aprendizaje.

En este proceso se pueden distinguir las actitudes positivas y las negativas.

La actitud positiva hacia al aprendizaje son todas las acciones que el estudiante realiza para obtener un aprendizaje que lo lleva a un conocimiento significativo. Entendiendo como aprendizaje significativo, al aprendizaje que le provee la capacidad de comparar, valorar, criticar, ampliar, reformular nueva información, para reconvertirla en un nuevo conocimiento.

La actitud negativa hacia el aprendizaje son todas las acciones que al estudiante le obstaculizan el obtener un aprendizaje significativo.

Estas pueden estar relacionadas con: baja autoestima para obtener nuevos conocimientos, falta de concentración, ansiedad por conocimientos previos deficientes, motivación deficiente hacia el aprendizaje, falta de interés, problemas para memorizar, falta de hábitos de estudio, entre otros.

Para este trabajo con respecto a la condición académica de los alumnos en la modalidad escolarizadade acuerdo con la normatividad del IPN es regular o irregular. Un estudiante se encuentra en condiciónregular cuando este tiene acreditadas todas las unidades de aprendizaje, o su equivalente, respectivas al periodo escolar que es previo de aquél en el que esté inscrito(IPN, 2004).

El alumno en condición escolar irregular es aquel que tiene una o más unidades de aprendizaje no acreditadas en el próximo periodo escolar anterior en el que está inscrito. Una persona deja de ser alumno en la modalidad escolarizada en los siguientes casos: "I. La conclusión del plan de estudios; II. Baja voluntaria, temporal o definitiva; III. Adeudar el número de asignaturas o sus equivalentes que fijen los reglamentos aplicables, y IV. Resolución definitiva dictada por la instancia institucional competente, en los casos previstos(IPN, 2004)".

Metodología

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entrela actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnosen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

Para este trabajo lasdefiniciones conceptuales deactitud hacia el aprendizaje son las siguientes: "Las actitudes positivas hacia el conocimiento se conciben como intereses y motivaciones que los sujetos aprenden y desarrollan para conocer el mundo, acercarsea él, con una mirada reflexiva problematizadora generando diversas percepciones (Romero, 2014)".

"Las actitudes negativas de los alumnos son provocadas por la falta de interés hacía el estudio en una asignatura en específico (Romero, 2014)".

Así también, para este trabajo la definición de condición académica de los alumnos, de acuerdo a la normatividad del IPN es regular o irregular.

Las hipótesis de la investigación son las siguientes:

H_1: Existe relación entre la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnosen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

H_0: No existe relación entrela actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnosen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

En la tabla 1. Se muestran la operacionalizacióndе las variables: la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos

Tabla 1. Operacionalización de las variables e indicadores:la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Actitud hacia el aprendizaje	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal
Condición académica de los alumnos	Regular	R	Nominal
	Irregular	I	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, la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2020 y únicamente 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 Ingeniería Química Petrolera.Es una investigación analítica porque tiene un análisis relacional entre 2 variables.

El instrumento utilizado evalúa dos cuestionarios el primero mide los objetivos por los que estudian los alumnos una carrera a nivel superior, el segundo mide la condición académica 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)”.

El instrumento que se utilizó fue una adaptación del cuestionario: “Motivos, actitudes y estrategias de aprendizaje: aprendizaje motivado en alumnos universitarios” cuyos autores fueron: Carreño A. y Toscana M. de la Universidad de Huelva.

Validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach quees un valor que expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hernández R, 2010), y que para el instrumento utilizado es de 0.89, que se considera alto, ya que a parir de un valor de 0.7 ya es aceptable.

Resultados y discusión

Resultados de la variable aprendizaje significativo

En la tabla 2 y figura 1, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje, de la variable, actitud hacia el aprendizaje. Los alumnos consideraron enun 85% que confían en obtener buenas calificaciones, y el 15% consideró que no. 81% de los alumnos reportaron que seinteresan mucho en las actividades académicas, mientras que el 19% no. Al 90% de los estudiantes les preocupa hacer todo bien sin embargo al 10% no. El 84% de los alumnos tiene miedo a fracasar en sus estudios. Al 52% de los alumnos les genera ansiedad estudiar y al 48% no. 39% de los alumnos acostumbra a retrasarse en la realización de las tareas académicas, mientras que el 61% las realiza en tiempo. El 46% pregunta frecuentemente a sus profesores sobre sus calificaciones, mientras que el 54% no. Sólo al 25% de los estudiantes leses indiferente conseguir realizar bien la tarea, mientras que 75% la realiza bien. El 93% de los alumnos seesforzó en las tareas que consideró importantes o útiles, mientras que el 7% no. El 86 % de los alumnos piensa que siempre es capaz de hacer bien las tareas, mientras que el 14% no. Para el 77% de los alumnos las dificultades los motivan, mientras que para el 23% no lo es. Al 47% de los alumnos las tareas fáciles les parecen atractivas, al 53% no. Al 58% de los alumnos las tareas desbordan habitualmente su capacidad creativa, al 42% no. El 30% de los alumnos hacen solamente las tareas que les interesay70% hace todas.

Tabla 2. Muestra los resultados en porcentaje de actitud hacia el aprendizaje.

Actitud hacia el aprendizaje	Frecuencia positiva	Positiva %	Negativa %
Confío en obtener buenas calificaciones	85	85	15
Me intereso mucho en las actividades académicas	81	81	19
Me preocupa hacer todo bien	90	90	10
Tengo miedo a fracasar en mis estudios	84	84	16
Estudiar me genera ansiedad	52	52	48
Acostumbro a retrasarme en la realización de las tareas académicas	39	39	61
Pregunto frecuentemente a mis profesores sobre mis calificaciones	46	46	54
Me es indiferente conseguir realizar bien la tarea	25	25	75
Me esfuerzo en las tareas que considero importantes o útiles	93	93	7
Siempre pienso que soy capaz de hacer bien la tarea	86	86	14
Las dificultades me motivan. suponen un reto para mí	77	77	23
Las tareas fáciles me parecen atractivas	47	47	53
Las tareas desbordan habitualmente mi capacidad creativa	58	58	42
Hago solamente las tareas que me interesan	30	30	70

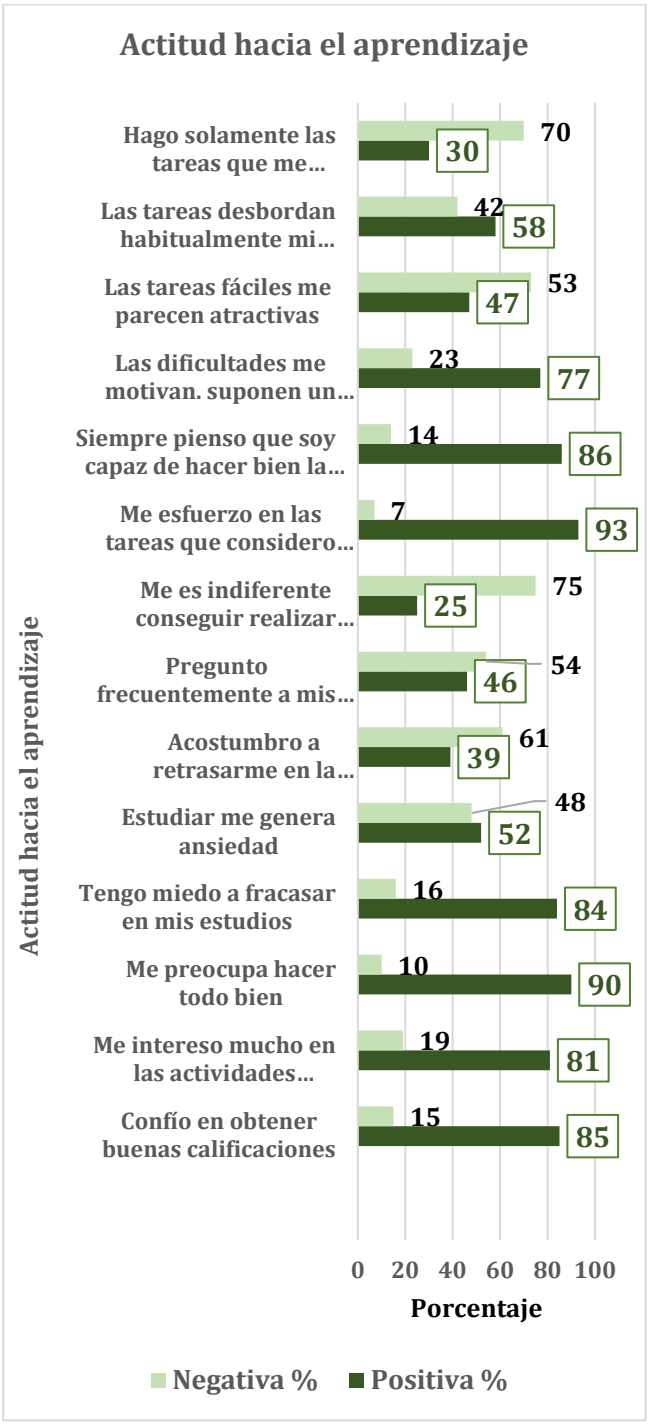


Figura 2. Se muestran los resultados del porcentaje, de la actitud hacia el aprendizaje

En la tabla 3 y figura 2, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de lavariable condición académica. El 70% de los estudiantes tiene condición académica regular y el 30% su condición académica es irregular como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Muestra los resultados en porcentaje de la condición académica de los alumnos.

	Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido
Regular	70.0	70.0	70.0
Irregular	30	30.0	30.0
Total	100	100.0	100.0

Actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos.

La tabla 4, se muestra los resultados de la prueba de Chi cuadrado de la asociación entre las variables, actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos.

Tabla 4. Cruzamiento entre Rendimiento académico y Actitud hacia en aprendizaje.

			Actitud hacia en aprendizaje positiva	Negativa	Total
Rendimiento académico	Regular	Recuento	61	9	70
		% dentro de Actitud	75.3%	47.4%	70.0%
	Irregular	Recuento	20	10	30
		% dentro de Actitud	24.7%	52.6%	30.0%
Total		Recuento	81	19	100
		% dentro de Actitud hacia elaprendizaje	100.0%	100.0%	100.0 %

Tabla 5. Pruebas de chi-cuadrado.

	Valor	df	Significación asintótica (bilateral)	Significación exacta (bilateral)	Significación exacta (unilateral)
Chi-cuadrado de Pearson	5.721[a]	1	.017		
Corrección de continuidad[b]	4.468	1	.035		
Razón de verosimilitud	5.341	1	.021		
Prueba exacta de Fisher				.025	.020
N de casos válidos	100				

a. 0 casillas (0.0%) han esperado un recuento menor que 5. El recuento mínimo esperado es 5.70.

b. Sólo se ha calculado para una tabla 2x2

Resultados de la prueba de Chi cuadrado

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

El chi-cuadrado de Independencia fue de **5.721**

Valor de **p= 0.017**=1.7%

Lectura del p-valor, con una probabilidad de error de 1.7%, indica queexistealta relación entrela actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnosen la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE - IPN.

Conclusiones

El p-valor de 0.017,indica una probabilidad de error de 1.7%, esto significa que existe una alta relación concluyente entre la actitud hacia el aprendizaje y la condición académica de los alumnos.Las actitudeshacia el aprendizajede los estudiantesde la carrera de ingeniería Química Petrolerareflejan una alta automotivación que les da confianza en sí mismos para hacer a un lado todos los obstáculos que les presente en su meta de obtener aprendizajes y terminar una carrera, Así como, la percepción que tienen de la institución, de los profesores, y una alta identidad como estudiantes, que se refleja en su rendimiento.

Referencias

Carreño A., Toscana M. (2012). Motivos, actitudes y estrategias de aprendizaje: aprendizaje motivado en alumnos universitarios, *Revista de currículum y formación del profesorado, 16*, 1 (enero-abril 2012).

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

IPN (2004b). Reglamento interno del Instituto Politécnico Nacional, IPN, México D.F.

https://www.aplicaciones.abogadogeneral.ipn.mx/reglamentos/reglamento-interno.pdf

Romero L. (2014). Las actitudes positivas y negativas de los estudiantes en el aprendizaje de las matemáticas, su impacto en la reprobación y la eficiencia terminal. Universidad Autónoma Indígena de México El Fuerte, México. *Ra Ximhai, 10*, 5, julio-diciembre, 291-319.

https://www.redalyc.org/pdf/461/46132134020.pdf

Supo J. (2012). Seminario de Investigación. Lima, Perú: Amazon. Obtenido: https://kupdf.net/download/investigacion-cientifica-jos-eacute-supo-pdf_58f42a6adc0d60c24cda983e_pdf

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Percepción de los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Biología acerca de un laboratorio de ciencias

Martínez-García Martha[1]*, Ortíz-Sánchez Roberto[1], Requena Islas Erin[1], Salazar Rojas Víctor Manuel[1], Molina González María Graciela[2], Monsalvo Reyes Alejandro Cruz[1]

[1, 2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, [1]Unidad de Biotecnología y Prototipos. Laboratorio de Bioquímica Molecular, [2]Carrera de Biología, Laboratorio de Cultivos Microbianos. Av. De los Barrios 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090. México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Laboratorio, investigación científica, experimento

Keywords:
Laboratory, scientific research, experiment

RESUMEN

La desigualdad educativa en México incluyendo el nivel bachillerato, dificulta la enseñanza del método científico y el trabajo del laboratorio como parte del conocimiento en el área de ciencias. El objetivo del trabajo es indagar sobre el conocimiento referente a un laboratorio, previo al ingreso a la carrera de Biología. Se aplicó un cuestionario a 241 estudiantes para indagar: las palabras relacionadas a un laboratorio de ciencias; sobre equipos e instrumentos de laboratorio identificados auditivamente o utilizados; el reconocimiento visual de equipos e instrumentos para su identificación y referir su función; las expectativas de aprendizaje. Los resultados indican que los estudiantes de nuevo ingreso en su mayoría escriben a lo sumo tres palabras relacionadas con este campo, se destacan: experimento, batas e investigación. Se establecieron diez categorías, la principal es insumos de laboratorio. La expectativa de aprendizaje primordial corresponde a la adquisición de habilidades para el laboratorio y el aprendizaje del método científico. Se requiere incrementar las actividades de uso de los equipos especializados como herramienta para generar respuestas, fortalecer los conceptos teóricos y el desarrollo del método científico.

ABSTRACT

Educational inequality in Mexico, including high school, makes it difficult to teach the scientific method and work in the laboratory as part of knowledge in the area of science. The objective of the work is to inquire about the knowledge related to a laboratory, prior to entering the Biology degree. A question naire was applied to 241 students to inquire: the words related to a science laboratory; on laboratory equipment and instruments identified auditory or used; visual recognition of equipment and instruments for identification and refer their function; Learning expectations The results indicate that new students mostly write at most three words related to this field, they stand out: experiment, gowns and research. Ten categories were established, the main one is laboratory supplies. The expectation of primary learning corresponds to the acquisition of skills for the laboratory and the learning of the scientific method. It is necessary to increase the activities of using specialized equipment as a tool to generate responses, strengthen theoretical concepts and the development of the scientific method.

Introducción

Las desiguales condiciones educativas en México a todos los niveles, son un factor influyente en el proceso enseñanza-aprendizaje en general (Tapia y Valenti, 2016).A nivel bachillerato esta condición repercute para los estudiantes en la comprensión de la naturaleza de las ciencias, en el desarrollo del razonamiento a través de la enseñanza del método científico y su estrecha relación con el trabajo del laboratorio, como una herramienta para responder a preguntas científicas que desarrollaran desde el bachillerato y durante su futura formación universitaria en el área de las ciencias. Responder a las necesidades educativas de la sociedad del siglo XXI, donde la tecnología, por un lado, nos brinda mejoras significativas, también representa un elemento de desigualdad al acceso de la educación.

Una muestra del reto educativo que plantea la desigualdad en la que vivimos, se observa en esta época de la pandemia ocasionada por el virus SARS-CoV2, donde la educación básica a distancia vía internet no está al alcance de los territorios más alejados del país (Moran, 2019). Por tal motivo, las autoridades educativas federales decidieron que el medio televisivo fuera el encargado de difundir la educación básica, de tal forma llegar al mayor número de educandos para cumplir con el ciclo escolar (SEP, 2020). Esta opción se toma por la falta de una infraestructura tecnológica nacional y la propia capacidad de consumo de tecnología de cada hogar mexicano.

En el 2016 Calderon et al. reportan un trabajo a nivel bachillerato en las modalidades de Escuelas Preparatorias y los Colegios de Ciencias y Humanidades de la UNAM, en las que analizaron la aceptación y el uso de tecnologías de información y comunicación (TIC, por sus siglas en español) por parte del docente y el aporte al aprendizaje de ciencias mediante el manejo de laboratorios de ciencias, basado en tecnologías de la información; encontraron que el profesorado de química y biología mostraron una mejor aceptación de este tipo de recursos, en tanto que los docentes de física fueron menos entusiastas. Se espera que los estudiantes egresados de estas escuelas y quienes ingresan de manera directa a la carrera de Biología (CB) de la FES Iztacala (FESI), obtuvieron los conocimientos básicos acerca de los equipos e instrumentos utilizados en los laboratorios de química y biología.

Es innegable el avance de la enseñanza de ciencias con este tipo de recursos TIC, no obstante, resulta indispensable revalorar el papel de las actividades experimentales en el aprendizaje de los estudiantes en los laboratorios, sus cursos de acción deben verse como una práctica material-discursiva.

El proceso de aprendizaje a partir de las experiencias sensoriales, permite a futuro evocar por procesos de memoria el resultado de lo aprendido. La memoria es un proceso complejo y tiene por lo menos dos formas: la memoria implícita (no declarativa) es una memoria inconsciente de destrezas perceptivas y motoras; mientras que la memoria explícita (declarativa) es la memoria de personas, lugares y objetos que requieren una recuperación consciente (Ortega y Franco, 2010). Por lo anterior, el aprendizaje sobre ciencias se facilita en un espacio especializado teniendo experiencias concretas.

Hasta el momento, la mayor parte de la educación en ciencias se lleva a cabo en los ambientes formales de educación, se realiza en aulas físicas en donde se obtiene conocimiento por la interacción profesor-alumno en convivencia dentro de los espacios y el aprovechamiento de la infraestructura. Previo a la elección de la carrera a nivel profesional, en México, los alumnos adquieren conocimientos de diferentes áreas incluidas las Ciencias -de la Vida, la Tierra, la Física y la Química, en espacios donde de acuerdo a el acceso y recursos propios de cada centro educativo básico y medio superior, según lo descrito en los planes de estudio a nivel bachillerato de la SEP (2017), los alumnos tienen un acercamiento a la actividad científica, a través de la ejecución de prácticas de laboratorio, en las que se espera el alumno adquiera una experiencia mínima sobre equipamiento, instrumentos y su manejo, este conocimiento debe recuperarse de forma consciente como apoyo a su formación universitaria.

La enseñanza del método científico en los primeros semestres de la CB de la FESI, se enfoca en la revisión de los fundamentos teóricos de los equipos, así como el contexto de su aparición; por experiencia práctica en el laboratorio los estudiantes llegarán a ser capaces de valorar las aplicaciones, la obtención de datos, el posterior análisis y discusión de los resultados. Lo anterior esta descrito en el Plan de Estudios de la carrera de Biología (2015), para el Laboratorio de Investigación Científica I (LIC I). La expresión de los resultados de las acciones ejecutadas refuerza la experiencia material. Para alcanzar el éxito en los objetivos en este tipo de asignaturas teórico-prácticas al inicio de la carrera, con diez horas de trabajo por semana/semestre, debe considerarse llevar a cabo un diagnóstico del conocimiento sobre ciencias, a través de la declaración del estudiante sobre lo aprendido a lo largo de su formación, la recuperación de información acerca de lo escuchado en clases de niveles anteriores a su ingreso a la licenciatura, el reconocimiento visual de objetos, o recuperar sus recuerdos sobre el uso y conocimiento sobre la función de los recursos de un laboratorio.

Por último, para el éxito académico de los estudiantes de recién ingreso a las Universidades, además de valorar los conocimientos previos, las autoridades deberían preocuparse de las motivaciones para el desarrollo académico que permita en lo general, alcanzar altos estándares como tasas bajas de reprobación y aumento de la eficiencia terminal de las carreras científicas. Las expectativas académicas representan aquello que los estudiantes esperan alcanzar durante su formación. Están vinculadas con las experiencias y acontecimientos vividos, de acuerdo a los cuales se hacen previsiones sobre lo que sucederá. (Conde et al., 2017).

El ingreso a una carrera universitaria supone una fase del proceso educativo, la heterogeneidad de condiciones que influyeron en la formación de los estudiantes se hace primordial el reconocimiento del bagaje con el cual ingresan. Dicha valoración servirá como apoyo al colegio de profesores para el establecimiento de estrategias de mejora de la enseñanza y permitan en lo posible, subsanar las brechas existentes, llevando a cabo acciones remediales que faciliten a los estudiantes la adquisición de nuevos conocimientos y formación del pensamiento crítico.

El presente trabajo plantea indagar sobre el conocimiento previo de los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Biología de la FESI acerca de los instrumentos y equipamiento de un laboratorio de investigación científica en el área de ciencias de la vida.

Metodología

Participantes en el estudio

Se realizó una investigación de tipo descriptivo transversal en la que se aplicó un cuestionario (previo consentimiento, con opiniones en las preguntas abiertas) a una muestra de 241 estudiantes de recién ingreso a la carrera de Biología en la FESI, UNAM, matriculados en seis grupos (01, 02, 03, 52, 55 y 56), los cuales corresponden a la mitad de los grupos del semestre 2019-1. El instrumento se aplicó en la primera hora de clase de cada grupo de la asignatura de Laboratorio de Investigación Científica I, con el fin de evitar sesgos en la respuesta por asistencia a otras asignaturas.

Instrumento de medición y procedimiento

El cuestionario se organizó en tres secciones: las dos primeras se basaron en la experiencia de recuperación de la memoria, la indicación a los estudiantes fue escribir como respuestas hasta cinco palabras. La tercera sección correspondió a una pregunta semiestructurada (abierta).

La primera sección fue para conocer la percepción semántica relacional del concepto de laboratorio de investigación, las respuestas fueron organizadas en 10 categorías. La segunda sección, fue para la identificación de equipos e instrumentos del laboratorio, por medio de la memoria auditiva -haber escuchado- y sensitiva -haberlo utilizado. De igual forma, en esta sección el cuestionario fue para el reconocimiento visual de equipos y materiales a partir de 10 imágenes, se solicitó escribir el nombre correspondiente; además, en el caso de conocer su función, escribirla. Para todas estas preguntas, se contabilizaron las respuestas como correctas (C), incorrectas (I) o sin respuesta (B).

En la última sección, se indagó sobre las expectativas de aprendizaje al finalizar el curso de LIC I, para el análisis de las respuestas se ordenaron en seis categorías.

Análisis de datos

Con las respuestas de cada una de las preguntas se construyó una base de datos, y se realizaron: un análisis de frecuencia, estadística descriptiva usando la paquetería de Microsoft Excel ™Versión 2019.

Resultados y discusión

Percepción relacional con un laboratorio de investigación

La respuesta de los estudiantes de recién ingreso sobre el concepto con el que relacionaba a un laboratorio de investigación científica correspondió a un total de 796 palabras escritas, la mayoría de ellos relacionan a lo sumo tres palabras con el espacio educativo "laboratorio de investigación científica" como se muestra en la Figura 1. Se observa que el 100% de los estudiantes relacionan solo una palabra, a partir de la segunda, ya dos grupos bajan al 98.9 y 93.3%. Para la tercera palabra, tres grupos ya presentaban 97.3, 95.6 y 91.1%. Ya para la cuarta palabra la reducción fue notable, ningún grupo mostró el 100%, el más alto presenta el 70.3%, el resto se encuentro en el intervalo de 46.7-56.4%. La drástica caída en la respuesta se dio en la quinta palabra, ya que un solo grupo alcanza el 40.5 y el resto en un intervalo de 8.9-36.1%.

De las 241 palabras de primera evocación (Figura 2), con más de diez menciones (números entre paréntesis) corresponden sólo a siete palabras, se destacan: experimento (27), batas (23) e investigación (19), -los números que aparecen en el paréntesis corresponden al número de veces que fue mencionada- le siguen de forma descendente: química (13), ciencia (13), practicas (12) y microscopio (11).

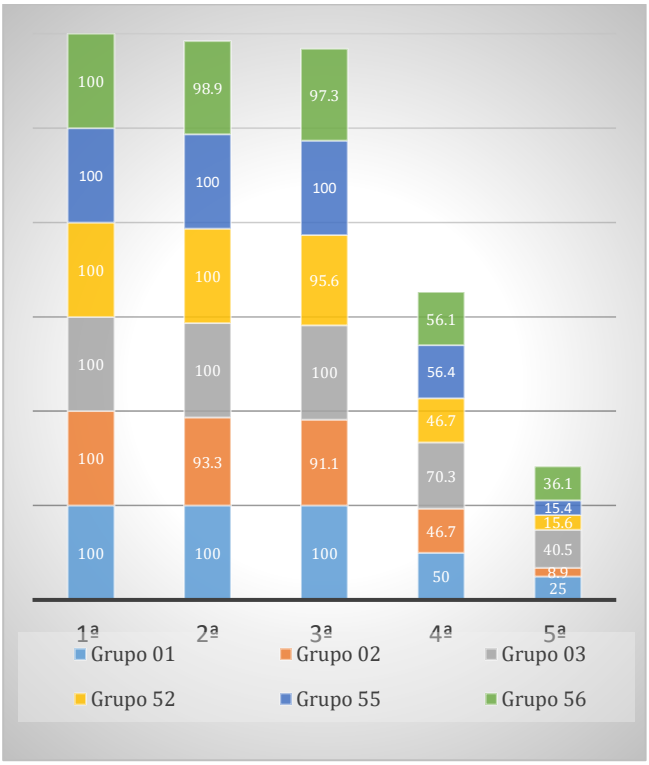


Figura 1. Porcentaje alcanzado por las palabras relacionadas con laboratorio de investigación científica. Los números dentro de las cajas de colores (Grupo) es el porcentaje, los números ordinales, la escritura de las palabras.

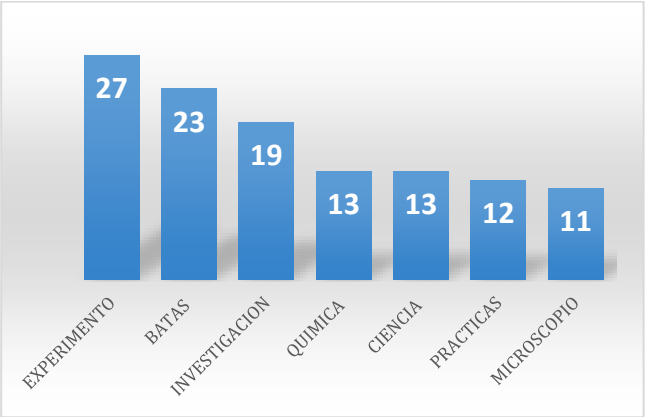


Figura 2. Palabras relacionadas con LIC como primera opción. El número corresponde a las veces mencionadas.

Para organizar las respuestas se establecieron diez categorías, cuatro correspondieron a diversos conceptos: actores, cualidades de la asignatura, infraestructura e insumos de laboratorio, las otras seis, corresponden a dominio cognitivos de la enseñanza del método científico: áreas de las ciencias, enseñanza-aprendizaje, experimentación, análisis de resultados, escritura de documentos científicos y generación de conocimiento Tabla 1.

Tabla 1. Categorización de las palabras relacionadas con laboratorio de investigación científica, por los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Biología.

Categoría	Subcategoría	Frecuencia
Actores	Alumnos	1
	Profesionales	5
Cualidades de la asignatura	Negativas	4
	Positivas	7
Infraestructura	Espacios	23
	Materiales	4
Insumos de laboratorio	Equipos	48
	Instrumentos	51
	Materiales	106
	M. biológico	31
	Reactivos	43
Áreas de la ciencia	Genérica	33
	Disciplinas	26
	Subdisciplinas	1
Enseñanza-aprendizaje	Recursos	10
	Acciones	15
	Actitudes	10
	Materiales	5
Experimentación	Recursos	109
	Acciones	36
	Actitudes	3
	Materiales	3
Análisis de resultados	Recursos	19
	Acciones	9
Escritura de documentos científicos	Recursos	27
	Acciones	9
	Productos	36
Generación de conocimiento	Recursos	36
	Acciones	69
	Productos	17

Las tres categorías con mayor frecuencia de menciones en orden descendente fueron: insumos de laboratorio (equipos, instrumentos, materiales, material biológico y reactivos), experimentación (recursos, acciones y actitudes) y generación de conocimiento (recursos, acciones y productos), con 279, 151 y 122 respectivamente. Las categorías menos mencionadas fueron: actores del proceso de investigación (estudiantes y profesionales) con 6, cualidades de la asignatura (positivas y negativas) 11 y la infraestructura (espacios) 27 menciones.

La investigación en didáctica de las ciencias ha identificado diversas dificultades en sus procesos de aprendizaje. Entre éstas se puede mencionar la estructura lógica de los contenidos conceptuales, el nivel de exigencia formal de los mismos y la influencia de los

conocimientos y preconcepciones del alumno. Las teorías sobre la enseñanza de las ciencias deben tener en cuenta factores tales como: lo que el alumno ya sabe, en la especial naturaleza de las disciplinas científicas (Steinmann et al., 2013). La evocación declarada por los estudiantes en este estudio mayormente se relaciona con elementos materiales, más que conceptuales, evidenciando la recuperación por memoria episódica, contextualizada, lo que escucharon en clase o utilizaron, aunque no conozcan su función.

Al referirse a la ciencia, en el total de las palabras expresadas fue la genérica "ciencia" (33 menciones), los estudiantes relacionan de forma específica a la Química (17) con la actividad en un laboratorio, que con la Biología (8). Analizando el desarrollo de la ciencia en México, el resultado de la pugna entre los forjadores de la biología en México, repercutió decisivamente en el desarrollo posterior de esta ciencia y la visión como profesión, con un marcado sesgo hacia lo descriptivo en la visión de Ochoterena y su alejamiento del pensamiento evolucionista de Herrera (citados en Ledezma y Barahona, 1999), dio como resultado una biología de campo institucionalizada hasta los años 80-90 del siglo pasado en este trabajo los estudiantes relacionaron a la química como una ciencia experimental, mantienen la preconcepción sobre el objeto de estudio de la biología hacia lo descriptivo naturalista.

En un ejercicio de redacción argumentando las palabras expresadas con la mayor frecuencia, se podría generar un enunciado simple: "En el laboratorio los profesores hacen ciencia, usan batas, realizan investigación por medio de experimentos, prácticas con sustancias y utilizan el microscopio". Considerando que los objetivos de los laboratorios de investigación en la carrera de biología de la FESI, es la formación científica de los estudiantes, se hace necesario, incidir en reforzar actividades hacia la formación de funciones cognitivas especializadas, ya que aparecieron en muy bajas frecuencias, *e. g.* de entre las 796 se tiene con una sola mención de las palabras "observación y razonamiento".

Identificación de equipos e instrumentos de laboratorio

Recuperación de información a partir de memoria auditiva y por uso

La recuperación de información sobre los equipos de laboratorio, tanto quienes declararon de forma escrita haber escuchado o utilizado llega al 85% en la primera opción de palabra, bajando a menos de un 40% en a la segunda, a partir de la tercera disminuye drásticamente hasta la quinta palabra donde se obtiene menos del 5%. Además, se observa un alto porcentaje de menciones incorrectas cercana al 40%, o sin respuesta en un 90% en la quinta palabra al referirse a los equipos utilizados (Figura 3).

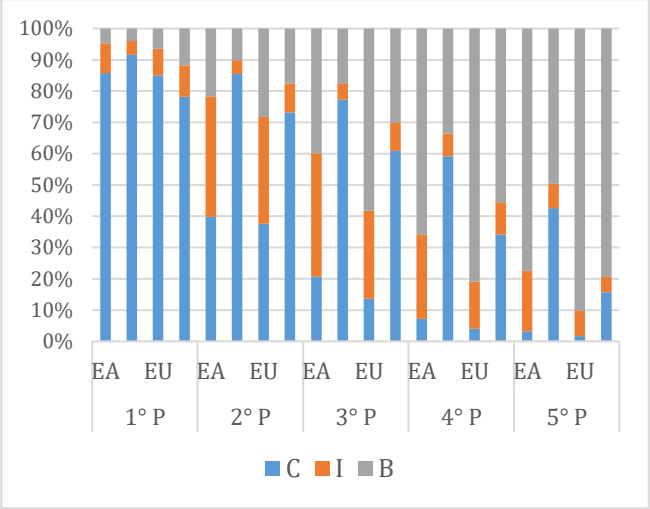


Figura 3. Porcentaje de recuperación de información auditiva (A), uso (U) sobre equipos (E) e instrumentos (I) de laboratorio por orden (P) de mención correcta (C, barra azul), incorrecta (I, barra naranja) y sin mención (B, barra gris).

Por otro lado, la recuperación de información sobre los instrumentos de laboratorio, tanto quienes declararon haber escuchado o utilizado llega al 91% en la primera opción de palabra, presenta leves descensos hasta la cuarta palabra, y los porcentajes alcanzan 43% lo escuchado en contra del 16% de quienes lo habían utilizado (Figura 3), estos porcentajes son mayores a los reportados para equipos.

Estos resultados confirman que para los estudiantes les fue más fácil recordar instrumentos que equipos, estos últimos, eran confundidos y no los habían utilizado previamente, lo que explica los altos porcentajes sin mención. Aunque en los planes de la SEP a nivel preparatoria estén incluidas las prácticas de laboratorio, en muchos casos éstas son demostrativas (Calderon et al., 2016). Los estudiantes reciben la información teórica, pero no llevan a cabo la actividad, por lo que es menor su recuperación de memoria sobre material utilizado.

Identificación visual y función de equipos e instrumentos

En el cuestionario se mostraron diez imágenes correspondientes a seis equipos y cuatro instrumentos de laboratorio, los estudiantes mostraron un mayor reconocimiento visual de dos de los equipos: el microscopio y la balanza de dos platos con 91.1 y 69.1 % respectivamente (Figura 4). Sin embargo, en equipos como el espectrofotómetro y potenciómetro, los porcentajes se reducen drásticamente, alcanzando sólo el 5.6%. En cuanto a los instrumentos de laboratorio se

tiene al matraz como el más identificado con el 55.6%, seguido de la pipeta y probeta con el 40% y 38.6%, aunque un instrumento fue reconocido en menor porcentaje, la tira de pH alcanzó el11.6%. De tal forma, los tres elementos más reconocidos fueron microscopio, balanza de dos platos y matraz, seguido de pipeta, probeta, centrífuga, tira de pH, autoclave, espectrofotómetro y potenciómetro (Figura 4).

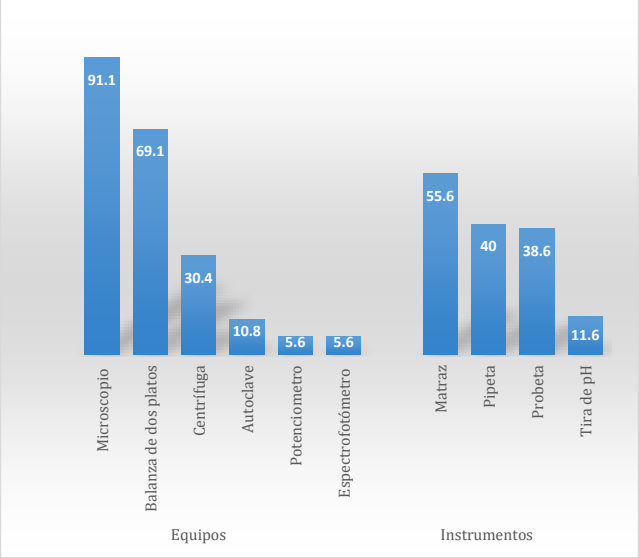


Figura 4. Reconocimiento visual de los equipos e instrumentos de laboratorio. Los números indican el porcentaje alcanzado

El análisis general de recuperación de información sobre: la identificación auditiva, la utilización previa de los materiales, el reconocimiento visual y el conocimiento de la función de los equipos se muestra en la Figura 5.

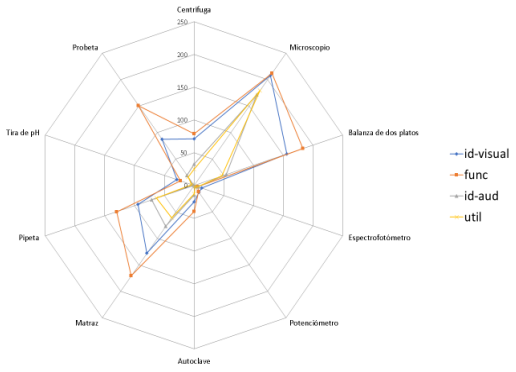


Figura 5. Comparación entre las formas de reconocimiento de equipos e instrumentos de laboratorio por identificación visual (id-visual, línea azul), auditiva (id-aud, línea gris), por su utilidad (util, línea amarilla) y su funcionamiento (func, línea naranja). Los números indican las menciones hechas por los estudiantes.

Los resultados de los parámetros memoria auditiva y el uso de materiales del laboratorio son los datos con el menor número menciones en lo general, aún el caso del microscopio, el cual corresponde al equipo identificado visualmente y a su vez de su conocer su función por 212 estudiantes, en cuanto a las menciones de recordar haberlo escuchado y utilizado por 179. Para el caso de identificación visual, tiene mejores resultados solo el recuerdo de haberlo escuchado, como el caso de los equipos: centrifuga, balanza de dos platos, y los instrumentos: probeta y matraz. Llama la atención el hecho de que el mayor número de menciones corresponda al conocimiento de la función, la cual parecería deducirse de la identificación visual-primer número-, como: probeta (151-87), matraz (171-128), pipeta (130-94) y balanza de dos platos (183-156), ya que la mención por identificación visual es menor segundo número del paréntesis.

De los seis equipos analizados en los cuatro parámetros, menos escuchados y declarar haberlos utilizado, fueron potenciómetro (4-2), mientras que espectrofotómetro (9-0), lo que significa que nadie previamente había utilizado este último equipo. En tanto que al reconocimiento visual y su funcionamiento de igual forma las menciones fueron espectrofotómetro y (13-6), y potenciómetro (13-12). En tanto que en instrumentos la tira de pH es un material que declararon no haber sido escuchado ni utilizado, pero igualmente, la identificación visual fue el mejor resultado ya que arrojó 29 menciones y conocer su función 23 menciones.

El desconocimiento sobre los equipos e instrumentos del laboratorio, puede estar relacionada a que en los planes de estudio las prácticas son demostrativas, aunque recientemente estén siendo apoyados por TIC, se esperaría mayor experiencia en los estudiantes egresados de bachilleratos técnicos, los resultados de este estudio apoyan el estudio realizado por Calderon et al., 2016, donde identifican que entre las formas de enseñanza a nivel bachillerato, el laboratorio cumple un rol secundario, ya que se utiliza, primordialmente, como un espacio para la demostración o comprobación y en pocas ocasiones, como un elemento para llevar a cabo las propuestas de los alumnos o para desarrollar a través de la reflexión sobre los experimentos, los temas de las disciplinas.

Las actividades de laboratorio son un medio importante de instrucción en ciencias; como tales, se han utilizado en la educación química desde la década de 1880. En las actividades de laboratorio centradas en el alumno, los alumnos deben saber cómo utilizar un aparato para diseñar un experimento (Nusret y Havva, 2016). El desconocimiento de los principios teóricos y el uso

correcto de los equipos de laboratorio observado en los estudiantes de recién ingreso a la carrera de Biología, requiere de la generación de materiales didácticos como apoyo a los docentes para la enseñanza de los temas, materiales de tipo audiovisual o basados en TIC que permitan a los estudiantes la reproducción del mismo en su proceso de aprendizaje en apoyo a las actividades presenciales.

Los laboratorios, las técnicas experimentales utilizadas pueden moldear la experiencia de los estudiantes de los fenómenos focales, a modo de "mundo de herramientas de mediación humana", colocando algunos aspectos de la realidad en primer plano, otros en segundo plano y visualizando ciertos aspectos que de lo contrario sería invisible (Jonte, 2018). El trabajo experimental que involucra el equipamiento científico moderno es un aspecto importante del proceso de aprendizaje en las áreas de ciencia de materiales y nanotecnología. La estrategia de aprendizaje inversa a la utilizada en el enfoque tradicional, propuesta por Mazuritskiy et al. 2014, quienes sugieren comenzar con la introducción a las aplicaciones prácticas de la ciencia y la tecnología relevantes para el mercado laboral actual, luego estudiar las leyes generales y los principios teóricos, con el fin de profundizar la comprensión y lograr los objetivos educativos.

Para fortalecer el aprendizaje sobre el método científico a través del trabajo en el laboratorio de investigación científica I, proponemos incrementar las actividades de uso de los equipos especializados, como el potenciómetro y espectrofotómetro, ya que fueron los menos reconocidos, utilizados y desconocida su función, se hace necesario generar materiales didácticos específicos para actividades de repaso para este tipo de equipos especializados de laboratorio. Los materiales didácticos deberán ser incluidos dentro de espacios virtuales desarrollados para la asignatura, lo cual permitirá a los estudiantes su disponibilidad y facilitará la repetición de los conceptos necesarios para la comprensión.

Las expectativas académicas de los estudiantes

Las expectativas académicas de los estudiantes se ordenaron en seis categorías: motivación personal, adquisición de habilidades o técnicas de laboratorio, aprendizaje de conocimientos científicos disciplinares, actitudes científicas y formación laboral. La descripción de las actividades que conforman cada categoría se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Expectativas de aprendizaje de los estudiantes a la culminación de la asignatura LIC I.

Categoría	Tipo	F
Motivación personal	Disfrutar de las practicas	1
	Hacer prácticas interesantes	3
	Bastantes horas de estudio	1
	Expectativa de experiencia de aprendizaje	2
	Obtener calificación de 10	1
	Realizar investigaciones importantes	1
	Que me ofrezcan bases efectivas para realizar experimentos biológicos	2
	Divertirse aprendiendo responsablemente	1
	Aprender a trabajar en equipo	1
Adquisición de habilidades o técnicas de laboratorio	Aprender a:	
	Hacer prácticas de laboratorio	2
	El manejo de sustancias en el laboratorio	4
	Los tipos de materiales del laboratorio	21
	El tipo de equipos de laboratorio	10
	A usar el laboratorio para experimentar	15
	Desarrollar habilidades técnicas y practicas	5
	Seguir protocolos	1
	Sobre seguridad en el laboratorio	1
	Que me ofrezcan bases efectivas para realizar experimentos biológicos	2
Aprender conocimientos científicos disciplinares	Avance en conocimientos específicos y especializados	6
	Aplicación de temas teóricos	3
	Prácticas de la carrera dentro del laboratorio	4
	Obtener conocimientos científicos basados en investigación	4
	Reforzar lo aprendido en otras materias de forma practica	3
	Conocer nuevos conceptos	1
	Clasificación y composición de los seres vivos	2
	Entender los sistemas biológicos	3
	Conocimiento del medio ambiente	2
Aprender los métodos de la ciencia	Desarrollo de habilidad para usar el método científico	13
	Aprender a observar	1
	Búsqueda y comparación de información, investigación documental	3
	Analizar los textos científicos	3
	Argumentar los proyectos	1
	Comprobar hipótesis	1
	Organizar los datos	1
	Enfocar el análisis	1
	Aprender a:	
	investigar según el proyecto	20
	métodos de experimentación y aplicarlos	7
	procedimientos científicos	10
Actitudes científicas	Diseñar estrategias de investigación	1
	Desarrollar pensamiento crítico y científico	2
	Investigar temas nuevos y tener resultados	2
	Elaborar proyectos de utilidad	2
	Aplicar el conocimiento	1
	Perfeccionar los métodos	1
	Innovar la ciencia	1
Expectativas laborales	Aprender a:	
	redactar reportes	9
	exponer y actuar	2
	Desempeñarse en un trabajo	1
	Manejar un laboratorio	1
	Trabajar en un laboratorio profesional	4
	Facilitar mi aprendizaje	1
	Participar en proyectos de investigación	1
	Adquirir experiencia	1

Con respecto a las expectativas de aprendizaje, la adquisición de habilidades para el laboratorio y el aprendizaje del método científico representan el 64% de lo declarado por los estudiantes; además, los conocimientos disciplinares (15%), la formación laboral (10%), motivación personal y de actitudes científicas, 5%, respectivamente (Figura 6).

En investigaciones realizadas en España por Steinmann et al. 2013, encontraron que la motivación para la elección de la carrera de Biología, el 33.4% de los estudiantes encuestados la consideraron por el estudio de los animales, ambiente y la naturaleza en general; 20% para conocer cómo funciona la vida y los procesos en los seres vivos y sólo el 4.4% dedicarse a futuro a la investigación científica. Lo que corresponde a la creencia también encontrada por los estudiantes de nuevo ingreso, sobre las actividades disciplinares de la biología las cuales son ubicadas en el conocimiento de los sistemas biológicos y del medio ambiente. Esta idea de la biología descriptiva de campo, hacia el naturalismo, se ha mantenido en el imaginario social sobre la función de la biología en México.

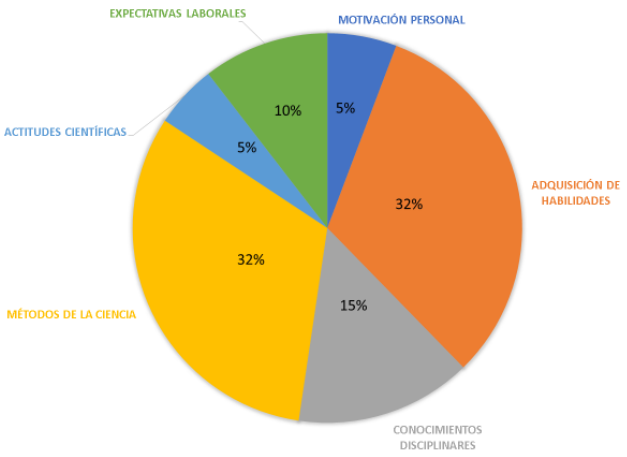


Figura 6. Porcentaje de las expectativas de los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de biología a la conclusión de la asignatura LIC I.

La heterogeneidad de la población que ingresa a las Universidades no es exclusiva de México, en las universidades españolas son tangibles las evidentes diferencias en cuanto al nivel de conocimiento y habilidades cognitivas, madurez, autonomía y bienestar psicológico de los estudiantes (Conde et al., 2017), además de estas condiciones comunes de desigualdad, en nuestro país, la escasez económica agudiza la dificultad de realizar estudios superiores con mayores índices de éxito académico.

En el imaginario colectivo permanece es ecalamiento social a través de la conclusión de una carrera universitaria, por lo cual no sorprende que entre las expectativas de los estudiantes fueran incluidas las laborales como consecuencia del aprendizaje de asignaturas del tipo LIC.

Conclusiones

La presente investigación mostró que los 241 estudiantes de primer ingreso expusieron una reducida experiencia en un laboratorio de investigación en el área de ciencias de la vida; la mayor evocación y declaración de reconocimiento por uso, fue sobre los instrumentos y materiales; por el contrario, en los equipos de laboratorio, se detectó la inexperiencia de uso y desconocimiento de la función de equipos como el espectrofotómetro y potenciómetro, materiales esenciales para el trabajo en el área.

Este bajo nivel de conocimiento por parte de los estudiantes representa un reto a vencer por el profesorado, ya que dificulta alcanzar los objetivos de aprendizaje en el tiempo designado para la asignatura del LIC I de la carrera de Biología de la FES Iztacala, por lo que la generación de materiales didácticos de apoyo en un espacio virtual, complementaría las actividades presenciales.

A favor del proceso de aprendizaje en la asignatura LIC I, se tiene la disposición y motivación declarada por los estudiantes en sus expectativas de adquirir habilidades y actitudes para el trabajo en el laboratorio, conocimientos disciplinares enmarcados en el método científico.

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME), PE 210419 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM, por el financiamiento para desarrollar el proyecto.

Al Colegio de Profesores de la asignatura del LIC I, de la FES Iztacala, UNAM, por permitir la aplicación de los cuestionarios.

A los estudiantes de recién ingreso a la carrera de Biología de la FES Iztacala generación 2019, por su participación completando la encuesta.

Referencias

Calderon C.E., Flores C.F., Gallegos C.L., Cruz M.G., Ramírez O.J., Castañeda M.R. (2016). Laboratorios de ciencias en el bachillerato: tecnologías digitales y adaptación docente. *Apert. Rev. Innov. Educ.*, 8 (1). ISSN 2007-1094.

Conde R.A., Deaño D.M., Pinto M.D.A.A. Iglesias-Sarmiento V., Alfonso G.S., García-Señoran M. Limia G.S., Tellado G.F. (2017). Expectativas académicas y planificación claves para la interpretación del fracaso y el abandono académico. *Inter. J. Develop. Educ. Psych. INFAD Rev. de Psicol.*, 1: 167-176.

Jonte B. (2018). What matters for students´ learning in the laboratory? Do not neglect the role of experimental equipment! Instruct. *Sci. An Intern. J. Learn. Sci*.,46(6): 819-846.

Ledezma M.I., Barahona E.A. (1999). Alfonso Luis Herrera e Isaac Ochoterena: la institucionalización de la biología en México. *Historia Mexicana*, 48(3): 635-674. Recuperado el 2 de septiembre del 2020 de https://historiamexicana.colmex.mx/index.php/RHM/article/view/1253/2799

Mazuritskiy M.I., Safontsev S.A., Konoplev B.G., Boldyreva A. M. (2014). Remote access to scientific laboratory equipment and competency-based approach to science and technology education. *Int. J. Inform. Comm. Techno. Educ*., 10(3): 19-33.

Moran M.H.H. (2019). Factores que generan la desigualdad educativa en México. *Acta Educativa*. Recuperado el 6 de agosto de 2020 dehttps://revista.universidadabierta.edu.mx/2019/06/11/factores-que-generan-la-desigualdad-educativa-en-mexico/

Nusret K., Havva Y. (2016). Picture Chem: Playing a game to identify equipment items and describe their use. *J. Chem. Education,* 93(7): 1253-1255.

Ortega L.C., Franco J.C. (2010). Neurofisiología del aprendizaje y la memoria. Plasticidad Neuronal. *Arch. de Medicina*, 6 (1:2). doi 103823/048 Recuperado el 20 de agosto de 2020 de https://www.archivosdemedicina.com/medicina-de-familia/neurofisiologa-del-aprendizaje-y-la-memoria-plasticidad-neuronal.pdf

Tapia G.L., Valenti G. (2016). Desigualdad educativa y desigualdad social en México. Nuevas evidencias desde las primarias generales en los estados. *Perfiles educativos*, 38(151): 32-54.

Plan de Estudios de la carrera de Biología, plan 2034, (2015). Asignatura Laboratorio de Investigación Científica I, Unidad 3. Recuperado el 22 de febrero del 2020 dehttps://biologia.iztacala.unam.mx/bio_plan_2034.php

Secretaría de Educación Pública (2017). Planes de estudio de referencia del componente básico del marco curricular común de Educación Media Superior. Recuperado el 8 de agosto del 2020 de http://sems.gob.mx/work/models/sems/Resource/12491/4/images/libro.pdf

Secretaría de Educación Pública (2020). Recuperado el 30 de agosto de 2020 dehttps://www.gob.mx/sep/articulos/boletin-no-205-iniciara-el-ciclo-escolar-2020-21-con-el-modelo-de-aprendizaje-a-distancia-aprende-en-casa-ii-esteban-moctezuma?idiom=es

Steinmann A., Bosch B., Aissa D. (2013). Motivación y expectativas de los estudiantes por aprender ciencias en la Universidad. Un estudio exploratorio. *RMIE, Rev. Mex. de Inv. Educ.* 18(57): 585-598.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Proceso de migración de la evaluación diagnóstica tradicional a evaluación en línea, de conocimientos previos de Química en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN, en México

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. Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
13/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Migración,
evaluación diagnóstica,
química

Keywords:
Migration,
diagnostic evaluation,
chemistry

RESUMEN

Se presenta la migración y aplicación de una experiencia académica realizada en 2014, con la población de alumnos de las tres carreras que imparte la ESIQIE – IPN, en México. Esta escuela ostenta una larga tradición en la formación de ingenieros químicos y por ello, es importante contar con datos sobre los niveles de conocimientos previos de Química, para identificar fortalezas y debilidades. La experiencia se realizó en dos fases: la migración del examen tradicional en papel para adaptarlo a examen en línea con el uso del proyecto ESIQIE – Virtual, en los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2014 y la aplicación a los jóvenes de nuevo ingreso en la semana de inducción, con apoyo de personal docente, administrativo y el uso de infraestructura computacional institucional. Se lograron tres objetivos secundarios como agilizar la evaluación diagnóstica, bajar el tiempo de aplicación del examen tradicional y entregar inmediatamente los resultados a los sustentantes, al incluir las TIC's en estos procesos educativos.

ABSTRACT

The migration and application of an academic experience carried out in 2014 is presented, with the population of students from the three careers taught by the ESIQIE - IPN, in Mexico. This school has a long tradition in the training of chemical engineers and therefore, it is important to have data on the levels of previous knowledge of Chemistry, to identify strengths and weaknesses. The experience was carried out in two phases: the migration of the traditional paper exam to adapt it to an online exam with the use of the ESIQIE - Virtual project, in the semesters January - June and August - December 2014 and the application to young people again entry into the induction week, with the support of teaching and administrative staff and the use of institutional computer infrastructure. Three secondary objectives were achieved, such as speeding up the diagnostic evaluation, reducing the application time of the traditional exam and immediately delivering the results to the supporters, by including ICTs in these educational processes.

Introducción

La masificación en la educación superior ha sido abordada desde hace varios años como Rodríguez (1978), Esteban (2005) e Iturreta (2014) y por varios investigadores más, quienes han estudiado diversos aspectos de este fenómeno educativo; en el aspecto de evaluación, un análisis en Latinoamérica es presentado por Díaz (2005) de manera general. En este trabajo, se abordará el aspecto puntual del impacto de la masificación en la educación en la evaluación diagnóstica tradicional. 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). Este fenómeno provoca que muchas de las actividades propias del proceso educativo bajen en calidad, como la atención personalizada y revisión de tareas; pero la actividad más afectada, es la evaluación ya que las actividades inherentes a este trabajo se multiplican al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial. Sobre todo, las actividades de evaluación diagnóstica se convierten en una fuerte carga para el docente, en especial en los primeros semestres de las carreras de ingeniería en el IPN, donde el número de alumnos rebasa los 40 estudiantes por grupo oficial.

Otra realidad de esta masificación, es que el nivel de conocimientos que presentan los alumnos que ingresan al IPN en especial a las ingenierías, presenta una alta heterogeneidad. Este fenómeno se debe a múltiples factores, pero principalmente a la gran diversidad de escuelas públicas y privadas en el nivel de educación media superior; del diferente abordaje de los programas establecidos para las diversas carreras de este nivel, a la falta de homogeneidad en los conocimientos por área de estudio y a la falta de buenos hábitos de estudio independiente por parte de los estudiantes. Es un hecho que no todos los egresados del nivel de educación media superior, presentan el nivel académico necesario para ingresar a alguna IES del país, y para ser alumno del IPN, el requerimiento es aún más alto.

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. 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.

Por otro lado, 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 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 apropiado para iniciar su formación como ingeniero y esta idea, puede ser una verdad relativa.

Por lo anteriormente expuesto, la necesidad de realizar exámenes de diagnóstico de las materias básicas como Química, a los alumnos que desean cursar una carrera profesional del área de ciencias físico–matemáticas en el IPN, se ha convertido en un requisito necesario para los docentes, 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 Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), dependiente del Instituto Politécnico Nacional (IPN), que realice la actividad de diagnóstico de sus alumnos sobre los conocimientos de la materia que imparte y decida efectuarlo de forma tradicional, tendrá que realizar los siguientes pasos:

- Enlistar los temas de cada materia que el estudiante deberá demostrar con un manejo apropiado;
- Decidir los temas más importantes de cada materia y los niveles más aceptables;
- 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 contempla 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 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 un gran número de horas de gabinete para su planeación, ejecución y evaluación. Se consideró importante presentar esta situación académica con cifras reales, para que el lector dimensione el trabajo que se realiza en una escuela del nivel de educación superior pública. 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 aplicarán 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 reactivo, así como el número de éstos en el examen.

Dada la importancia de esta actividad, se consideró el diagnóstico analítico Mesanza (2000) 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 consideró las funciones de la evaluación diagnóstica Mesanza (2000) 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, 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 conocimientos y dar inicio al proceso de recuperación de las necesidades el alumno Mesanza (2000) con acciones conjuntas con el profesor y/o la institución. También 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. Pág. 49) y atendiendo a esta propuesta, se decidió usar un software libre que ofreciera 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, pág. 54) y por ello, la autora encontró una zona de oportunidad para iniciar estos trabajos de evaluación diagnóstica modernizada. La incorporación del Campus Virtual en actividades académicas obedece a los lineamientos plasmados en el MEI (2004, pág.62) haciendo una exhortación a crear nuevos ambientes de aprendizaje y por ello, se propuso como objetivo central de esta experiencia académica, la migración del examen tradicional de Química para convertirlo en un examen diagnóstico en línea.

También se incluyó la propuesta de Salmon (2002) que señala que las mejores *e*–actividades son aquellas que requieren esfuerzo, que merecen la pena realizarse ya 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 se agrega la componente de aversión, aumenta el disgusto por su realización. 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 que los profesores podrán realizar con sus grupos oficiales.

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, contempló la migración del examen de diagnóstico tradicional en papel a evaluación diagnóstica *en línea* usando la plataforma informática ESIQIE – Virtual basada en 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.

Metodología

Esta experiencia académica se desarrolló en dos fases que a continuación se desglosan:

Fase A. Migración del examen tradicional a examen en línea

a.1) Adaptación de pruebas. La academia de Química, a través de la M. en C. Ortíz Esquivel, proporcionó el examen diagnóstico en papel diseñado por los profesores adscritos a este colegio, quienes determinaron el grado de dificultad; el número de reactivos que se incluirían y la redacción adecuada para cada una de los temas de conocimientos elegidos;

a.2) Creación de imágenes. Se prepararon las imágenes necesarias para la presentación de ejercicios, simbología y nomenclatura química;

a.3) Captura de reactivos. Se creó el espacio para el curso de Química en la plataforma ESIQIE – Virtual y se capturaron cada uno de los reactivos de examen;

a.4) Acceso al sistema. Uno de los retos de este estudio, fue agilizar el acceso al sistema para atender a todos los sustentantes al examen. Para ello, se creó una página de registro y acceso al sistema para asignar usuarios y contraseñas a los sustentantes de la evaluación diagnóstica (aportación realizada por alumnos del Programa Delfín 2013);

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) Visualización y ejecución previa. Se presentó y respondió el examen de diagnóstico para comprobar que las imágenes creadas se visualizaran de forma óptima y asegurar que las respuestas programadas como correctas fueran evaluadas por el sistema y que los distractores, fueran congruentes.

a.7) 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.8) Actualización del software. Se realizó la actualización del software usado en la configuración del sistema ESIQIE – Virtual que incluye: plataforma informática gratuita MOODLE, software libre de LINUX y las aplicaciones complementarias que requiere este software para su adecuado funcionamiento.

Fase B. Aplicación del examen en línea

b.1) Programación de sesiones. La Subdirección de Servicios Educativos e Integración Social preparó la asignación de las sesiones para la aplicación del examen de diagnóstico, dentro de la semana de inducción, para la población de alumnos de nuevo ingreso; 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, para recibirlos en las aulas de cómputo;

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;

b.4 Profesores sinodales. El titular del DFB, solicitó la colaboración de profesores sinodales para agilizar el acceso al sistema, toma de lista de asistencia de cada uno de los grupos que presentarían el examen y asistencia en dudas sobre el manejo de la plataforma.

El tipo de estudio que se realizó fue:

Poblacional. Se consideró la totalidad de 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. Se obtuvieron datos directos de los sustentantes en la aplicación del examen;

Transversal. La aplicación del examen se realizó en una sola sesión, durante la semana de inducción en cada semestre;

Descriptivo. Uno de los objetivos del estudio fue describir el comportamiento de las puntuaciones de los sustentantes en el examen de diagnóstico y tener una primera aproximación a su nivel de conocimientos previos;

Cuasi-experimental. Los grupos fueron formados por la Subdirección ya mencionada y no por la autora de este documento;

Resultados y discusión

Los resultados que se obtuvieron en ambas aplicaciones se presentan a continuación:

a.1) La decisión sobre la cantidad de conceptos que se evaluaron, la establecieron directamente los miembros de la academia y para Química, fue de 30 reactivos;

a.2) En la plataforma ESIQIE – Virtual, se creó el espacio para el curso de Química;

a.3) Una innovación relevante en este estudio fue la creación de una página web para crear las claves de usuario y contraseñas personalizadas para el alumno sustentante. El formulario contempla datos personales, de procedencia y datos de acceso, como se presenta en la Figura 1;

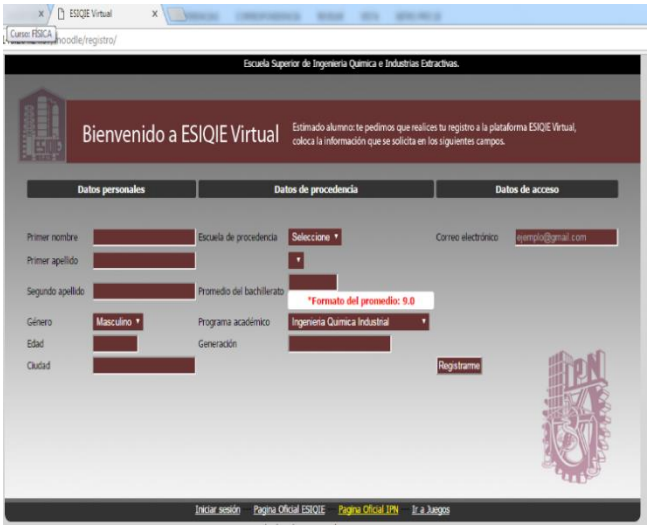


Figura 1. Captura de pantalla del llenado de la página de registro al sistema ESIQIE – Virtual.

a.4) Después del llenado del formulario, el sistema otorga al sustentante, la clave de usuario y contraseña respectiva para el acceso al sistema, como se presenta en la Figura 2



Figura 2. Captura de pantalla de la clave de usuario y contraseña.

a.5) Con la clave y contraseña, el alumno ingresa al sistema y se dirige al curso de Química para iniciar el examen de diagnóstico respectivo, como se muestra en la Figura 3;

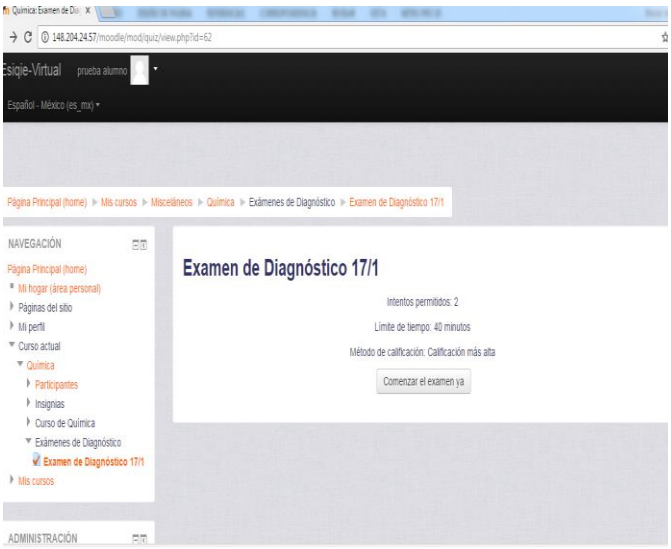


Figura 3. Impresión de pantalla del ingreso del usuario y presentación del examen diagnóstico.

a.6) En este curso, se capturaron los reactivos del examen tradicional, así como las respuestas correctas, las otras opciones de respuesta, las imágenes necesarias, cuidando la notación, simbología y características propias de cada tema, y como ejemplo, se muestra en la Figura 4

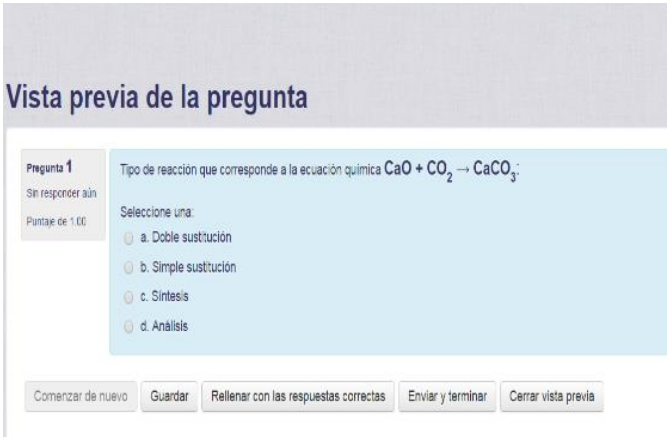


Figura 4. Impresión de pantalla de reactivode Química.

a.7) Al finalizar el examen, el sistema proporcionó los resultados de forma *inmediata* al alumno y con ello, se realizó la revisión de aciertos y errores, como se presenta en la Figura 5;

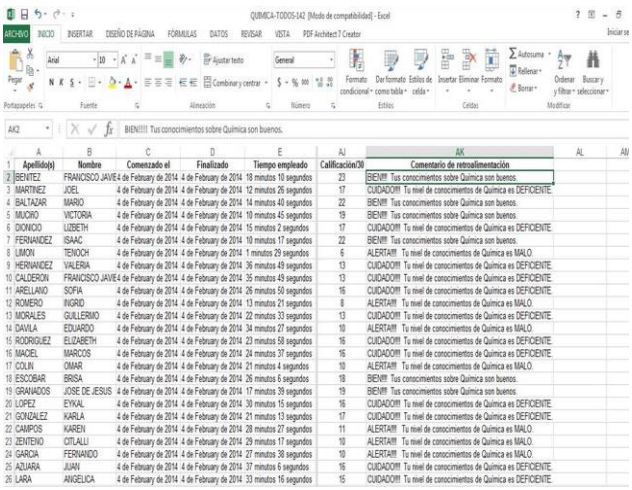


Figura 5. Impresión de pantalla de las puntuaciones de los sustentantes.

a.8) Se redujo drásticamente el tiempo de aplicación del examen, ya que la aplicación en papel, tomaba más de 1 hora y en la aplicación en línea, el tiempo de aplicación en ambos semestres fue del orden de 20 minutos en promedio;

a.9) Se eliminó el tiempo de calificación manual de reactivos y exámenes por parte del profesor;

a.10) Se unificaron los criterios de evaluación, al contar con 1 respuesta correcta para cada reactivo;

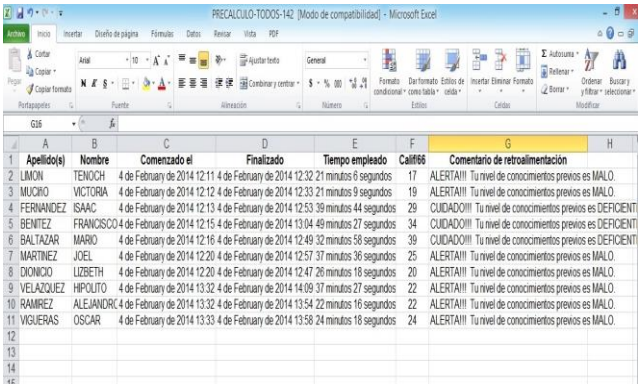
a.11) Se eliminó totalmente el uso de papel en comparación a la aplicación tradicional;

a.12) Se restringió el uso formulario, calculadora y celulares durante la realización del examen;

a.13) Se permitió el uso de papel y lápiz para la realización de los cálculos necesarios para obtener las respuestas correctas para cada reactivo;

a.14) La aplicación del examen *en línea*, aumentó la atención y concentración del sustentante para un examen de diagnóstico;

a.15) Los jefes de departamento de cada una de las carreras recibieron un concentrado de las puntuaciones de los exámenes de los estudiantes, fecha de realización, tiempo empleado y retroalimentación global, como se aprecia en la Figura 6;



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Apellido(s)	Nombre	Comenzado el	Finalizado	Tiempo empleado	Calif66	Comentario de retroalimentación	
2	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.	
3	MUCIRO	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.	
4	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 DEFICIENT	
5	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 DEFICIENT	
6	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 DEFICIENT	
7	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.	
8	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.	
9	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.	
10	RAMIREZ	ALEJANDR(	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.	
11	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.	
12								
13								
14								

Figura 6. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones de los sustentantes.

a.16) Se dio cumplimiento a la cobertura poblacional para esta actividad, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla No. 1. Cantidad de alumnos examinados en Química en los semestres Enero–Junio y Agosto–Diciembre del 2014.

SEMESTRE	No. de Alumnos examinados
Enero-Junio 2014 (14/2)	283 (población, 95 % de alumnos)
Agosto-Diciembre 2014 (15/1)	893 (población, 90 % de alumnos)

En el aspecto de puntuaciones, los resultados no son halagadores pues el promedio de puntuaciones obtenido por los alumnos en el examen, no presenta resultados alentadores. 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.

Las puntuaciones promedio para cada uno del examen de Química en el semestre Enero–Junio y Agosto–Diciembre del 2014, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentrado de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes.

PUNTUACIONES PROMEDIO/TOTAL DE REACTIVOS	
Semestre Enero – Junio 2014	11.8 / 30
Semestre Agosto - Diciembre 2014	11.6 / 30

Penosamente, los resultados del examen de diagnóstico en línea de Química, presentan puntuaciones reprobatorias en ambas aplicaciones. La calificación promedio del examen fue de**3.9**.

Conclusiones

Los resultados presentados en esta experiencia académica tienen aspectos alentadores:

1.- Tomando la experiencia exitosa de la prueba piloto del examen diagnóstico de Matemáticas del 2013, la petición de realizar un estudio piloto para la materia de Química a todos los alumnos de nuevo ingreso a las carreras que se imparten en ESIQIE durante el año 2014, fue todo un reto que se superó.

2.- Para la autora que coordinó esta actividad; es todo un orgullo haber efectuado esta experiencia académica, ya que se realizó por primera vez en la ESIQIE. Desde hace varios años, existía la inquietud de contar con datos lo más cercanos posibles, sobre el nivel de conocimientos previos de las materias básicas y en especial para Química que se requieren para estudiar ingeniería química y con los resultados presentados, se puede afirmar que ya es una ***realidad*** en este centro escolar.

3.- Del mismo modo, en el ámbito académico se tiene un logro significativo en la realización de un proyecto académico innovador y sobre todo por la magnitud de la aplicación del examen de diagnóstico en línea, al examinar a la población de alumnos oficialmente inscritos en el 2014.

4.- La disposición de la autora por colocar el proyecto ESIQIE - Virtual al servicio de actividades académicas de la comunidad del DFB y de la escuela.

5.- Con esta experiencia y otras previas, se logró la conformación del *Protocolo de Diagnóstico de Ciencias Básicas para Ingeniería Química* – próximo a publicar – como parte de los logros que el proyecto ESIQIE – Virtual ha tenido desde el 2013.

6.- Para los funcionarios de la ESIQIE, es un logro muy importante pues por primera vez se coloca la infraestructura computacional institucional al servicio de un proyecto académico y con ello, se da cumplimiento a muchas de las propuestas señaladas en el Modelo Educativo Institucional (MEI) que rige las actividades del IPN, en torno a la inclusión de las TIC's en la tarea educativa.

7.- Se cumplió ampliamente con el objetivo central de esta experiencia al lograr la migración del examen de diagnóstico tradicional hacia un examen en línea y además cumplir con objetivos secundarios como la eliminación del uso de papel y el principalmente, evitar que el profesor se vea abrumado por el número de reactivos que tiene que calificar en el examen de diagnóstico tradicional.

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 existe apoyo por parte de directivos, funcionarios, docentes y personal de apoyo; se obtienen resultados exitosos y favorables para la comunidad en general. Mediante esta experiencia académica, se ha constatado nuevamente que el uso de las TIC's, es una herramienta valiosa para dinamizar actividades importantes en la educación como son los exámenes de diagnóstico de asignaturas oficiales.

Esta experiencia ayudó al docente de la academia de Química del DFB de la ESIQIE, a modernizar las actividades sustantivas de evaluación y mostrar que el uso de la plataforma ESIQIE – Virtual es una opción real y accesible para aligerar la carga que tiene para la realización de exámenes en línea. Dentro de la ESIQIE, aún existe resistencia al uso de estas opciones tecnológicas por falta de información al respecto y tal vez, por temor al uso de tecnologías nuevas. Sin embargo, el aumento en la carga administrativa y la presión de tiempo en la entrega de calificaciones de forma puntual es un motivo para buscar, experimentar y darse la oportunidad de explorar esta opción o alguna otra.

Este trabajo ha elevado la motivación por continuar con la 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 TIC's 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 en el ámbito docente pero la intención de compartir esta experiencia tiene como intención mostrar que un poco de audacia docente acompañada de 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 y en especial en Química, 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 en ese momento – para la realización de esta actividad; ya que, gracias a su gestión, se contó con la infraestructura computacional necesaria para la configuración del sistema informático; se utilizaron los centros de cómputo de esta casa de estudios para la aplicación de los exámenes en línea y se programó la actividad dentro de la semana de inducción de los alumnos. Así mismo, se agradece el apoyo recibido por el titular del DFB, Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández y del personal administrativo y docente adscrito a este departamento para la ejecución de este proceso; así como al apoyo incondicional del Dr. Roberto Vladimir Ávalos Bravo, jefe del Departamento de Informática y todo su personal, durante las aplicaciones de los exámenes mencionados. Mención especial y profundo agradecimiento a la M. en C. Laura Rocío Ortíz Esquivel, académica de tiempo completo y exclusivo de la academia de Química en esta casa de estudios, por su invaluable colaboración en la preparación y elaboración de cada uno de los reactivos que se aplicaron en este primer examen de diagnóstico en línea.

Referencias

Aguirre M.P., Rangel L.I. (2015). Uso de moodle para agilizar la evaluación diagnóstica de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. *Memorias Somece*. Disponible en línea: http://somece2015.unam.mx/anterior.html

Cabero J., Román P.E. (2006). Actividades: un referente básico para la formación en Internet. 1ª. Reimpresión. Madrid. 236 pp.

Castro E. (2004). Moodle: Manual de Usuario. Disponible en línea: http://www.gnu.org/copyleft/fdl.es.html

Conde J., cols. (2016). *Manual Moodle 3.0 para profesores*. Monografía (Manual). Rectorado (UPM), Madrid. Recuperado el 14 de Febrero del 2015 de http://serviciosgate.upm.es/docs/moodle/manual_moodle_3.0.pdf

Díaz J. (2005). Evaluación y Reformas de la Educación Superior en América Latina. Perfiles Educativos. Vol. 27. No. 108. México. Recuperado el 25 de Junio del 2017 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0185-26982005000100003

Mesanza J. Diccionario de Ciencias de la Educación. 14ª. Reimpresión. Santillana. México. 1431 pp.

Esteban 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, enero/abril 2005. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://nulan.mdp.edu.ar/135/1/FACES_n22_49-64.pdf.

Excélsior/Nacional. IPN aplicará en fin de semana examen para nivel superior. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://www.excelsior.com.mx/nacional/2015/05/29/1026658

Gallego J. (2012). Guía de Moodle 1.9.14+. Plataforma a Distancia. Gobierno de Cantabria.

Garduño R. (2005). Enseñanza Virtual. 1ª. Edición. UNAM. México. 263 pp.

Iturreta S. (2014). Educación superior: su masificación y efectos en la satisfacción profesional y la cohesión social. *Argumentos,* 27, 76. México sep./dic. Recuperado el 22 de Junio del 2014 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57952014000300004.

http://www.ite.educacion.es/formacion/materiales/90/cd/cursofor/cap_2/cap2a.htm consultado el 10 – Febrero – 2015

https://download.moodle.org/

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

Instructional Telecomunications Council (20015). en http://biblioteca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concepto_educacion_a_distancia/e2.htm consultado el 10 – Febrero - 2015

Alonso I. (2014). La educación a distancia. http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol11_1_03/aci02103.htm

Notimex/ acciones. (2014). IPN tiene casi 23 mil lugares para aspirantes a nivel superior. Recuperado Junio 21 de http://www.notimex.com.mx/acciones/verNota.php?clv=142684

Olivares E. (2014). La Jornada/Sociedad y Justicia. Quedan 117 mil 29 aspirantes sin lugar para estudiar en la UNAM. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://www.jornada.unam.mx/2015/03/30/sociedad/033n1soc

Peralta H. (2006). Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre 2006. Bolivia. 186 pp. Disponible en línea: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. Recuperado el 21 - Junio - 2014 http://www.educacionyculturaaz.com/educacion/quedaran-fuera-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. de http://repositorio.cepal.org/handle/11362/28562

Secretaría de Educación Pública. México. (2010). Recuperado el 22 de Junio del 2014 de http://www.dgespe.sep.gob.mx/reforma_curricular/planes/lepri/plan_de_estudios/enfoque_centrado_competencias

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

Sánchez S. (2000). Diccionario de las Ciencias de la Educación. 14ª. reimpresión. Santillana. Madrid, España. 1165 pp.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Análisis comparativo de las puntuaciones del examen de diagnóstico de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a una ingeniería. Caso ESIQIE – IPN– México

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, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Comparativo, puntuaciones, diagnóstico, ingeniería

Keywords:
Comparative, scores, diagnosis, enginnering

RESUMEN

Se presenta el análisis comparativo de las puntuaciones obtenidas en el examen diagnóstico de conocimientos de Matemáticas, en alumnos de nuevo ingreso a la carrera de Ingeniería Química Petrolera que se imparte en la ESIQIE del IPN. La experiencia se realizó en la semana de inducción del semestre Enero – Junio 2017 (18/1) y en la penúltima semana de clases del calendario oficial, bajo la técnica pre – test y post – test a la población de alumnos que fue de 120, en ambos turnos. La intención fue apreciar las diferencias de las puntuaciones obtenidas por los jóvenes e identificar las ramas de las Matemáticas que presentaron mejoría a lo largo del primer semestre de su carrera. Los resultados fueron satisfactorios, ya que la mayoría de los alumnos presentaron diferencias positivas y para agilizar esta experiencia se usó el proyecto ESIQIE – Virtual, que desde el 2013 ha garantizado la entregar los resultados de manera inmediata al sustentante.

ABSTRACT

The comparative analysis of the scores obtained in the diagnostic examination of Mathematics knowledge is presented, in new students entering the career of in new students to the Petrochemical Chemical Engineering degree taught at the ESIQIE of the IPN. The experience was carried out in the induction week of the semester January - June 2017 (18/1) and in the penultimate week of classes of the official calendar, under the technique pre - test and post - test to the population of students who was 120, in both shifts. The intention was to appreciate the differences in the scores obtained by the young people and identify the branches of Mathematics who presented improvement throughout the first semester. The results were satisfactory, since most of the students presented positive differences and to speed up this experience the ESIQIE - Virtual project was used, given that since 2013 has guaranteed the delivery of the results immediately to the sustaining.

Introducción

Uno de los retos más importantes que actualmente enfrenta la educación superior en México, es la masificación. El aumento de la demanda de un lugar en las Instituciones de Educación Superior (IES) en México es cada vez más fuerte; basta con observar el número de fichas que se reparten en las dos máximas casas de estudio en México como la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que reporta casi 200 mil fichas o en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) que concede alrededor de 100 mil solicitudes y cuyo número de aspirantes se ha incrementado en un 40 % en los últimos 5 años. Por lo que respecta al IPN, la demanda de lugares por parte de los aspirantes rebasa con mucho la oferta de lugares disponibles, según datos oficiales expresados por la ex - directora general Dra. Yoloxóchitl Bustamente Díez a un medio informativo. Para corroborar lo anterior, se presenta un análisis del número de aspirantes y alumnos aceptados en el IPN en la Tabla 1.

Tabla 1. Aspirantes y aceptados en el IPN en los últimos 4 años. Aguirre Jones, Martha Patricia. Quiero estudiar una ingeniería, ¿estaré listo? Plaza y Valdés. México. 2020.

Año	Número de solicitudes IPN	Número de alumnos aceptados	% de aceptados
2018	92,000	28,450	26.0
2017	107,296	24,000	22.3
2016	91,000	24,000	28.3
2015	88,000	23,349	26.0

Esta masificación provoca que muchas de las actividades propias de la educación bajen en calidad, como la atención personalizada, las asesorías académicas y la revisión de tareas; pero la actividad de evaluación, es una de las más afectadas pues el trabajo que ello implica, se multiplica al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial. En especial, para el docente de los primeros semestres de las carreras de ingeniería en el IPN, donde el número de alumnos por grupo llega a rebasar los 40 estudiantes, las actividades propias a la evaluación, se convierten en un reto.

Otra realidad de esta masificación, es que el nivel de conocimientos que presentan los alumnos que ingresan al IPN y en especial a las ingenierías, presenta una alta heterogeneidad. Este fenómeno se debe a múltiples factores, pero principalmente a la gran diversidad de escuelas públicas y privadas en el nivel de educación media superior; del diferente abordaje de los programas establecidos para las diversas carreras de este nivel, a la falta de homogeneidad en los conocimientos por área de estudio y a la falta de buenos hábitos de estudio independiente por parte de los estudiantes, como las más conocidas. Es un hecho que no todos los egresados del nivel de educación media superior, presentan el nivel académico necesario para ingresar a alguna IES del país, y para ser alumno del IPN, el requerimiento es aún más alto.

Con el paso de los últimos 5 años, se ha observado que la mayoría de los alumnos que ingresan a las áreas de Ciencias Básicas de las carreras de ingeniería en el IPN, presentan serias deficiencias conceptuales en las materias básicas. 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.

Por otro lado, 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 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 apropiado para iniciar su formación como ingeniero y esta idea, puede no ser una realidad.

Un profesor de la educación superior que atienda grupos del 1er año de una carrera de ingeniería en una IES pública como la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), dependiente del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México y que realice la actividad de diagnóstico de sus alumnos sobre los conocimientos de la materia que imparte de forma tradicional, tendrá que realizar los siguientes pasos:

- Enlistar los temas de cada materia que el estudiante deberá demostrar con un manejo apropiado;
- Decidir los temas más importantes de cada materia y los niveles más aceptables;
- 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 los horarios 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 contempla 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 un gran número de horas de gabinete para su planeación, ejecución y evaluación. Se presenta esta situación académica con cifras reales, para que el lector dimensione el trabajo que se realiza en una escuela del nivel de educación superior pública. 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 aplicarán 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 cara reactivo, así como el número de éstos en el examen.

De acuerdo con lo anterior y dada la amplia diversidad de escuelas de procedencia, tipos de bachillerato y diferentes carreras que los jóvenes egresados del nivel de educación media superior presentan, la necesidad de realizar una evaluación diagnóstica para identificar el grado de conocimientos previos en materias básicas como Matemáticas, es una actividad obligada para toda IES en este país. Contar con datos de primera mano tomados directamente de los alumnos de nuevo ingreso a una carrera de ingeniería en el IPN, no es una tarea fácil de realizar dado el aumento en la demanda por un lugar en las escuelas de educación superior que se ha presentado en los últimos 5 años. Obtener un espacio para estudiar una carrera profesional dentro del IPN, se ha convertido en todo un reto para los jóvenes egresados del nivel medio superior y para ciertas carreras, es aún más complicado obtener este lugar, como sucede en la ESIQIE, donde la jefatura de la carrera de Ingeniería Química Petrolera (IQP) oferta solamente 120 lugares cada mes de Agosto y Febrero, de cada año. Esta carrera goza de un amplio prestigio y reconocimiento a nivel industrial y empresarial, ya que sus egresados han demostrado su alto nivel académico para resolver los problemas más apremiantes de la industria petrolera mexicana y para mantener el liderazgo en la formación de estos profesionales, el número de lugares disponibles para ingresar se ha mantenido en estas cifras.

Sin embargo, a lo largo de los últimos 5 años se ha observado que el grado de conocimientos previos en Matemáticas que presentan los alumnos de nuevo ingreso a esta carrera, es deficiente y heterogéneo pero es necesario contar con datos reales para mantener esta observación y por ello, la dirección de la ESIQIE tomó la decisión de realizar un examen de diagnóstico en línea a la población de alumnos de nuevo ingreso en el semestre Enero – Junio 2017, mediante el uso de una plataforma informática alojada en el proyecto académico ESIQIE – Virtual. Esta actividad ya se había realizado con anterioridad desde el 2013 para estudios muestrales (Aguirre, 2015) y a partir del 2015 para estudios poblacionales (Aguirre, 2018) y basado en los buenos resultados obtenidos; la jefatura del Departamento de Ingeniería Química Petrolera (DIQP) solicitó a la autora, la aplicación del examen de diagnóstico en dos momentos del semestre: al inicio y al final, bajo la técnica de pre –test y post – test, con el objetivo de hacer un ejercicio académico para responder a la pregunta ¿existirá diferencia en las puntuaciones de los alumnos de nuevo ingreso a la carrera de IQP en conocimientos previos de Matemáticas al inicio y al final del semestre? y con la intención de apreciar si existe la mejoría en las puntuaciones iniciales y finales en el examen aplicado.

El sustento teórico de este estudio está basado en el diagnóstico analítico (Mesanza, 2000) 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 Matemáticas para una ingeniería. Del mismo modo, se consideraron las funciones de la evaluación diagnóstica (Mesanza, 2000) 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, si 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 y dar inicio al proceso de recuperación de las necesidades el alumno (Mesanza, 2000) con acciones conjuntas con el profesor y/o la institución. También 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 Modelo Educativo Institucional (MEI, 2004) que 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 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. Pág. 49) 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, pág. 54) y por ello, la autora encontró una zona de oportunidad para iniciar estos trabajos de evaluación diagnóstica modernizada. La incorporación del Campus Virtual en actividades académicas obedece a los lineamientos plasmados en el (MEI, 2004, pág.62) haciendo una exhortación a crear nuevos ambientes de aprendizaje.

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 cuentan 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.

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 ESIQIE - Virtual 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, 2014) que indica que no hay modo de llevar a cabo procesos de enseñanza-aprendizaje eficaces separando a los actores de los mismos en el espacio y en el tiempo, sin poner en juego una serie de recursos didácticos específicos, organizados sistemáticamente y por ello, el diseño del examen de diagnóstico 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 actividades de evaluación, 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 en línea. Este software es gratuito, se descarga inmediatamente desde el sitio oficial y puede ser instalado en una PC personal o en un servidor.

Por otro lado, realizar exámenes de diagnóstico no es una tarea ociosa para ninguna IES del país; por el contrario, en la actualidad, ya es necesario para contar con información lo más cercana posible sobre los antecedentes académicos de los alumnos de nuevo ingreso y como prueba de ello, existen evidencias de la realización de este tipo de exámenes en las materias básicas para estudiar una ingeniería, en diversas IES en México. Se pueden citar varios ejemplos como la Universidad Autónoma de Aguascalientes, que considera

un examen de diagnóstico para sus aspirantes en las licenciaturas de ingeniería (Aguascalientes, 2018), la Universidad Olmeca, el Instituto Tecnológico de Puebla; 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 (Aragón, UNAM, 2016) y (Aragón, UNAM, 2017), quienes reportan pocos puntajes muy altos 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 exámenes de este tipo para sus estudiantes de primer año a una ingeniería y por ello, el esfuerzo realizado por la ESIQIE a través del proyecto ESIQIE – Virtual, sólo confirma el interés por parte de estas instituciones de obtener una idea lo más cercana posible del nivel de conocimientos matemáticos previos de los alumnos de primer año.

Gracias a estas referencias, se logró articular el sustento teórico - conceptual de la actividad de los exámenes de diagnóstico en línea y se procedió a la adaptación de la plataforma informática señalada

Metodología

Esta experiencia académica se realizó en dos etapas: fase 1 de aplicación al inicio del semestre (pre – test) y la fase 2 de aplicación al finalizar el semestre (post – test). Las actividades propias de cada etapa se describen a continuación:

En la primera etapa:

a.1) Adaptación de la prueba. - el examen diagnóstico en línea que ya se había aplicado desde anteriormente para estudios muestrales (Aguirre, 2015), se adaptó, mejorando 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) 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, se creó una página de registro para asignar usuarios y contraseñas a los sustentantes de la evaluación diagnóstica (aportación realizada por alumnos del Programa Delfín en el 2013);

a.3) Verificación de acceso a la web. - se verificaron las comunicaciones de las direcciones IP de cada una de las computadoras de los centros de cómputo para el acceso de Internet;

a.4) 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.5) 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;

a.6) Programación de la aplicación del pre – test. - gracias a la participación de la Subdirección de Servicios Educativos e Integración Social de la ESIQIE, se programó la aplicación del examen de diagnóstico de Matemáticas en línea para que se realizara dentro de la semana de inducción del semestre Agosto – Diciembre 2017 a la población de alumnos de la carrera de IQP y para ello, se programó una sola sesión de 2 horas en todas las aulas de cómputo de la escuela;

a.7) Personal de apoyo. - la 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 del pre – test, quienes tomaron lista de asistencia a los sustentantes en cada uno de las aulas de cómputo que presentaron el examen y proporcionaron asesoría en dudas sobre acceso al sistema y realización del examen;

En la segunda etapa, se realizaron acciones para:

b.1) Programación de sesiones para el post – test. -el titular de la jefatura del DIQP en coordinación con la titular del DFB y la titular del DI de la ESIQIE, prepararon la asignación de las sesiones para la aplicación del examen de diagnóstico al finalizar el semestre ya indicado, para todos los alumnos de nuevo ingreso; asignando días, horarios y aula de cómputo;

b.2) Aplicación del examen. -la coordinadora del proyecto ESIQIE – Virtual (autora de este trabajo), coordinó la aplicación del post – test para la población de alumnos de la carrera de IQP y programó la apertura del sistema para esta actividad.

El tipo de estudio que se realizó fue:

Poblacional. -ya que se consideró a todos los alumnos de nuevo ingreso oficialmente inscritos en el 1er. semestre de la carrera de IQP que ofrece la ESIQIE, en el semestre ya indicado;

De campo. - ya que se obtendrían datos directos de los sustentantes en la aplicación del examen de diagnóstico de Matemáticas; Transversal. -ya que la aplicación del examen se realizaría en dos sesiones, durante la semana de inducción al inicio de semestre y al finalizar el mismo;

Descriptivo. -ya que el objetivo del estudio es describir el comportamiento de las puntuaciones de los sustentantes en el examen de diagnóstico de Matemáticas y tener una primera aproximación comparativa de sus

conocimientos previos al inicio del semestre y observar su modificación al finalizar el mismo;

Exploratorio. -ya que es la primera vez que se realiza una experiencia académica de este tipo en la ESIQIE, para obtener una idea inicial sobre el comportamiento de las puntuaciones obtenidas por los alumnos en los exámenes aplicados;

Cuasi-experimental. -ya que los grupos fueron formados por la Subdirección ya mencionada y no por la autora de este documento;

Piloto. -ya que al ser la primera vez que se realiza este tipo de experiencia académica, se desea obtener información inicial sobre la logística, el comportamiento del servidor que aloja el sistema informático y apreciar las diferencias en las puntuaciones obtenidas por los alumnos en las pruebas aplicadas.

La población objeto de estudio estuvo conformada por la *totalidad* de alumnos oficialmente inscritos (120) en el semestre ya indicado y que cumplieron con las actividades inherentes a su curso formal de Matemáticas Básicas, del 1er. semestre.

Resultados y discusión

La realización de esta experiencia académica fue exitosa en varios aspectos, se enlistan a continuación los resultados más sobresalientes, por etapas:

Se creó el espacio para el examen de diagnóstico de la materia de Precálculo, como se muestra en la Figura 2;

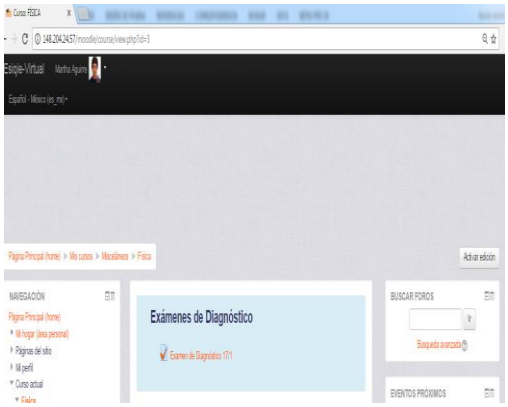


Figura 2. Impresión de pantalla de la creación del examen de diagnóstico en la plataforma ESIQIE – Virtual.

Una innovación relevante en este estudio piloto fue la creación de una página web específica para crear claves de usuario y contraseñas personalizadas y automatizadas para el alumno sustentante, con sus datos personales y de procedencia, como se presenta en la Figura 3

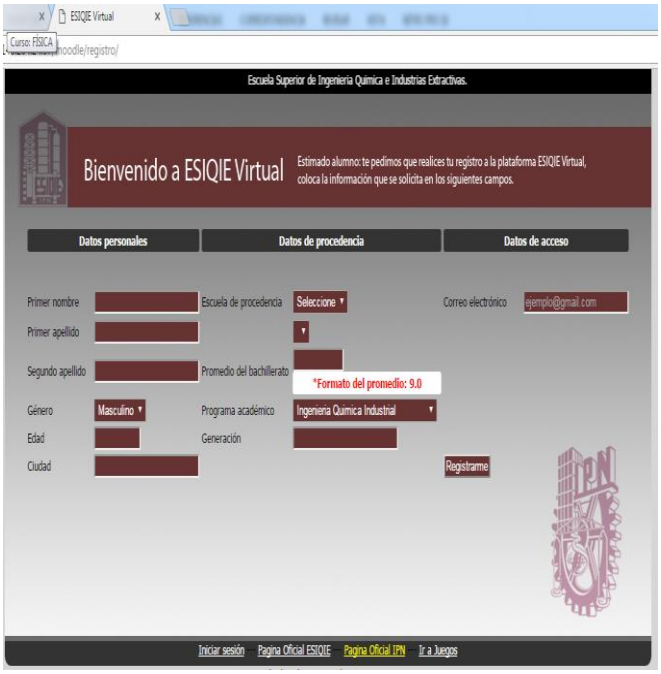


Figura 3. Impresión de pantalla del llenado de la página de registro al sistema ESIQIE – Virtual.

- Después del llenado del formulario, el sistema otorgó al sustentante, la clave de usuario y contraseña respectiva para el acceso al sistema, como se presenta en la Figura 4.



Figura 4. Impresión de pantalla de la clave de usuario y contraseña.

- Con estos datos, el sustentante ingresó al sistema y se dirigió al curso de Precálculo para iniciar el examen de diagnóstico respectivo, como se muestra en la Figura 5

- Al finalizar el examen diagnóstico, el sistema proporcionó los resultados de forma *inmediata* al alumno para realizar la revisión de aciertos y errores, como se presenta en la Figura 6;

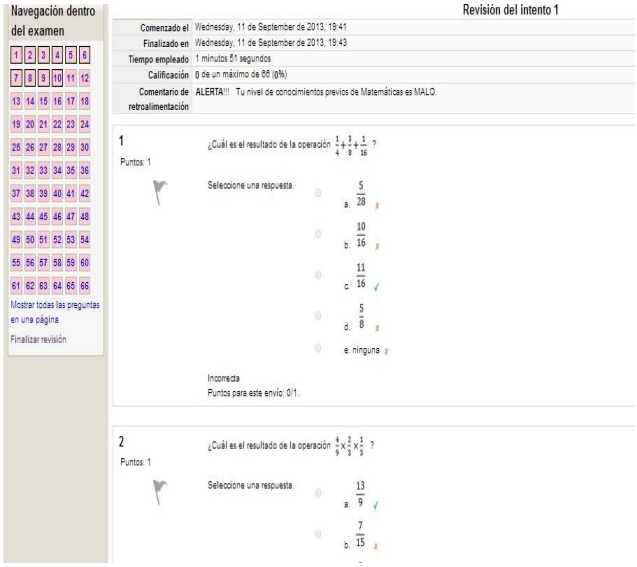


Figura 6. Impresión de pantalla de los resultados del examen para el sustentante.

- Se redujo drásticamente el tiempo de aplicación del examen. En las aplicaciones presenciales en papel, se invertían más de 2 horas y en la aplicación en línea, el tiempo de aplicación tuvo un promedio de 40 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 1 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*, aumentó la atención y concentración del sustentante para un examen de diagnóstico;
- El jefe del DIQP recibió 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 7;

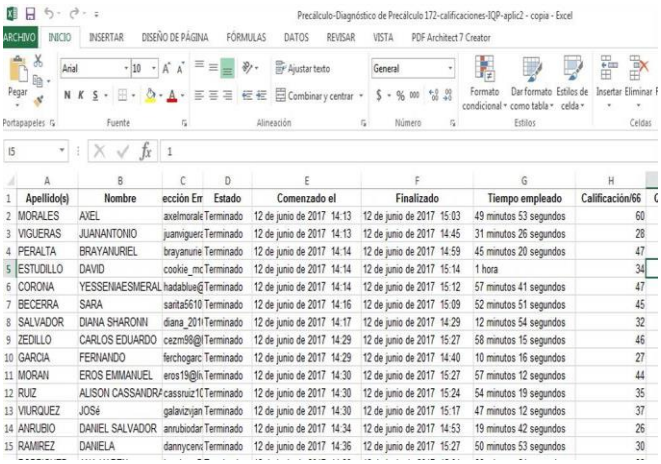


Figura 7. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones de los sustentantes.

A continuación, se presenta con el análisis estadístico comparativo de las puntuaciones del pre-test y post-test de los conocimientos de Matemáticas, se presentaron los sustentantes del 1er. semestre de la carrera de IQP para el semestre Enero – Junio 2017, en la siguiente tabla:

Tabla 2. Tabla comparativa del análisis estadístico descriptivo del pre-test y post-test de las puntuaciones obtenidas en conocimientos de Matemáticas.

Indicador estadístico	pre-test	post-test
promedio global	24.5	35.69047619
moda	25	32
mínimo	9	19
máximo	46	48
Desviación estándar	7.189585582	8.475180681

En la tabla 3, se presentan algunas de las puntuaciones obtenidas en las aplicaciones de pre-test y post-test de los alumnos del 1er. semestre de la carrera de IQP, el diferencial (puntuación final – puntuación inicial) obtenido por cada estudiante que presentó ambos exámenes y las fechas de aplicación. Se realizó una selección de los resultados más sobresalientes, tanto para los diferenciales positivos como para los diferenciales negativos.

Tabla 3. Comparativo de puntuaciones obtenidas por alumnos de nuevo ingreso a la carrera de IQP en el diagnóstico de Matemáticas.

Apellido (s)	Nombre	Aplicado el	Calificación/66	Diferencial
TORRES	ALFREDO	25 de enero de 2017 13:07	31	
TORRES	ALFREDO	12 de junio de 2017 14:55	48	17
GONZALEZ	BEATRZCECILIA	25 de enero de 2017 13:08	25	
GONZALEZ	BEATRZCECILIA	12 de junio de 2017 14:45	48	23
MORALES	AXEL	25 de enero de 2017 13:23	46	
MORALES	AXEL	12 de junio de 2017 14:13	60	14
GARCIA	FERNANDO	25 de enero de 2017 13:23	40	
GARCIA	FERNANDO	12 de junio de 2017 14:29	27	-13
VIGUERAS	JUANANTONIO	25 de enero de 2017 13:31	31	
VIGUERAS	JUANANTONIO	12 de junio de 2017 14:13	28	-3
ANRUBIO	DANIEL SALVADOR	25 de enero de 2017 13:46	32	
ANRUBIO	DANIEL SALVADOR	12 de junio de 2017 14:34	26	-6

En la tabla anterior, se presenta la fecha de aplicación del pre-test y la del post-test, así como la hora de aplicación. Se desea recordar que el examen de diagnóstico de Matemáticas que se aplicó a los alumnos consideró 5 ramas de las Matemáticas y está conformado por 66 reactivos. En el post-test, se aplicó el mismo examen, en las mismas condiciones que en la aplicación inicial y en los mismos centros de cómputo de le ESIQIE. En la tabla, se presentan los tres alumnos que obtuvieron las puntuaciones más altas en el post-test y los que obtuvieron los diferenciales negativos.

Es importante señalar que sólo se presentaron 41 de 72 alumnos oficialmente inscritos que conformaron la población de estudiantes de la carrera de IQP; los alumnos que no se presentaron, fue por decisión propia. En estos resultados se obtuvo que 38 de los 41 sustentantes (92%), presentaron diferenciales positivos; es decir, sus puntuaciones finales fueron mejores que las iniciales. Sólo 5 de 41 de los alumnos (12%), presentaron diferencial negativo y 3 de los 41 de los alumnos sustentantes (7%), presentaron diferencial cero; es decir, que ellos no presentaron mejora ni retroceso. El mayor diferencial positivo que se presentó fue de 35, lo que refleja una mejora notable y el menor diferencial positivo fue de 2. También se presentó un diferencial negativo muy apreciable con -13.

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 los centros de cómputo de esta casa de estudios para la aplicación de los exámenes en línea, 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 la titular del DFB, M. en E. Guadalupe Montserrat Torres Quiroz para el apoyo del personal administrativo y docente de este departamento en la ejecución de esta actividad; la confianza depositada en la autora por parte del titular del DIQP, Dr. Elías Rangel Salinas para iniciar los trabajos de evaluación bajo la técnica de pre-test y post-test; así como al apoyo incondicional de la Lic. Yadira Marisol Dávila Ugalde, jefa del Departamento de Informática (DI) y de todo su personal, durante la realización de las aplicaciones en los centros de cómputo de la ESIQIE.

Conclusión

La ESIQIE es una de las instituciones con mayor tradición en la formación de Ingenieros Químicos Petroleros en México y la oferta de pocos lugares para estudiar esta carrera, obedece al alto compromiso de esta comunidad académica, para ofrecer una sólida formación profesional para sus egresados y así, mantener el prestigio que los ha distinguido por más de 7 décadas en el ámbito petrolero, tanto nacional como internacional. Y es precisamente por este compromiso institucional y académico, que su comunidad está interesada en realizar estudios de tipo educativo para contar con datos lo más cercanos posibles sobre el nivel cognoscitivo de sus alumnos de nuevo ingreso, como la realización de evaluaciones diagnósticas de Matemáticas que se describe en este texto.

Las apreciaciones de los docentes sobre los deficientes niveles de conocimientos previos de Matemáticas de los alumnos de nuevo ingreso que se han presentado en los últimos 5 años, se ven confirmados con este tipo de experiencias académicas; donde toda la comunidad del departamento de DIQP, han colocado su interés en los resultados obtenidos e iniciar la toma de decisiones que lleve a esta comunidad educativa, a crear las estrategias más adecuadas para promover la nivelación de conocimientos previos es sus estudiantes de nuevo ingreso.

Los resultados que se presentan en este documento son satisfactorios y a su vez, muy motivantes. En una escuela pública del nivel superior, donde se imparte una ingeniería como el IPN, es poco común que los funcionarios acepten aplicar conocimientos clásicos sobre Evaluación y metodologías propias de esta área del conocimiento, para determinar los niveles de conocimientos previos en sus alumnos de nuevo ingreso; pero gracias a los buenos resultados previos que se obtuvieron en el 2013 y 2014, se propuso indagar si los estudiantes presentaban diferencias en sus puntuaciones en el examen de diagnóstico de Matemáticas, aplicado al inicio y al final del primer semestre de la carrera que cursan.

Comprobar que un amplio porcentaje de los alumnos oficialmente inscritos a la carrera de IQP obtuvieron diferenciales positivos (91 %), son resultados que por primera vez se obtienen en esta casa de estudios y por ello, son estimulantes para los integrantes del equipo de trabajo que realizó estaprueba piloto, para continuar con experiencia académicas como esta y procurar, ampliar la cobertura de este estudio hacia las otras dos carreras que se imparten en ESIQIE.

Es importante reconocer que llevar a cabo este tipo de estudios, implica la voluntad de todos los miembros de su comunidad – funcionarios, docentes, personal administrativo y coordinadores del proyecto ESIQIE – Virtual – para lograr negociaciones exitosas y colocar la infraestructura institucional, en la realización de estudios de tipo educativo; como se logró con los titulares de los departamentos académicos del DFB, DIQP y el DI de la ESIQIE, para la segunda aplicación del examen de diagnóstico.

Es bien sabido que las IES en México, están sometidas e un fuerte escrutinio por parte de instancias gubernamentales y organismos privados como el Consejo de Acreditación de la Enseñanza de la Ingeniería (CACEI) para presentar datos y acciones concretas sobre evaluaciones diagnósticas a sus estudiantes de nuevo ingreso y la ESIQIE, no es la excepción. Así que, presentar datos de experiencias exitosas como la que se documenta; otorga otro elemento más de valía y calidad para todos los actores que trabajan en estaescuela y sienta un precedente para las generaciones futuras de docentes, funcionarios y personal administrativo para mantener y dar seguimiento a proyectos que presentan sus académicos y/o investigadores, en aras de la mejora continua de la calidad educativa.

Finalmente, la incorporación de las herramientas tecnológicas como las plataformas educativas gratuitas (MOODLE), se puede convertir en el aliado más poderoso de la comunidad docente, para mejorar los procesos de evaluación diagnóstica, continua y sumativa de cada una de las unidades de aprendizaje que se impartan en el programa de la carrera de IQP y así, enfrentar de manera firme los retos que presenta la masificación educativa en el nivel de educación superior. El proyecto ESIQIE – Virtual, iniciado por una servidora hace 7 años, es una muestra de que los docentes con deseos de innovar su docencia y realizar proyectos de investigación educativa, pueden llevarlos a cabo y así, iniciar la migración de la educación superior tradicional hacia nuevas modalidades educativas dónde la tecnología, es un soporte sólido y al alcance de la mano de cualquier docente.

Referencias

Aguirre Jones Martha Patricia. (2020). Quiero estudiar una ingeniería, ¿estaré listo? Plaza y Valdés. México.

Aguirre J.M.P., 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. http://somece2015.unam.mx/anterior.html

Aguirre J.M.P., Rangel Z.L.I. (2018). Expansion del proyecto esiqie – virtual para el examen diagnóstico en línea de conocimientos básicos, en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. Memorias XIX Simposium Internacional "Aportaciones de las Universidades a la Docencia, a la Investigación, la Tecnología y el Desarrollo", ESIQIE – IPN.

Alfonso Sánchez Ileana R. (2014). La educación a distancia. consultado el 15 – Agosto – 2014. http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol11_1_03/aci02103.htm

Excélsior/Nacional. (2014). IPN aplicará en fin de semana examen para nivel superior. Recuperado el 21 de Junio http://www.excelsior.com.mx/nacional/2015/05/29/1026658

Gallego Cano José Carlos. (201). Guía de Moodle 1.9.14+. Plataforma a Distancia. Gobierno de Cantabria.

http://www.aragon.unam.mx/unam/diagnostico/ingenierias2016/DCFMI_CONOCIMIENTOS/IMC_MATE.pdf Recuperado 13/12/2018.

http://www.aragon.unam.mx/unam/diagnostico/ingenierias2017/DCFMI_CONOCIMIENTOS/ICO_MATEMAT.pdf Recuperado 13/12/2018.

https://www.uaa.mx/direcciones/sg/ce/wp-content/uploads/2011/04/INFORMACION-GENERAL-DE-ADMISION-LICENCIATURA-2018-1.pdf Recuperado 13/12/2018.

http://www.olmeca.edu.mx/petrolera Recuperado 13/12/2018.

http://www.itpuebla.edu.mx/portalitp/Aspirantes/convocatoria.html Recuperado 13/12/2018.

Instructional Telecomunications Council (2015). En http://biblioteca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concepto_educacion_a_distancia/e2.htm consultado el 10 – Febrero – 2015

Instituto Politécnico Nacional. (2014). Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. México.

Mesanza López Jesús. Diccionario Ciencias de la Educación. 14ª. Ed. Santillana. México. 1431 pp.

Notimex/ acciones. (2014). IPN tiene casi 23 mil lugares para aspirantes a nivel superior. Recuperado junio 21 http://www.notimex.com.mx/acciones/verNota.php?clv=142684

Olivares, A. E. (2014). *La Jornada*/Sociedad y Justicia. Queda 117 mil 29 aspirantes sin lugar para estudiar en la UNAM. Recuperado el 21 de junio del 2014 de http://www.jornada.unam.mx/2015/03/30/sociedad/033n1soc

Peralta, C. H. (2006). Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre. Bolivia. 186 pp. Recuperado febrero 10 del 2015. en: 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. Recuperado el 21 - junio - 2014 http://www.educacionyculturaaz.com/educacion/quedaran-fuera-de-ipn-en-nivel-superior-72-mil-aspirantes

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

QUÍMICA AMBIENTAL

Química analítica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF): Validación y aplicación en suplementos alimenticios

Domínguez Cruz Felipe Guadalupe[1], Reza Delgado Michelle[2], Gabaldón Yáñez Aylín Yarely[1], Márquez Montes María Guadalupe[1], Beltrán Piña Blanca Gladiana[1]*

[1]Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Enfermería y Nutriología, Departamento Toxicología y Salud en el Trabajo. Campus II, Periférico de la Juventud, Chihuahua, Chihuahua. C.P. 31125. México.
[2]Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica. Campus II, Periférico de la Juventud, Chihuahua, Chihuahua. C.P. 31125. México.

*Autor para correspondencia: bbeltran@uach.mx

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Metales-pesados, suplementos alimenticios, TXRF

Keywords:
Heavy-metals, food supplements, TXRF

RESUMEN

Los suplementos alimenticios (SA) pueden contener metales pesados con la propiedad de bio-acumularse en humanos. El objetivo de esta investigación fue validar y aplicar un método analítico para determinar Pb, As, Cr y Hg en SA por TXRF. La metodología de validación fue conducida mediante un análisis multivariante utilizando un diseño central compuesto (CCD). Los valores críticos para cada variable de estudio fueron establecidos. Se obtuvieron excelentes prestaciones analíticas como LODs de 0.59, 0.41, 0.57 y 0.75 µg L^{-1} y LOQs de 1.95, 1.35, 1.9 y 2.5 µg µg L^{-1} para Pb, As, Cr y Hg, respectivamente. Se logró una excelente exactitud y precisión en las mediciones (%RSD). Se utilizó un volumen de muestra de 10 µL. La frecuencia de análisis fue 9 h^{-1}. El estudio de recuperación mostró la aplicabilidad de TXRF (porcentajes de recuperación 91-108%). Un material de referencia certificado BCR-610 fue analizado, obteniendo valores estadísticamente aceptables.

ABSTRACT

Food supplements (SA) may contain heavy metals with the property of bio-accumulation in humans. The objective of this investigation was to validate and apply an analytical method to determine Pb, As, Cr and Hg in SA by TXRF. The validation methodology conducted through a multivariate analysis using a central composite design (CCD). Critical values for each study variable were established. Excellent analytical performance was obtained as LODs of 0.59, 0.41, 0.57 and 0.75 µg L^{-1} and LOQs of 1.95, 1.35, 1.9 and 2.5µg µg L^{-1} for Pb, As, Cr and Hg, respectively. Excellent accuracy and precision in measurements were achieved (% RSD). It was selected a sample volume of 10 µL. The frequency of analysis was 9 h^{-1}. The recovery study demonstrated the applicability of TXRF (recovery percentages 91-108%). A BCR-610 certified reference material was analyzed, obtaining statistically acceptable values.

Introducción

Las formas comprobadas para perder peso son: comer alimentos saludables, reducir calorías y mantenerse activo físicamente. Sin embargo, no es fácil hacer estos cambios de estilo de vida, entonces tomar un suplemento dietético o fármaco es una alternativa por la que optan algunas personas. Los fabricantes de suplementos dietéticos para adelgazar venden y afirman que los productos ayudan a bajar de peso mediante la absorción de grasas o de carbohidratos, reducción del apetito o aceleración del metabolismo. Sin embargo, hay pocas pruebas científicas de que los suplementos para adelgazar funcionen. La problemática incluye que algunos suplementos son caros, otros podrían interactuar o interferir con los medicamentos y causar serios daños a la salud, especialmente en personas que tienen presión arterial alta, diabetes, enfermedad cardíaca u otros problemas médicos (AHPA, 2009).

Los suplementos dietéticos para adelgazar contienen ingredientes como hierbas, fibras y minerales en distintas cantidades y combinaciones. Se venden en cápsulas, tabletas, polvos y líquidos y algunos cuentan con docenas de ingredientes (Maswadeh y Al-Jarbou, 2011). Dentro de estos ingredientes podemos encontrar sustancias tóxicas para el ser humano, por ejemplo, metales pesados. Los metales pesados son elementos que tienen la propiedad de bio-acumularse en el organismo humano, causando graves trastornos a la salud como irritabilidad, mareos, daños neurológicos, al sistema óseo, cáncer, enfermedades degenerativas, entre otros (Ghaedi y Soylak, 2008). El arsénico, plomo, cromo y mercurio son los metales pesados que comúnmente se pueden encontrar en los suplementos alimenticios, a causa del proceso de manufactura de los mismos (AHPA, 2009). Debido al efecto tóxico, aún a concentraciones traza, es necesario cuantificar su presencia.

Existen técnicas analíticas novedosas con elevada sensibilidad, precisión, confiabilidad y bajos límites de detección en muestras de tipo ambiental, biológicas, alimentos y farmacéuticas (Luna et al., 2007; Soylak, 2011; Stancheva et al., 2013). Sin embargo, algunas son costosas y el tratamiento de la muestra es complicado.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), permite el análisis de muestras biológicas (Wróbel et al., 2017; Gruber et al., 2020), ambientales (Beltrán et al., 2019) y de alimentos (Dalipi et al., 2016), como los suplementos alimenticios. Dentro de las ventajas que presenta la técnica, se encuentran, mínimo consumo de muestra, las muestras se pueden analizar directamente sin ninguna preparación previa y se pueden llegar a obtener sensibilidades a niveles de concentraciones traza ($\mu g L^{-1}$). Además, la cuantificación mediante TXRF permite analizar por triplicado las muestras y utilizar un estándar interno, el cual puede ser Galio, corrigiendo los posibles ruidos instrumentales y asegurando la precisión y exactitud de los métodos.

En la TXRF, los rayos X, se hacen incidir sobre una muestra, entonces, los átomos del elemento a analizar se excitan y emiten una longitud de onda (λ) característica del elemento que se requiera analizar. La λ emitida es proporcional a la concentración, lo que permite el análisis cuantitativo (Székely et al., 2014).

Considerando la problemática existente con el uso indiscriminado de suplementos alimenticios para perder peso, el contenido de metales pesados en algunos de ellos por malas prácticas de elaboración, la poca o nula información que existe sobre el uso de la TXRF para analizar este tipo de muestra y además con la finalidad de propiciar mayor concientización e investigación sobre el tema, que conlleve a la disminución de los riesgos por los metales pesados en los SA, el objetivo de esta investigación fue desarrollar y validar una nueva metodología analítica sensible, de bajo costo, que permita analizar metales pesados en muestras de SA mediante TXRF.

Metodología

Materiales

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico: ácido nítrico, HNO_3 (J.T. Baker 69% v/v); EDTA (J.T. Baker); estándares certificados Pb y Ga (Sigma-Aldrich), Cr, As, Hg, (Cresent Chemical Co., Inc.), todos con una concentración de 1000 mg L^{-1}; peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (J.T. Baker 30% v/v).

Se prepararon disoluciones con diferentes concentraciones de Pb, Cr, As y Hg, a partir de un estándar de 1000 mg L^{-1}. Los estándares fueron diluidos en una disolución 0.3 mol L^{-1} de HNO_3. En el caso de Hg, se utilizó una disolución con las siguientes concentraciones y reactivos: 0.01 mol L^{-1} de EDTA y 0.01 mol L^{-1} de HNO_3. El estándar interno empleado para todas las mediciones fue el galio (Ga, 10 µg L^{-1}), con el objetivo de corregir los posibles ruidos o desviaciones en las mediciones del instrumento.

Instrumento

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por reflexión total TXRF, marca Bruker S2 Picofox spectrometer (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlín, Alemania). La resolución de energía fue de 165 eV a 5.9 KeV, equipado con un tubo de Molibdeno, el cual operó a 600 µA y 50 kV. El software ESPECTRA (versión 7) fue utilizado para el

procesamiento de los datos. Las líneas espectrales utilizadas para Pb, Cr, Ga, As y Hg fueron $L_{-\alpha}$ 10.5 KeV, $K_{-\alpha}$ 5.4 KeV, $L_{-\alpha}$ 9.2 KeV, $K_{-\alpha}$ 10.5 KeV y $L_{-\alpha}$ 10 KeV, respectivamente.

Un volumen de muestra de 10 µL fue colocado en el centro de un porta-muestras (disco de cuarzo) de forma precisa y utilizando una micro-pipeta automática. Posteriormente, las muestras en los discos fueron llevadas a sequedad a 60°C. La introducción de las muestras en el detector se llevó a cabo utilizando un *cassette* porta-muestras, el cual cuenta con 25 espacios para colocar los discos. El tiempo de lectura para cada muestra fue de 400 s, permitiendo una frecuencia de análisis de 9 h^{-1}. Los discos de cuarzo utilizados y material de vidrio, se sometieron a un estricto protocolo de limpieza.

Optimización de las variables del método

La optimización del método TXRF, fue llevado a cabo mediante un diseño central compuesto (CCD, *central composite design,* por sus siglas en inglés), considerando seis puntos centrales y las siguientes variables: concentración de EDTA, en un rango entre 0 – 0.1 mol L^{-1}; tiempo de lectura (100 – 500 s); concentración de HNO_3 (0.01 – 1 mol L^{-1}). El rango de las variables independientes se basó en experimentos preliminares y considerando la bibliografía (Beltrán, y otros, 2019). Se obtuvieron un total de 20 experimentos, los cuales se corrieron de forma aleatoria. Todos los resultados fueron analizados usando el software Minitab®17, considerando un nivel de significancia del 95%.

Parámetros analíticos

Una vez optimizadas las variables analizadas, se calcularon los parámetros analíticos del método: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), precisión y reproducibilidad (%RSD), rango de trabajo (µg L^{-1}), frecuencia de análisis (h^{-1}). El LOD fue estimado a partir de la desviación estándar de tres mediciones del blanco dividido entre la pendiente de la curva de calibración ($3s/m$). El LOQ se calculó de la desviación estándar de 10 mediciones del blanco dividido entre la pendiente de la curva de calibración ($10s/m$).

Se construyó una curva de calibración para cada analito en un rango de concentración de entre LOQ – 100 µg L^{-1}, graficando en el eje de las *y* (área de pico del analito/área de pico de Ga) contra las concentraciones correspondientes (eje *x*). La concentración de las muestras analizadas fue calculada considerando los datos de la curva de calibración correspondiente a cada elemento: *m* y *b* (intercepción con el eje de las *y*). Estos cálculos se realizaron siguiendo las recomendaciones de las guías IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, *por sus siglas en inglés*) y FDA (*Food and Drug Administration, por sus siglas en inglés*) (Shrivastava y Gupta, 2011).

Preparación de las muestras

Cuatro suplementos dietéticos: quemador de grasa (A-01), laxante (A-02), raíz de tejocote (A-03) y aceite Omega 6, 12 (A-04) fueron recolectados al azar de proveedores mexicanos locales. El criterio de selección de los suplementos dietéticos se basó en el alto consumo y la popularidad en el tratamiento para la pérdida de peso. La composición de todos los suplementos dietéticos incluye compuestos orgánicos (carbohidratos, proteínas, lípidos y vitaminas) y compuestos inorgánicos (Zn, Cu, Fe, Ca, entre otros). Por razones de confidencialidad, los productos estudiados no serán identificados.

Una de las ventajas de la técnica TXRF, es que permite trabajar con pequeñas cantidades de muestra al mismo tiempo que se reduce la cantidad de reactivos utilizados para la digestión ácida.

Aproximadamente, se pesó de 0.020 - 0.050 g muestra en un tubo de polipropileno de 15 mL. Luego, se adicionó 5 mL de H_2O y 485 µL de HNO_3 concentrado y se dejaron en reposo por 15 minutos. Posteriormente, se agregó 100 µL de H_2O_2 y 100 µL de HCl concentrado. Se taparon los tubos con sus respectivas roscas. Se utilizó un vórtex para agitar las muestras. Los tubos fueron acomodados en una gradilla e introducidos en un baño maría con tapadera a 80°C, durante 8 horas. Finalmente, las muestras digeridas fueron filtradas, llevadas a sequedad y aforadas a un volumen de 25 mL con una disolución 0.3 mol L^{-1} de HNO_3 y 10 µg L^{-1} de Ga. En las muestras en donde se analizó el Hg, la disolución de aforo utilizada contenía una concentración de 0.01 mol L^{-1} de HNO_3, 0.01 mol L^{-1} de EDTA y 10 µg L^{-1} de Ga. Todos los blancos y las muestras fueron analizados por triplicado.

Análisis de material de referencia certificado

En lo que concierne a Pb y As, se utilizó un material de referencia certificado BCR-610 (agua de pozo) para la validación del método, ajustando la concentración de HNO_3 a 0.3 mol L^{-1}, sin ningún procedimiento de digestión previo.

Estudio de recuperación en muestras de suplementos alimenticios

La precisión del método fue calculada mediante un estudio de recuperación de analito (Pb, Cr, As, Hg). A cada muestra se le adicionó una concentración conocida (20 µg L^{-1}) de cada elemento, para luego calcular porcentajes de recuperación. El criterio de aceptación del *PR* para una correcta medición fue establecido como 90% ≤*PR* ≥ 110%.

Resultados y discusión

Optimización de variables

Generalmente, una optimización de variables implica realizar un diseño factorial completo 2^k (Screening), para identificar las variables que significativamente afectan el proceso en estudio. Sin embargo, gracias a estudios preliminares, se conocían las variables que tenían influencia en la detección de Pb y Cr mediante la técnica TXRF (Beltrán et al., 2019). Es por ello, que se tomaron en consideración estos valores ya establecidos y la bibliografía existente, para realizar directamente un CCD, incluyendo las variables de respuesta para Pb, Cr, As y Hg. El objetivo en un principio era establecer un método que permitiera la detección simultánea de los cuatro elementos en suplementos alimenticios, con el compromiso entre una mejor sensibilidad, respuesta, el mínimo consumo de reactivos y menor desgaste de la lámpara del equipo. Cuando los datos obtenidos del CCD no se ajustan a ningún modelo probado, es posible utilizar la función de Deseabilidad (D).

En la Tabla 1, se muestra la matriz de experimentos realizados en el CCD, un total de 20 experimentos incluyendo 6 puntos centrales.

Tabla 1. Matriz del diseño experimental (CCD) y la respuesta analítica.

Exp.	Variables independientes			Respuesta			
	EDTA (mol L^{-1})	Tiempo (s)	HNO_3 (mol L^{-1})	Cr	As	Pb	Hg
1	0.005	300	0.505	680.3	2260.3	884.0	830.0
2	0.005	300	0.505	756.3	1870.7	884.0	830.0
3	0.005	300	0.01	335.5	2230.3	1104.0	883.5
4	0.01	100	1	458.5	709.0	247.3	198.0
5	0.01	500	1	937.0	3377.0	1194.7	883.3
6	0.01	300	0.505	954.0	3741.7	1450.7	1343.0
7	0	300	0.505	978.3	3371.7	1905.7	204.0
8	0.005	100	0.505	199.3	768.7	395.0	126.3
9	0	500	0.01	1093.0	4033.7	2539.0	238.3
10	0.005	300	1	901.0	3036.5	1168.0	589.0
11	0	100	1	291.7	751.7	464.0	189.0
12	0.01	100	0.01	222.7	872.7	210.0	212.0
13	0.005	300	0.505	680.3	2260.3	884.0	830.0
14	0.005	300	0.505	756.3	1870.7	847.0	830.0
15	0	100	0.01	402.7	1210.3	623.3	97.0
16	0.005	500	0.505	878.0	3196.5	1256.5	597.0
17	0.01	500	0.01	954.0	3741.7	1450.7	1343.0
18	0	500	1	1203.0	3782.0	2303.5	232.0
19	0.005	300	0.505	761.3	2239.0	884.0	830.0
20	0.005	300	0.505	884	2313	884	830

La tabla ANOVA, mostró que no existió un buen ajuste de los datos a los modelos probados, por lo cual no fue posible proponer un modelo multivariado, ya que, todos los coeficientes de ajuste (r^2) no tuvieron significancia a un nivel de confianza del 95%. Por este motivo se utilizó la función de "Deseabilidad" como una solución para combinar las respuestas de múltiples factores en una función. Las respuestas de cada factor (x_i, i = 1, 2..., k) se transforman en una medida ordinal adimensional (d_i, donde $0 \geq d_i \geq 1$. Un valor de cero (0) designa la respuesta como indeseable y un valor de "1" indica una respuesta deseable. La forma de la función de deseabilidad (D) fue utilizada considerando el criterio de maximizar las respuestas analíticas (López-Ríos, 2018).

En un primer análisis de las cuatro variables de respuesta, se obtuvo un valor de deseabilidad general (D) bajo (0.7747) y la tabla ANOVA, mostró que no existió un buen ajuste de los datos a los modelos probados (Figura 1 inciso a). Se procedió a realizar un segundo análisis de variables de respuesta, excluyendo al Hg (Figura 1 inciso b), el en cual se observó un valor óptimo de deseabilidad igual a 0.98. En este caso la variable "Tiempo" y [HNO3] fueron significativas para Pb, As, Cr y su valor crítico fue establecido en 500 s y 0.3 mol L^{-1}, respetivamente. Sin embargo, buscando un compromiso entre la sensibilidad de la técnica y el tiempo de vida de la lámpara, la variable "Tiempo" fue finalmente puesta en 401 s, sin que el valor de deseabilidad (D=0.9163) fuera afectado (Figura 1 inciso b). La tabla ANOVA mostró que la variable [EDTA] no fue significativa para las respuestas de Pb, As, Cr, por lo cual, su valor fue establecido como cero (0) mol L^{-1}. A este método se le dio el nombre de TXRF_sup1.

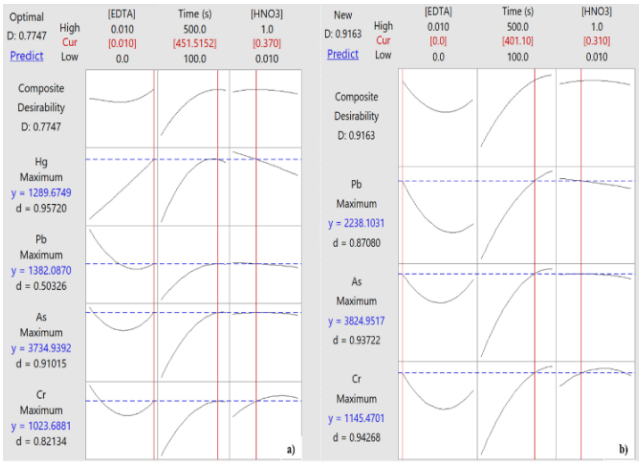


Figura 1. Gráfica de optimización de respuestas analíticas. a) Primer análisis para las respuestas de Pb, Cr, As, and Hg (D=0.7747); b) Segundo análisis sin la respuesta de Hg (D=0.9163).

En la Figura 2 (inciso a y b), se presenta el análisis de datos para la variable de respuesta Hg, obteniéndose los valores críticos de 0.010 mol L^{-1}, 431 s y 0.010 mol L^{-1},

para las variables de [EDTA], "Tiempo" y [NHO_3], respectivamente. El valor D=1 no fue afectado con la disminución de la variable "Tiempo", por lo que también fue fijado en 401 s, igual que en el caso anterior.

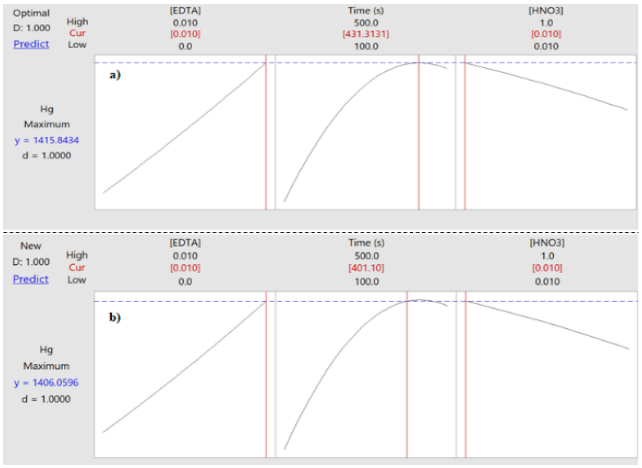


Figura 2. Optimización de respuesta: a) Primer análisis con la respuesta analítica de Hg (D=1); b) Segundo análisis modificando el tiempo de lectura (D=1).

3.2 Cálculo de parámetros analíticos

Los parámetros analíticos fueron evaluados bajo las condiciones experimentales óptimas y se encuentran resumidos en la Tabla 2. Se construyeron curvas de calibración para cada elemento graficando la relación de [área del pico del elemento correspondiente/área del pico de galio] versus la concentración. Los estándares, blancos y muestras, fueron medidos por triplicado. Las curvas de calibración alcanzaron resultados estadísticamente satisfactorios ($r^2 \geq 0.999$). La frecuencia de análisis fue de 9 muestras por hora. El volumen de muestra utilizado fue de 10 µL.

Tabla 2. Parámetros analíticos del método TXRF_sup1 y TXRF_sup2.

	Elementos			
Parámetros	Pb	As	Cr	Hg
LOD (µg L^{-1})	0.59	0.41	0.57	0.75
LOQ (µg L^{-1})	1.95	1.35	1.9	2.5
Repetitividad RSD%	3.3	1.6	5.1	1.71
Reproducibilidad RSD %	3.26	1.96	5.27	4.77
Rango lineal (µg L^{-1})	1.95-100	1.35-100	1.9-100	2.5-100
Coeficiente de determinación (r^2)	0.9997	0.9995	0.9994	0.9995

El límite de detección (LOD) es la concentración más baja que se puede detectar, pero no necesariamente cuantificada. Los límites de detección para Pb, As, Cr y Hg fueron más bajos que los LOD obtenidos con un método ICP-MS para el análisis cuantitativo de elementos tóxicos en tabletas herbales (Sudhir y Suryawanshi, 2015). En contraste, existen otros métodos ICP-MS que presentan mejores LOD (Tabla 3) que los obtenidos en los métodos TXRF que se han propuesto (Łozak et al., 2012; Bobaker et al., 2019). Sin embargo, la técnica ICP-MS requiere muestras altamente purificadas, empleando en ocasiones métodos de separación o purificación costosos. Además, estos métodos utilizaron una mayor cantidad de muestra (0.3 a 15 g) y reactivos para los procedimientos de digestión (3 a 7.5 mL de HNO_3) en comparación con los métodos TXRF_DS_1 y TXRF_DS_2 propuestos. Nuestros métodos utilizan una dilución final de muestras entre 10-25 ml (4 veces menor que otros métodos propuestos) (Tabla 3). Por otra parte, se requirió un volumen de muestra de 10 µL, lo que contribuye a la minimización de residuos. Otra ventaja es que la técnica analítica TXRF no requiere gas argón ni sistemas de generación de hidruros. Los LOQ estuvieron en el rango de 1.35-2.5 μgL^{-1}.

La precisión se calculó bajo el parámetro de la repetitividad y reproducibilidad, evaluándose como desviación estándar relativa (% RSD). La repetitividad se calculó en base a cinco mediciones consecutivas de una solución estándar (20 µg L^{-1}) utilizando el mismo procedimiento de medición y las mismas condiciones de operación. La reproducibilidad se obtuvo de los resultados obtenidos de cinco mediciones consecutivas de solución estándar (20 µg L^{-1}) en un día de análisis diferente. Para todos los elementos referidos en el análisis, los valores de %RSD son inferiores al 20%, según lo recomendado por la USP Pharmacopeia (USP, 2015).

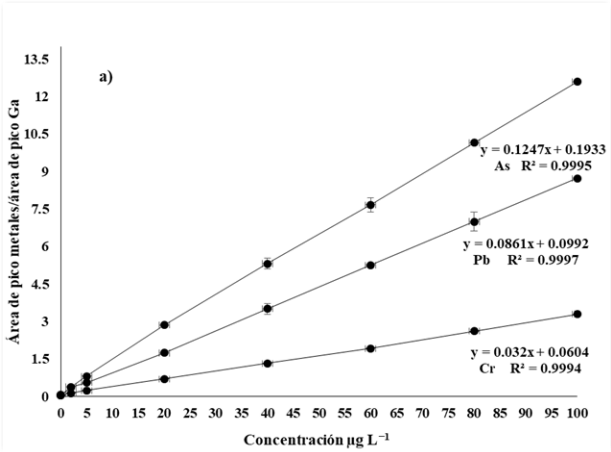


Figura 3. Curvas de calibración para As, Pb y Cr.

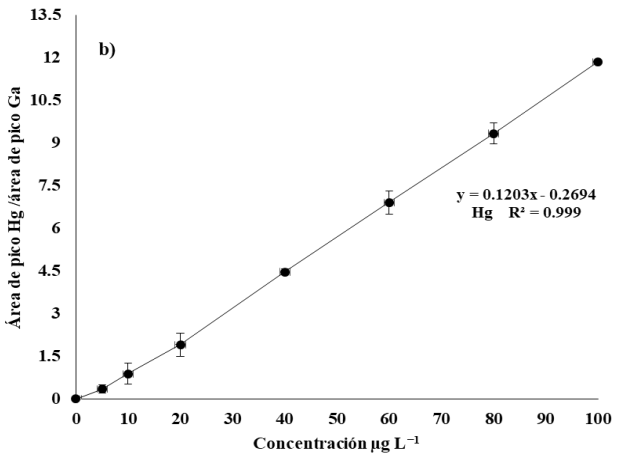


Figura 4. Curva de calibración para el Hg.

Tabla 3. Comparación de los LODs alcanzados con ICP-MS y los obtenidos por TXRF.

Técnica analítica	LODs (µg L⁻¹) Pb	As	Cr	Hg	Referencia
TXRF	0.590	0.410	0.570	0.750	Trabajo presentado
ICP-MS	5.000	5.000	2.500	1.000	Sudhir y Suryawanshi, 2015
ICP-MS	0.198	0.004	0.011	---	Łozak et al., 2012
ICP-MS	0.002	0.010	---	---	Bobaker et al., 2019

3.3 Análisis de material de referencia certificado

Con el objetivo de completar la validación del método TXRF_sup1, se analizó un material de referencia certificado BCR-610 para Pb y As. Los valores certificados como los obtenidos mediante tres réplicas de cada material (n=3) fueron expresados como la media y su desviación estándar. La prueba *t* para la comparación de medias reveló que no existen diferencias significativas a un nivel de confianza del 95% entre los valores obtenidos con el método TXRF_sup1 y los valores certificados. Para los demás elementos, no se contó con un material de referencia, ver tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis de los materiales de referencia certificados.

Elemento	[a]Valor obtenido (µg L⁻¹)	Valor de referencia (µg L⁻¹)	Material certificado
Pb	7.85 ± 0.04	7.78 ± 0.13	BCR-610 (agua de pozo)
As	10.4 ± 0.25	10.8 ± 0.40	

[a]Resultados expresados como la x ± *s* (n=3).

Estudio de recuperación en muestras de suplementos alimenticios

La aplicabilidad y versatilidad del método TXRF_sup1 y TXRF_sup2 fue probada en el análisis de Pb, As, Cr y Hg en matrices de muestras de suplementos alimenticios. El pretratamiento de muestra se menciona en el apartado de "Preparación de muestras". Las concentraciones de los metales fueron obtenidas mediante el uso de los parámetros de curvas de calibración que se muestran en las Figuras 3 y 4.

Se adicionó una concentración conocida de 20 µg L^{-1} de cada elemento a las muestras. Las recuperaciones obtenidas de Pb, As, Cr en las muestras A-01 y A-02 oscilaron entre 91% y 105%. Las concentraciones de Hg en estas muestras fueron inferiores a los LODs propuestos. Estas muestras fueron analizadas por el método TXRF_DS_1.

Los porcentajes de recuperación en el análisis de Hg se probaron una vez más en dos muestras A-03 y A-04 por el método TXRF_DS_2. Los altos valores de recuperación indicaron claramente la ausencia de pérdida de analito durante la etapa de preparación de la muestra y que la sensibilidad no fue influenciada por la matriz de muestras de suplementos dietéticos. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis de suplementos alimenticios con adición de estándar.

Muestra	Elemento	Adicionado (µg L⁻¹)	[a]Obtenido (µg L⁻¹)	% Recuperación
	Pb	0	2.60 ± 0.17	
		20	22.9 ± 0.60	102
A_01	**As**	0	1.50 ± 0.06	
		20	22.5 ± 1.10	105
	Cr	0	31.6 ± 0.46	
		20	52.1 ± 0.50	102
	Pb	0	1.80 ± 0.10	
		20	19.90 ± 0.10	91
A_02	**As**	0	0.50 ± 0.45	
		20	22.2 ± 0.40	108
	Cr	0	18.6 ± 0.30	
		20	39.6± 0.010	105
A_03	**Hg**	0	0.37 ± 0.30	
		20	20.15 ± 0.10	100
A_04	**Hg**	0	0.10 ± 0.008	
		20	20.40 ± 0.30	101

[a]Resultados expresados como la x ± *s* (n=3).
[b]Concentraciones encontradas en las disoluciones analizadas.

En cuanto a los límites permisibles de metales pesados en suplementos alimenticios, las normas definidas por diferentes organizaciones internacionales presentan discrepancias en lo que respecta al listado de elementos y a los límites de cumplimiento para cada elemento. Mientras que las directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS) propusieron niveles permisibles de Pb (10 μg g^{-1}) en materias primas medicinales y suplementos dietéticos (WHO, 2011). Por otra parte, para los suplementos alimenticios a base de plantas la Comisión Europea estableció límites de 3 μg g^{-1} y 0.1 para Pb y Hg, respectivamente (EC, 2018). La USP recomendó límites permisibles (en μg g^{-1}) para Pb (0.5), As (0.15) y Hg (1.5) en suplementos dietéticos (Pinheiro et al., 2019).

Las concentraciones de las muestras fueron expresadas como μg de metales pesados por gramo de muestra.

Para la muestra A_01, se obtuvieron 1.121 μg g^{-1} Pb, 0.647 μg g^{-1} As y 13.621 μg g^{-1} Hg. Por otra parte, la muestra A_02 contenía 1.324, 0.368 y 13.676 μg g^{-1}de Pb, As y Cr, respectivamente. En estas muestras no se encontró Hg.

Para las muestras A_03 y A_04, los contenidos de Hg, fueron 0.42 μg g^{-1} y 0.119 μg g^{-1}. Estas muestras fueron analizadas con el método TXRF_2, exclusivo para mercurio.

Los resultados muestran que los métodos TXRF_1 y TXRF_2, pueden cuantificar sin ningún problema concentraciones de metales pesados a niveles traza, aún por debajo de los límites máximos permisibles impuestos por las normas internacionales. La TXRF, se presenta como una herramienta útil para el monitoreo de metales pesados en suplementos alimenticios, mediante lo cual se puede asegurar la calidad de estos productos antes de salir al mercado y que sean adquiridos por los consumidores.

Conclusiones

En este estudio, dos métodos para el análisis cuantitativo de metales tóxicos (Pb, As, Cr y Hg) fueron validados y aplicados en muestras de suplementos dietéticos. Se utilizó la función de "Deseabilidad" como una solución para combinar las respuestas de múltiples factores en una función, ya que, la tabla ANOVA, mostró que no existió un buen ajuste de los datos a los modelos probados, por lo cual no fue posible proponer un modelo multivariado. En su lugar se utilizó la función de Deseabilidad maximizando las respuestas analíticas, con lo cual fue posible obtener los valores óptimos para cada variable estudiada. Los resultados de la validación obtenidos, como linealidad, repetitividad, reproducibilidad, LODs y LOQs, tuvieron valores satisfactorios, según lo recomendado por la IUPAC y la FDA. Por lo cual, se propone y recomienda el uso de los métodos TXRF_DS_1 y TXRF_DS_2 para las determinaciones de metales pesados en suplementos dietéticos a nivel de traza. La TXRF, es una técnica respetuosa con el medio ambiente, ya que requiere un consumo mínimo de muestras y reactivos, no utiliza reactivos tóxicos y no es necesario utilizar gases portadores. Estas características permiten su uso en estudios toxicológicos, ambientales, biológicos y alimentarios. Además, los métodos TXRF mejoran la economía de los laboratorios y la industria, debido a que permiten la estandarización y el control de la calidad tanto de la materia prima como del producto terminado antes del consumo humano.

Agradecimientos

Los autores extienden un agradecimiento al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) y a la Universidad Autónoma de Chihuahua por haber apoyado y financiado este proyecto con referencia PRODEP UACH-PTC-367.

Referencias

AHPA. (2009). Heavy Metals: Analysis and Limits in Herbal Dietary Supplements. The American Herbal Products Association, 1-35.

Beltrán B., Martínez-Serrano I., Ramos-Sanchez V., Chávez-Flores D., Suárez-Domínguez E. (2019). Development and Validation of a New Method for Determination of Pb and Cr in Marine Organisms by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF). *J. Anal. Methods Chem., 2019*, 1-7.

Bobaker A., Alakili I., Sarmani S., Al-Ansari N., Yaseen Z. (2019). Determination and assessment of the toxic heavy metal elements abstracted from the traditional plant cosmetics and medical remedies: Case study of Libya. *Int. J. Environ. Res. Public. Health*., 16, 1-14.

Dalipi R., Marguí E., Borgese L. Depero L. (2016). Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry. *Food Chem., 218*, 348-355.

EC (European Commision). (2018). The Commission of the European Communities. (EC) N 629/2018. *Off. J. Eur. Union*., 7, 6-9.

Ghaedi M. S., Soylak, M. (2008). The determination of some heavy metals in food samples by flame atomic absorption spectrometry after their separationpreconcentration on bis salicyl aldehyde, 1,3 propan diimine (BSPDI) loaded on activated carbon. J. Hazar. *Mater., 154*, 128-134.

Gruber A., Müller R., Wagner A., Colucci S., Vujić Spasić M., Leopold, K. (2020). Total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace determination of iron and some additional elements in biological samples. *Anal. Bioanal. Chem*., En impresión.

López-Ríos, V. (2018). Choice of Desirability Function for Optimal Designs Under Restrictions. *Revista EIA*, 15, 1-10.

Łozak A., Sołtyk K., Kiljan M., Fijałek Z., Ostapczuk P. (2012). Determination of selected trace elements in dietary supplements containing plant materials. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 62, 97-102.

Luna B., Rodríguez A., Quevedo O., Cabrera L. (2007). Determinación de Metales Pesados en un Suplemento Nutricional de Origen Natural con Propiedades Antioxidante. *Lat. Am. J. Pharm.,* 26, 760-764.

Maswadeh H., Al-Jarbou A. (2011). An investigation on physical quality control parameters of dietary supplements tablets commercially available on the Kingdom of Saudi Arabia. *Int. J. Appl. Res. Nat. Prod*., 4, 22-26.

Pinheiro F.C., Babos D.V., Barros A.I., Rodrigues E., Araujo J. (2019). Microwave-assisted digestion using dilute nitric acid solution and investigation of calibration strategies for determination of As, Cd, Hg and Pb in dietary supplements using ICP-MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 174, 471-478.

Shrivastava A., Gupta V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron. Young Sci., 2*, 21-25.

Soylak M. (2011). Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation. *Food Chem. Toxicol.*, 49, 1242-1248.

Stancheva M., Makedonsk L., Petrova B. (2013). Determination of heavy metals (Pb, Cd, As and Hg) in black sea grey mullet (Mugil Cephalus). *Bulg. J. Agric. Sci.,* 1, 30-34.

Székely D., Attila C., Stéger-Máté M., Monspart-Sényi J. (2014). Analysis of heavy metal accumulation food with Xray fluorescence spectrometry. *Analecta*, 1, 1-5.

USP Unied States Pharmacopeia. (2015). General Chapter Elemental Impurities – Procedures: 2nd Supplement of USP 35-NF 30. Charper 232 Official December 1. The United States Pharmacopeia, 2015. Recuperado el 8 de junio de 2020, de https://www.usp.org/chemical-medicines/elemental-impurities-updates

WHO. (2011). Word Health Organization, Quality control methods for herbal materials.

Recuperado el 8 de junio de 2020 de https://apps.who.int/iris/handle/10665/44479

Wróbel P.M., Bała S., Czyzycki M. (2017). Combined micro-XRF and TXRF methodology for quantitative elemental imaging of tissue samples. *Talanta*. 162, 654-659.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Oxidación avanzada de Paracetamol mediante irradiación ultrasónica y estudio teórico del mecanismo de degradación

Chino Cruz María Raquel[1]*, González Rivera Luz Arelly[2], Iuga Cristina[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Lic. Ing. Química. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ing. de Procesos. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: rqlchino@gmail.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Oxidación avanzada, paracetamol, degradación, ultrasonido

Keywords:
Advanced oxidation, paracetamol, degradation, ultrasound

RESUMEN

Existen más de 700 compuestos clasificados como emergentes (EPs) que han generado preocupación mundial por el potencial que tienen para causar efectos tóxicos en la salud y en los ecosistemas. Dentro de estos compuestos se encuentra el paracetamol, de los más utilizados en nuestro país, que no se remueve mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. En el presente trabajo, se estudia le degradación del paracetamol en medio acuoso, mediante ultrasonido de diferentes frecuencias (500 y 1000 kHz). Así mismo, se estudió el mecanismo de reacción de la molécula de paracetamol con radicales OH, mediante química cuántica computacional. Los resultados muestran que, a 500 kHz, se presentan las mejores degradaciones, alcanzando hasta un 72% de degradación en 30 minutos con una potencia del 80%. Se calcularon los perfiles energéticos correspondientes a cada camino de reacción, con la finalidad de elucidar el mecanismo principal de degradación.

ABSTRACT

There are about 700 emerging pollutants (EPs) that have a negative potential effect on human health and ecosystems. The EPs cannot be removed efficiently in the wastewater treatment plants. Among these EPs is the paracetamol, which is one most used worldwide. In this work, the degradation of the paracetamol in aqueous media using ultrasound of 500kHz and 1000 kHz at different power was evaluated. The reaction mechanism of the paracetamol molecule with OH radicals in aqueous medium was studied using computational quantum chemistry methods. The highest paracetamol degradation reached was 72%, at treatment times of 30 minutes, using the sonoreactor of 500kHz and 80% of its power. The energy profiles corresponding to each reaction path were calculated, in order to elucidate the main degradation mechanism.

Introducción

Actualmente es común la presencia de compuestos farmacéuticos en aguas residuales, lo que genera un problema en la modificación de los ecosistemas. Dichos compuestos presentan estructura molecular compleja, lo que ha dificultado poder eliminarlos mediante procesos biológicos convencionales. Por este motivo, se ha mostrado la preocupación por la presencia de compuestos emergentes en los recursos acuáticos. Se consideran emergentes (Geissen et al., 2015) ya que se conoce muy poco acerca del impacto que generan en el medio ambiente, así como también de que existen limitados métodos para su análisis. El paracetamol o N-(4-hidroxifenil) acetamida es utilizado como analgésico, antiséptico y antiinflamatorio. Se detecta regularmente en aguas superficiales (partes por millón) con toxicidad acuática derivada de los grupos fenólicos contenidos en su estructura (Santaella y Rodríguez, 2006). Es un ácido muy débil con un pKa de 9,4. La solubilidad del paracetamol en el agua es de 1,4 g/100 ml a 20°C. También es soluble en etanol, metanol y dimetilformamida. La estructura química del paracetamol se presenta en la Figura 1.

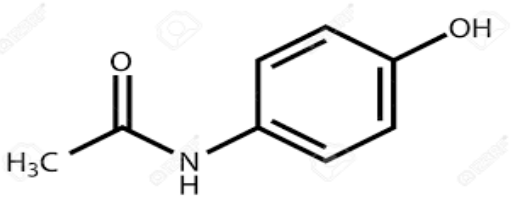


Figura 1. Estructura química del paracetamol

Según Petrovic los compuestos farmacéuticos se consumen de manera elevada, por lo que a su vez se desechan de manera continua en el medio ambiente, están presentes en las heces, los residuos sanitarios y en plantas de tratamiento de aguas residuales (González y Barceló, 2003). En los últimos años, se han desarrollado técnicas de oxidación químicas como procesos que complementan a los procesos biológicos. Por un lado, se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (PPAO), que han logrado la degradación de contaminantes orgánicos solubles. Los procesos de oxidación se llevan a cabo por la generación de radicales libres, que son las especies responsables de la oxidación de los contaminantes hasta CO_2 y agua. A pesar de que los procesos de oxidación son efectivos, presentan la desventaja asociada a la alta cantidad de oxidante, alta demanda de electricidad y prolongados tiempos de tratamiento para alcanzar altos grados de mineralización. Por otro lado, se encuentra el proceso de degradación con ultrasonido (May-Lozano et al., 2017), el cual es un proceso avanzado de oxidación que continúa perfeccionándose. En dicho proceso, el mecanismo responsable de degradar los contaminantes es la cavitación. La principal ventaja del método de ultrasonido es el empleo de presión y temperatura ambiente, sin adherir agentes oxidantes al medio (González et al., 2010). Es por ello, que en este trabajo se llevará a cabo la degradación del paracetamol mediante ultrasonido, el cual permitirá analizar el efecto de la variación de la frecuencia y la temperatura en la degradación del paracetamol. En este sentido, el proceso de degradación con ultrasonido ha llegado a ser un imperativo para degradar moléculas hasta su mínima expresión. Esta tecnología puede ser efectiva en el tratamiento de aguas residuales que contienen un amplio rango de concentraciones de compuestos orgánicos contaminantes. Dicho tratamiento se basa en la aplicación de campos de ultrasonido al efluente, con una frecuencia entre los 20 KHz y 2 MHz (Casamitjana, Caubet, & Dinarés, s.f.). En el seno del agua donde se propaga un campo de ultrasonido destaca la cavitación ultrasónica, es decir, la formación y crecimiento de burbujas en el seno del líquido. Una disolución acuosa en la que tiene lugar la cavitación puede asimilarse a un entorno repleto de micro reactores químicos (las burbujas cavitando) en donde tiene lugar, al menos, la sonólisis del agua, es decir, la ruptura homolítica de la molécula en radicales OH· y H·, altamente reactivos. La participación posterior de estos radicales, especialmente los radicales OH·, en la oxidación de moléculas tóxicas y peligrosas que se pudieran encontrar en disolución, permite augurar una eliminación de este tipo de contaminantes sin la necesidad de utilizar reactivos extra que pueden ser peligrosos, ni condiciones extremas de temperatura o presión (Dobrin et al., 2013). El paracetamol es uno de los fármacos con mayor consumo por la población a nivel mundial lo que ha generado una mayor demanda de producción, provocando que las industrias terminen vertiendo sus efluentes de aguas con trazas de estos compuestos emergentes en el agua, ocasionando su contaminación. Pero no solo las industrias contribuyen a la contaminación del agua, sino que otra vía en la que los fármacos llegan al medio acuático es mediante la orina y heces del ser humano, ya que debido a que el paracetamol es administrado vía oral, el cuerpo no lo absorbe por completo. Se cree que en los próximos años la contaminación derivada de los productos farmacéuticos aumente (Organización Panamericana de la Salud, 1997). Por ello resulta de interés y mucha importancia, desarrollar nuevas técnicas capaces de reducir o eliminar su impacto, como lo es el empleo del método de ultrasonido utilizada en este trabajo, el cual resulta rápido, efectivo, confiable y selectivo, pero sobre todo nos ayudan a la degradación y cuantificación de este fármaco. En este trabajo se realizaron estudios experimentales para degradar el CLT

mediante ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz), a diferentes potencias. Debido a que durante la aplicación del ultrasonido se producen radicales •OH que pueden contribuir a la degradación del paracetamol, se realizaron estudios teóricos utilizando métodos de la química cuántica computacional, para explicar los posibles mecanismos de reacción en medio acuoso.

Metodología

Metodología experimental

Preparación y determinación de la concentración del paracetamol

A lo largo de la experimentación, se preparó la muestra de paracetamol a una concentración de 10 mg/L, empelando agua destilada como medio acuoso. Se realizó la curva de calibración de la solución madre de paracetamol. Se utilizó la técnica de cromatografía HPLC. Se utilizó una columna C18 y el equipo Thermo Spectra System, para medir la concentración del paracetamol en función del tiempo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

***Evaluación del efecto de la frecuencia*.**

Se realizaron las pruebas en dos sonoreactores de potencia nominal de 500 W. Las frecuencias utilizadas fueron de 500 y 1000 kHz. Las potencias aplicadas fueron de 80% (P_80%) y 60% (P_60%) de la potencia nominal. La muestra (paracetamol se colocó en medio acuoso) a pH=7.0 y a temperatura ambiente, en un vaso de precipitados de 250 ml directamente sobre el piezoeléctrico del ultrasonido y se tomaron las muestras cada 5 minutos durante 30 minutos, esto con la finalidad de determinar la concentración en función del tiempo de tratamiento. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Metodología teórica

Estudios a nivel molecular del mecanismo de reacción

Los cálculos teóricos de estructura electrónica se llevarán a cabo en la supercomputadora Yoltla de la UAM-Iztapalapa, utilizando el paquete de programas Gaussian09 (2009). Se emplearán métodos químico-cuánticos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando la versión no restringida para radicales libres. En particular, se usará el funcional M06-2X, en combinación con varios conjuntos de funciones de bases. El funcional M06-2X ha sido calibrado con una base de datos que incluye barreras y energías de reacción y se ha demostrado que proporciona excelentes resultados para la cinética de reacciones, describe correctamente enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals, y, además, reproduce bien la geometría de los puntos estacionarios para una gran variedad de sistemas químicos. Se considerarán todos los posibles mecanismos de reacción. Para cada trayectoria de reacción se determinarán las estructuras de equilibrio en la superficie de energía potencial. Se llevarán a cabo cálculos de análisis vibracional para la caracterización de las estructuras como mínimos locales, con todas las frecuencias vibracionales positivas, o como puntos de ensilladura, con una única frecuencia imaginaria. Se realizarán cálculos de coordenada de reacción intrínseca (IRC) en caso de considerarlo necesario. Los perfiles energéticos de reacción se construirán calculando las energías relativas de los puntos estacionarios a lo largo de la coordenada de reacción con respecto a los reactivos separados. El efecto del solvente se introducirá utilizando el método SMD (Solvation Model based on Density), tomando en cuenta la teoría de volumen libre. Las correcciones a la energía libre se calcularán de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\left\{ln\left[n10^{(2n-2)}\right] - (n-1)\right\}$$

Donde n representa la molecularidad de la reacción. De acuerdo con la expresión anterior, el efecto "caja" disminuye el valor de ΔG por 2.54 kcal/mol para reacciones biomoleculares a 298.15 K. Así, el efecto de "empaquetamiento" del disolvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones químicas con molecularidad igual o mayor que 2.

Resultados y discusión

Resultados Experimentales

Los resultados obtenidos de la variación de la concentración del paracetamol en función del tiempo de tratamiento en el sonoreactor operado a 1000 kHz se muestran en la figura 2. Se observa que la velocidad de degradación depende de la potencia aplicada. A mayor potencia, se incrementa la velocidad de degradación, es decir, a una potencia aplicada el 80% (400 W) la degradación del paracetamol es más rápida.

Para el sonoreactor operado a 500 kHz, los resultados de la variación de la concentración del paracetamol en función se muestran en la figura 3. Se observa que también que, a esta frecuencia, la mayor velocidad de degradación se obtiene a 80% de potencia. Los resultados también muestran que en ambos casos se presenta una cinética degradación del paracetamol de 1ª orden (ecuación 1).

$$\frac{dC}{dt} = kC \qquad (1)$$

Donde:

C=concentración de paracetamol (mg/L), t=tiempo (min) y *k*=constante cinética de primera orden (min^{-1}).

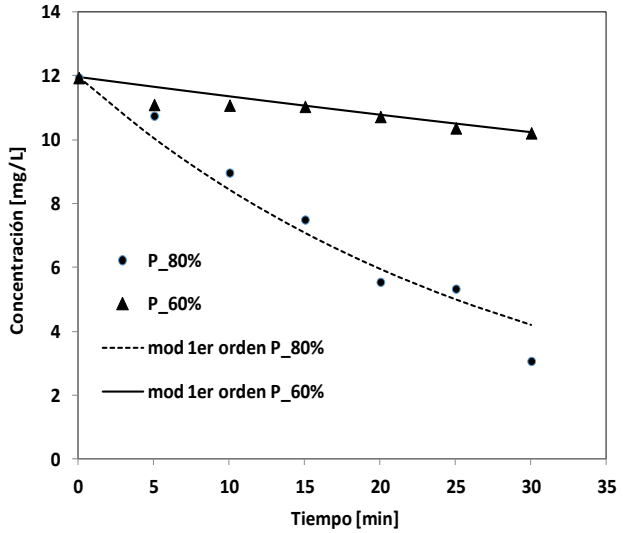


Figura 2. Variación de la concentración de paracetamol en función del tiempo en el sonoreactor de 1000 kHz a diferentes potencias

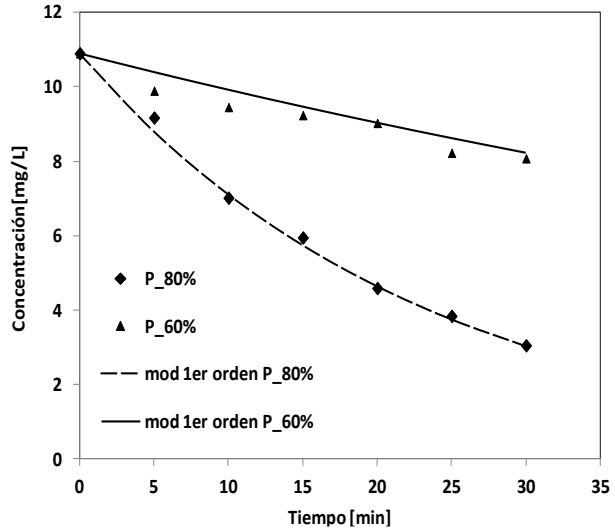


Figura 3. Variación de la concentración de paracetamol en función del tiempo en el sonoreactor de 500 kHz a diferentes potencias

En la Tabla 1, se muestran las constantes cinéticas que se obtuvieron para las diferentes pruebas realizadas.

Tabla1. Constantes cinéticas para la remoción de paracetamol mediante tratamiento sonoquímico*.

k (min^{-1})		
Potencia %	Frecuencia (kHz)	
	500	1000
60	0.0094	0.00052
80	0.0427	0.035

*R^2 =0.94 - 0.96

Como se puede observar, la mayor constante cinética (k=0.0427 min^{-1}) y por lo tanto la mayor velocidad de degradación se obtiene a 500 kHz y P_80%.,

La velocidad de degradación a mayor potencia (P_80%) se puede explicar porque a mayores potencias acústicas que se forman más oxidantes (•OH) (Francesca, et al., 2016). Adicionalmente, se observa que a 500 kHz la degradación es más rápida, para ambas potencias, que a 1000 kHz. Esto se puede explicar porque a 500 kHz se forman más oxidantes (Merouani y Hamdaoui, 2017). Con base en la cinética de degradación, en estas condiciones, se puede alcanzar un 90% de degradación del paracetamol en 55 minutos y una degradación mayor al 99% en 120 minutos.

Resultados Teóricos

Análisis conformacional

La molécula de paracetamol presenta cuatro confórmeros que difieren entre sí por la orientación del enlace peptídico y el grupo hidroxilo. Según la disposición geométrica en la que se encuentre el enlace peptídico en cada uno de los distintos confórmeros, existen dos tipos de conformaciones: extendida (*trans*) y plegada (*gauche*). Se espera que las dos conformaciones más estables del paracetamol sean de tipo extendida, en las que no hay interacción intramolecular entre el metilo del enlace peptídico y un átomo de hidrógeno del anillo aromático. Todos los niveles de teoría empleados en este estudio coinciden en que los confórmeros más estables son las *trans*, en acuerdo con las observaciones espectroscópicas. Por lo tanto, en este trabajo se utilizará solamente la conformación *trans* del paracetamol. En la Figura 4 se muestran las estructuras optimizadas de la molécula de paracetamol a diferente pH calculadas a nivel M062X/6-311++G(d,p).

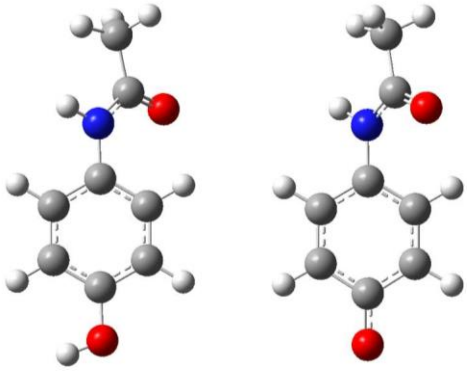


Figura 4. Estructuras optimizadas de la molécula de paracetamol a diferente pH calculadas a nivel M062X/6-311++G(d,p).

Mecanismos de reacción

Los radicales •OH formados en los procesos de oxidación avanzada reaccionan principalmente por abstracción de un átomo de hidrógeno, adición electrofílica sobre un enlace π o por reacciones de transferencia de electrones:

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
$$HO^{\bullet} + ArX \rightarrow HOArX^{\bullet}$$
$$HO^{\bullet} + RX \rightarrow R^{\bullet+} + HO^{-}$$

R representa una cadena alifática y Ar un grupo aromático. En el caso de los compuestos aromáticos, la hidroxilación del anillo puede ocurrir por la apertura del mismo tras varios ataques de radicales •OH, dando lugar a estructuras conjugadas o ácidos orgánicos.

En este trabajo, se estudió la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo y también se estudiaron las reacciones de adición del radical •OH al anillo aromático del paracetamol.

Las energías relativas de reacción calculadas con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K, se reportan en la Tabla 2 para todos los caminos de reacción, en fase gas y en solución (agua). ΔE, ΔH y ΔG son las energías de reacción en términos de las energías electrónicas, entalpías y energías libres de Gibbs.

Tabla 2. Energías relativas (en kcal/mol) en la reacción del paracetamol con el radical •OH, calculadas a nivel M06-2X/6-311++G** en solución acuosa.

Adición	ΔE	ΔH	ΔG
Adición ipso	-17.71	-18.84	-8.42
Adición orto	-19.24	-20.47	-9.88
Adición Meta	-17.15	-17.91	-9.42
Adición para	-20.98	-21.96	-12.41

Se observa que el aducto más estable es el aducto que se forma por la adición del radical •OH en la posición *para* con respecto al grupo aminofen. El siguiente aducto más estable es el *orto*. En la Figura 5 se muestra una comparación de las energía libres de Gibbs de los diferentes aductos radicales formados por la adidión del radical •OH a la molécula de paracetamol con respecto al aducto más estable (*para*). Las energías relativas de activación calculadas con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K, se reportan en la Tabla 3 para todos los caminos de reacción, en fase gas y en solución (agua). $\Delta E^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ y $\Delta G^{\neq}$ son las barreras de activación en términos de las energías electrónicas, entalpías y energías libres de Gibbs, respectivamente.

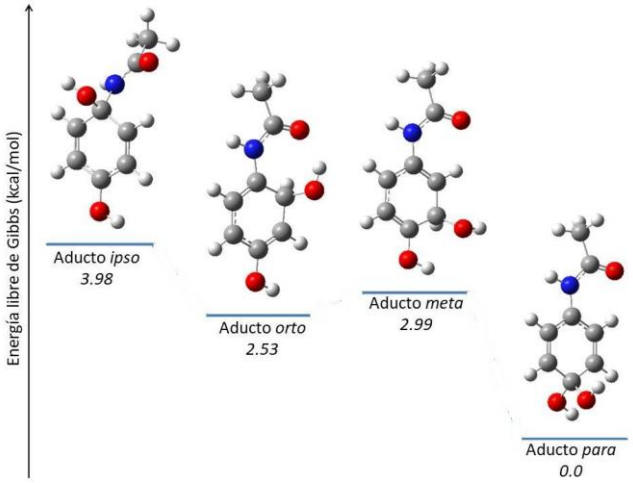


Figura 5. Comparación de la energía libres de Gibbs de los aductos radicales formados por la adidión del radical •OH a la molécula de paracetamol con respecto al aducto más estable (*para*).

Tabla 3. Energías de activación (en kcal/mol) en la reacción del paracetamol con el radical •OH, calculadas a nivel M06-2X/6-311++G** en solución acuosa.

Adición	$\Delta E^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$
Adición ipso	-1.40	-2.29	7.58
Adición orto	-1.01	-2.05	8.23
Adición Meta	-1.57	-2.36	6.97
Adición para	-1.45	-2.20	6.87
Abstracción de H	6.27	5.41	14.48

Se puede observar que la reacción con la barrera de activación menor, en términos de la energía libre de Gibbs, es la adición del radical •OH en la posición *para* del anillo aromático ($\Delta G^{\neq}$ = 6.87 kcal/mol).

En la Figura 6 se muestra la geometría de transición en la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo del paracetamol por el radical •OH en solución acuosa (M062X/6-311++G**).

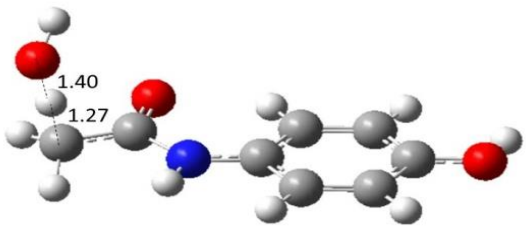


Figura 6. Geometría de la estructura de transición en la reacción de abstracción de hidrógeno en solución acuosa (M062X/6-311++G**).

En la Figura 7 se muestran las geometrías optimizadas de las estructuras de transición en la reacción de adición del radical •OH al anillo aromático del paracetamol en solución acuosa (M062X/6-311++G**).

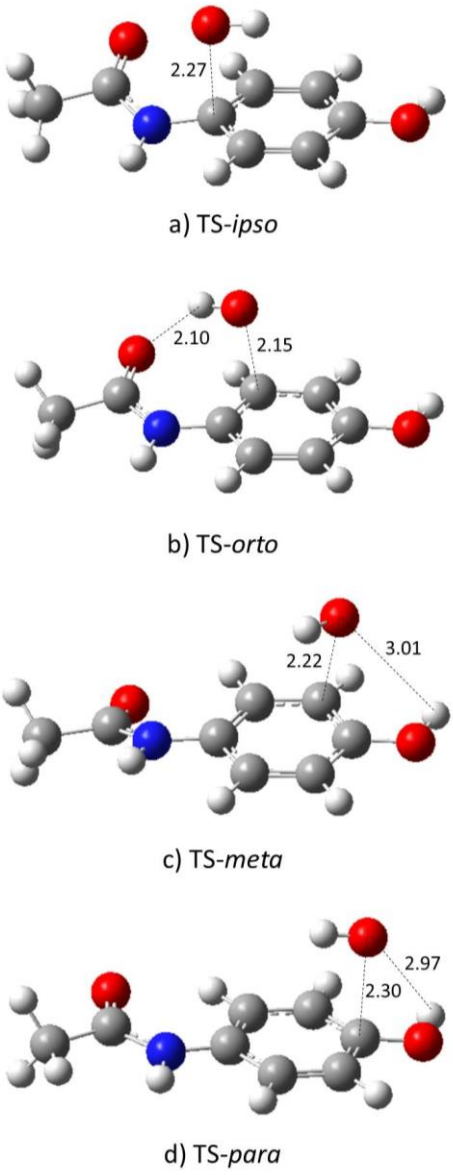


Figura 7. Geometría de las estructuras de transición en la reacción de adición del radical •OH al anillo aromático del paracetamol en solución acuosa (M062X/6-311++G**).

Conclusiones

Como se muestra en los resultados experimentales, la mayor velocidad de degradación se obtiene en el sonoreactor operado a 500 kHz ya una potencia de 80%(P_80%) de la potencia nominal. Esto se debe a la mayor producción de oxidantes (•OH) en estas condiciones.

Con base en los resultados computacionales, se puede concluir que el mecanismo de reacción predominante en la degradación del paracetamol en agua por la acción de radicales •OH es la adición del radical al anillo aromático del paracetamol en la posición *para* con respecto al enlace peptídico, mientras que la abstracción de hidrógeno representa un mecanismo de menor importancia. Se espera que el siguiente paso en la degradación del paracetamol es la eliminación de una molécula de agua, con la formación de una quinona.

Referencias

Casamitjana N., Caubet A., Dinarés, I. (s.f.). 3.6 Activación de reacciones químicas mediante ultrasonidos. Obtenido de Técnicas y Operaciones Avanzadas en el Laboratorio Químico: http://www.ub.edu/talq/es/node/251

Dobrin D. (2013). Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge. *Chemical Engineering Journal*, 389-396.

Francesca Cavalieri Farid Chemat, Kenji Okitsu Anandan Sambandam, Kyuichi Yasui Bogdan Zisu (2016). Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry. Springer Science+Business Media Singapore, p. 190-195.

Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., … y Pople J. A, (2009) Gaussian 09, Revision D. 01

Geissen V. (2015). Emerging pollutants in the evironment: A challenge for water resource management. *SienceDirect*, 1-9.

González K. (2010). El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales. *Revista CENIC*, 1-11.

May-Lozano M. (2017). Sonophotocatalytic degradation of orange all dye using low cost photocatalyst. *Journal of Cleaner Production*, 1-9.

Merouani S., Hamdaoui O (2017). Computational and experimental sonochemistry. *Process Engineering Journal 1*, 10–18.

Organización Panamericana de la Salud. (1997). *La salud y el ambiente en el desarrollo sostenible.* Washington D.C.: En Organización Panamericana de la Salud.

Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D. (2003). Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 685-696.

Santaella H. (2006). Eficacia entre paracetamol e ibuprofeno en el manejo del dolor postoperatorio, en niños programados para cirugía abdominal del Dr. General Ignacio Zaragoza del ISSSTE.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Validación de método analítico para la cuantificación de compuestos de fermentación por HPLC–RI–UV

Espinoza Tapia Julio César[1], LeBorgne Sylvie[1], Olivares Hernández Roberto[1],

Hernández Guerrero Maribel[1], González Reyes Leonardo[2], Vigueras Ramírez Juan Gabriel[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa. Departamento de Procesos y Tecnología, Av. Vasco de Quiroga 4871, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05300. México.

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

* Autor para correspondencia: jvigueras@cua.uam.mx

Recibido:
04/octubre/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Validación,
HPLC,
fermentación

Keywords:
Validation,
HPLC,
fermentation

RESUMEN

La producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica sigue ganando importancia, además de su principal uso como bio–combustible, el etanol es considerado un importante químico de plataforma, debido a su alto volumen de producción esperado. Durante el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos se producen compuestos furfurales, tales como el furfural y el hidroximetilfurfural (HMF), los cuales inhiben el proceso de fermentación, y he ahí la importancia de detectarlos y cuantificarlos. El presente trabajo se enfocó en establecer y validar un método de cromatografía liquida de alta resolución (HPLC) para cuantificar glucosa, etanol, ácido fórmico y acético, así como HMF y furfural, en un solo análisis. Esto se logró en un sistema isocrático de HPLC con dos detectores, índice de refracción (RI) y ultravioleta (UV_{220}) acoplados en serie. El método mostro ser preciso y lineal hasta los 10 mg/mL con $R^2 \geq 0.98$ y límites de detección de partes por millón

ABSTRACT

The production of bioethanol from lignocellulosic biomass continues to gain importance, in addition to its main use as a bio–fuel the ethanol is considered an important building block chemical, due to its high expected production volume. During pretreatment of lignocellulosic materials, furfural compounds are produced, such as furfural and hydroxymethylfurfural (HMF), which inhibit the fermentation process, hence the importance of detecting and quantifying them. The present study was focused on establishing and validating a high-performance liquid chromatography (HPLC) method to quantify glucose, ethanol, formic and acetic acid, as well as HMF and furfural, in a single analysis. This was achieved in an isocratic HPLC system with two detectors, refractive index (RI) and ultraviolet (UV_{220}) coupled in series. The method proved to be accurate and linear up to 10 mg/mL with $R^2 \geq 0.98$ and detection limits in the order of parts per million.

Introducción

Hoy en día la utilización de biorrefinerías nos ha permitido aprovechar moléculas presentes en la biomasa lignocelulósica, para obtener biocombustibles y compuestos que pueden ser utilizados como materias primas para producir compuestos químicos de alto valor agregado (bloques base), que sean de utilidad para la obtención (de manera química o biológica) de otros compuestos orgánicos de alto valor comercial, como por ejemplo alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos, polioles, cetonas, aminoácidos, polímeros, entre otros (Werpy y Petersen, 2004; Fitz Patrick et al., 2010); y por ese motivo la producción de bioetanol obtenido a partir de biomasa lignocelulósica ha ganado gran importancia a nivel mundial. No obstante, aún es necesario atender algunas limitantes técnicas que permitan liberar los azúcares fermentables y otras moléculas de interés, utilizando procesos económicamente atractivos.

Los azúcares de cadena C5 y C6 son considerados como la principal materia prima de una biorrefinería, y son utilizados para producir biocombustibles a través de diversos procesos de fermentación alcohólica, que se llevan a cabo empleando levaduras; donde el producto final es etanol y en menor proporción butanol. Además de su principal uso como bio–combustible, el etanol obtenido de este tipo de procesos es considerado como un importante químico base o plataforma para la obtención de otros compuestos, esto derivado de su alto volumen de producción esperado. El etanol y butanol son precursores que pueden ser utilizados en la producción por deshidratación de sus correspondientes olefinas, y obtener etileno y butileno respectivamente (Isikgor y Becer, 2015). Durante el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos se producen compuestos tales como el hidroximetilfurfural (HMF) y furfural, los cuales no son deseables debido a que son inhibidores dentro del proceso de fermentación.

El etanol es un compuesto orgánico que tiene la fórmula química C_2H_5OH, que se obtiene mediante diversos procesos químicos, mientras que el bioetanol es una forma de etanol que se obtiene de un proceso biológico. El proceso de producción de etanol incluye tres etapas principales (fermentación, destilación y deshidratación) para el procesamiento de la caña azúcar, mientras tanto que en la producción de bioetanol requiere un tratamiento previo del material sustrato (principalmente materiales lignocelulósicos) con ácidos o enzimas seguidas de la fermentación; y por este motivo el bioetanol es considerado como una fuente energética renovable, mientras tanto el etanol no es considerado una fuente energética renovable.

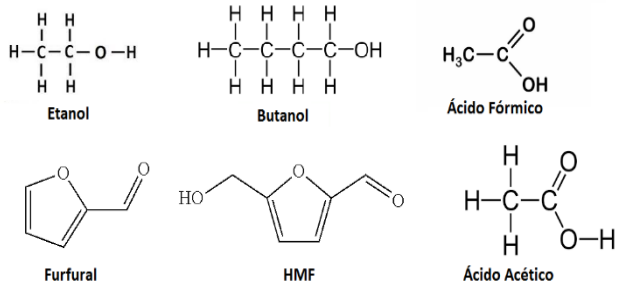


Figura 1. Formula quimica de los principales compuestos generados en los procesos de tratamientos de materiales lignocelulósicos.

Hoy en día se requieren metodologías analíticas que sean aplicables a nivel industrial y que permitan cuantificar los productos de la hidrolisis de los materiales lignocelulósicos, así como de los productos de fermentación. Por este motivo la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés, High–Performance Liquid Chromatography) es una técnica adecuada para este fin. Pero hay que tomar en cuenta que una limitante que presenta esta técnica (HPLC) es el detector con el que cuente el equipo, uno de los utilizados y encontrados es el detector de UV–Vis, pero para el análisis de los compuestos generados en un proceso de fermentación el detector de UV–Vis no ofrece resultados adecuados, esto debido a que las señales generadas se sobreponen y traslapan. Para el análisis de este tipo de procesos los detectores por índice de refracción (RI) ofrecen mejores resultados debido a que permiten una separación de las diversas señales generadas por los compuestos presentes.



Figura 2. Equipo HPLC Varian con detector de UV-Vis y detector IR.

Como se mencionó las técnicas cromatográficas nos permiten cuantificar dos o más componentes de una muestra, por lo cual son ampliamente utilizados en la

industria y centros de investigación, la medición obtenida debe ser confiable, por lo cual es necesario verificar su validez. El objetivo del presente trabajo fue establecer y validar un método cromatográfico que permita cuantificar azucares, alcoholes, ácidos orgánicos e inhibidores de fermentación en un solo análisis.

Metodología

La metodología empleada se basó en mayor parte en el reporte técnico NREL/TP-510-42623 reportado por Sluiter et al. (2006) con las modificaciones necesarias para separar azucares, ácidos orgánicos, etanol y furfurales para realizar un solo análisis.

Preparación de muestras

Se preparó una solución mezcla con el siguiente contenido (mg/mL): 25 glucosa, 20 etanol, 5 fórmico, 5 acético, 1 HMF, 1 furfural. A partir de la solución se prepararon diluciones 1:5, 1:10, 1:50, 1:100 y 1:1000. Las muestras fueron preparadas centrifugadas a 10,000 rpm por 10 min y el sobrenadante fue filtrado con 0.22µm.



Figura 3. Preparación de las muestras y la solución muestra.

Condiciones cromatográficas

El análisis cromatográfico se realizó en un sistema isocrático usando un HPLC (Varian ProStar 210, Palo Alto, CA, USA) equipado columna Aminex HPX-87-H (300 x 7.8 mm ID; Bio-Rad) y horno ajustado a 50 °C. La fase móvil fue H_2SO_4 0.005M, pH 2.0 con flujo de 0.6 mL/min. El volumen de inyección fue 20 µL de muestra y la detección se realizó por índice de refracción (RI) y ultravioleta a 220 nm (UV_{220}).

Adecuabilidad del sistema

Para verificar la adecuabilidad del sistema se inyecto por quintuplicado un estándar para análisis de ácidos orgánicos (Bio-Rad) conteniendo una mezcla de sales de oxalato, citrato, malato, succinato, formato y acetato.

Análisis estadístico y parámetros de validación

Todos los análisis fueron realizados por quintuplicado y a partir de los resultados se determinó el promedio, desviación estándar y porcentaje de coeficiente de variación. Los parámetros determinados para la validación del método fueron: adecuabilidad, especificidad, linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) determinados como 3 y 10 veces respectivamente la señal del blanco. El criterio de aceptación fue establecido de acuerdo con la guía de validación de métodos analíticos (García et al., 2002).

Para verificar la estabilidad de las muestras y robustez del método, se realizaron análisis después de 36 h de almacenamiento a temperatura ambiente o refrigeración a 4°C tanto de las muestras como de la fase móvil, y se determinó el porcentaje de recobro de cada uno de los compuestos presentes en la mezcla.

Resultados y discusión

Adecuabilidad del sistema cromatográfico

La adecuabilidad del sistema se verifico a través del análisis de un estándar de ácidos orgánicos, obteniendo para el acetato un numero de platos teóricos de 6219.7 ± 0.2; factor de coleo de 1.734 ± 0.3 y resolución de 25.6 ± 0.1, mostrando que el sistema cromatográfico es adecuado para llevar a cabo los análisis.

Cromatografía de compuestos de fermentación

En la Figura 4 se muestran los cromatogramas de la mezcla de compuestos de fermentación, se puede observar que por índice de refracción pueden ser detectados todos los compuestos, sin embargo la señal del HMF y el furfural es débil y está muy cerca de la señal de la línea base, ambos con una concentración de 0.5mg/mL, en contraste la respuesta obtenida en UV_{220} es mayor para estos dos compuestos y el ácido fórmico, pero no así para la glucosa y el etanol los cuales no son detectados en UV_{220} a una concentración de 5 y 4 (mg/mL) respectivamente.

El sistema de HPLC con detectores de RI y UV acoplados en serie, permite realizar en un solo análisis la separación y cuantificación de estos compuestos. Debido a sus características hidrofóbicas los furfurales presentan tiempos de retención mayores a los 30 minutos, lo cual hace que las corridas sean de alrededor de 50 minutos.

Tabla 1. Parámetros de validación de método analítico para la determinación de compuesto de fermentación por HPLC.

Compuesto	tr (min)	Linealidad $R^2 \geq 0.98$ (mg/mL)	LOD 3x señal blanco (µg/mL)	LOQ 10x señal blanco (µg/mL)
Glucosa	8.7	0.2 - 20	50	200
Fórmico	13.5	0.2 - 20	30	100
Acético	14.6	0.2 - 20	50	200
Etanol	20.2	1 - 20	200	1000
HMF	31.7	0.01 - 10	6	10
Furfural	50.6	0.01 - 10	5	10

Tiempo de retención (tr). Limite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ).

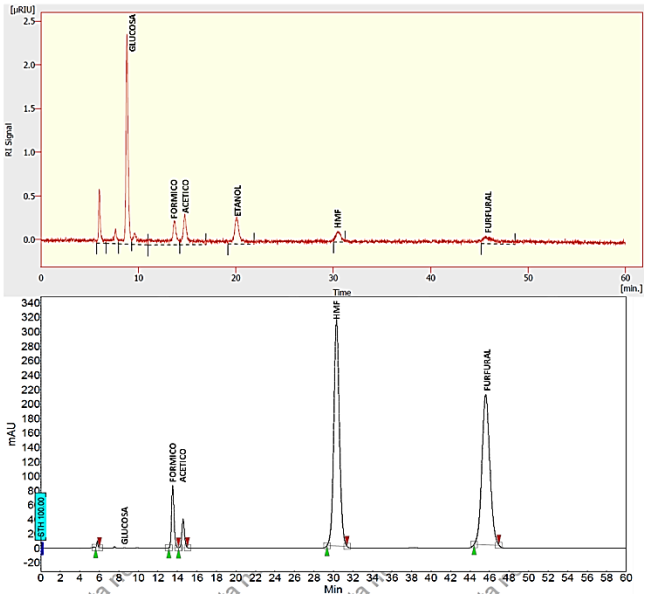


Figura 4. Cromatogramas de la mezcla (mg/mL) 5 Glucosa, 4 Etanol, 1 Fórmico, 1 Acético, 0.5 HMF, 0.5 Furfural, separados en columna Aminex HPX-87H detectados por índice de refracción (arriba) y por ultravioleta a 220 nm (abajo).

Validación de método analítico

En la Tabla 1 se muestran los resultados del intervalo de linealidad así como el límite de detección y cuantificación para cada uno de los compuestos ensayados, es importante mencionar que la glucosa y etanol fueron determinados por RI mientras que los demás compuestos por UV.

La repetibilidad del método sometida a prueba por un solo analista bajo las mismas condiciones, así como la reproducibilidad llevada a cabo por dos análisis en dos diferentes días tuvieron porcentajes de recobro del 100.61% ± 0.2 y 99.87 ± 0.68 respectivamente con menor al 2.0%. La estabilidad de los compuestos se mantuvo por encima del 90% de recobro, después de 36 h de almacenamiento a temperatura ambiente o refrigeración a 4°C

Conclusiones

Se logró establecer y validar una metodología para el análisis por HPLC con dos detectores acoplados RI y UV, que permite cuantificar los productos de la hidrolisis de los materiales lignocelulósicos (glucosa, HMF y furfural), así como de los productos de fermentación (etanol, fórmico y acético) en un solo análisis, lo cual tiene potencial aplicación en los procesos de producción de bioetanol a partir de residuos. El método aún puede ser mejorado a fin de disminuir el tiempo de análisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen a SEP-CONAYT CONACYT por el financiamiento otorgado al proyecto No. 287615

Referencias

García M.A., Soberón E., Cortés M., Rodríguez R., Herrera, J., Alcántara A., ... y Garzón, A. (2002). Guía de validación de métodos analíticos. Colegio Nacional de Químicos Biólogos México, AC México.

Fitz Patrick M., Champagne P., Cunningham M.F., Whitney R.A. (2010). A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource technology, 101*(23), 8915-8922.

Isikgor F.H., Becer C.R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry, 6*(25), 4497-4559.

Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D. (2006). Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. Golden: National Renewable Energy Laboratory.

Werpy T., Petersen G., Aden A., Bozel, J., Hollada J., White, J., ... y Jones, S. (2004). *Top value added chemicals from biomass.* Vol. 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas (No. DOE/GO-102004-1992). Department of Energy Washington DC.

Química del agua

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio químico biológico de aguas superficiales para consumo humano

Neri De la luz Itzel*, Flores Valverde Erasmo, Valladares Rodríguez María Rita

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

*Autor para correspondencia: itzeel.neri@hotmail.com

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Calidad del agua, abastecimiento humano, potabilización

Keywords:
Water quality, human supply, purification

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar la calidad biológica de las aguas del río "El Puendo", considerando que el agua analizada presentó únicamente contaminación por organismos coliformes totales y coliformes fecales, ya que los parámetros fisicoquímicos y químicos determinados no sobrepasaron los límites permisibles (LP) establecidos en la norma NOM-127-SSA1-1994. La desinfección con cloro se eligió como tratamiento para su potabilización, por lo que, para calcular la cantidad necesaria de cloro a añadir, se realizaron estudios para determinar el punto de ruptura. Los estudios consistieron en determinar la concentración de cloro residual, mediante el método yodométrico, a una serie de muestras del agua a tratar, preparadas con cantidades crecientes de cloro y con diferentes tiempos de contacto. Encontrándose que con la adición de 2.5 mg/L de cloro agregado en forma de hipoclorito de sodio, se puede cumplir con los límites permisibles establecidos en la norma NOM-127-SSA1-1994, observándose que después de 2 horas, la concentración de cloro residual en el agua es de 0.8 mg/L.

ABSTRACT

The objective of this research is to evaluate the biological quality of the waters of the river "El Puendo" considering that the analyzed water presented only contamination by total coliform and fecal coliform organisms since the determined physicochemical and chemical parameters did not exceed the permissible limits (LP) established in the NOM-127-SSA1-1994 standard. Chlorine disinfection was chosen as a treatment for purification using the breaking point to determine the necessary amount of chlorine to be added. So, the concentration of residual chlorine was determined in a series of water samples to be treated, prepared with increasing amounts of chlorine added and with different contact times made by the household method. Showing that with the addition of 2.5 mg/L of chlorine, added in the form of sodium hypochlorite, the LP established in the NOM-127-SSA1-1994 standard can be met, observing that after 2 hours, the chlorine concentration Residual in water is 0.8 mg/L.

Introducción

Las aguas superficiales comprenden ríos, lagos, embalses y océanos; sin embargo, sólo el 2.4% es agua dulce, del cual un 0.6% es para uso directo del hombre (Fetter, 1991). En consecuencia, la calidad del agua superficial debe estar en condiciones de aprovecharse sin riesgos a la salud o el equilibrio ecológico (Athié, 1987).

Por consiguiente, el agua involucra criterios de calidad, es decir, las concentraciones de sus componentes que deben respetarse para poder darle un uso determinado. De modo que, cuando no se reúnen los requisitos de calidad para uso y consumo humano se provocan afecciones conocidas como Enfermedades de Origen Hídrico (EOH), impulsando así el saneamiento básico (CONAGUA, 2016).

El saneamiento básico, consiste en el acceso seguro del agua, al costo más bajo, con las facilidades necesarias y tratamiento adecuado, asegurando al mismo tiempo un ambiente limpio y saludable tanto a nivel doméstico como comunitario (CEMDA, 2006).

Los métodos que generalmente se emplean en la práctica para la potabilización del agua, tienen como objetivo principal, eliminar las impurezas del agua (Departamento de sanidad del estado de Nueva York, 2007). Uno de los procesos para efectuar el tratamiento de potabilización del agua es la desinfección; la cual, es aplicada a procesos que llevan a cabo la destrucción de microorganismos patógenos. Teniendo como propósito primordial, impedir la propagación de EOH, ya que el agua es el vehículo principal de su transmisión (Romero, 2009).

En cuanto al proceso de desinfección, el cloro es el más utilizado debido a su bajo costo, confiabilidad, eficiencia y facilidad de manejo en los tratamientos de agua (Departamento de sanidad del estado de Nueva York, 2007). Se puede emplear en forma de cloraminas como ácido hipocloroso, hipoclorito de sosa o como dióxido de cloro, por lo que ejerce una acción inhibidora sobre los microorganismos patógenos (Catalán, 2008).

El proceso de cloración correctamente aplicado, tanto en las aguas claras como en las aguas residuales, proporcionará, además de la desinfección del agua, otros beneficios como, la eliminación de hierro, manganeso, olor, sabor y color (Catalán, 2008). También ayuda a la coagulación de materias orgánicas, remoción de amoníaco, oxidación de sulfuros y cianuros, evitando además la formación de algas (Romero, 2009).

La tasa de desinfección con cloro es función del tiempo de contacto, del número y clase de organismos, de la dosis de cloro, del tipo de residual de cloro, del pH y de la temperatura (Romero, 2009).

En el presente trabajo se estudia la potabilización de aguas superficiales de una comunidad del Estado de México, utilizando el método de cloración.

Metodología

La metodología se compone de tres etapas, que son el muestreo del agua proveniente del río y manantial, caracterización de las muestras obtenidas, y el tratamiento para la potabilización del agua.

Muestreo

Se realizaron tres muestreos de las aguas del río "El puendo" y el manantial ubicado en San Juan Yautepec en el municipio de Huixquilucan, Estado de México. El primer muestreo se realizó el 07 de octubre de 2018; el segundo, el 27 noviembre de 2018 y el tercero, el 20 mayo de 2019.

Los tres muestreos realizados se practicaron con base a la norma internacional ISO 5667-6:2005 (E). Las muestras del agua de río se obtuvieron de manera directa subsuperficial del cuerpo de agua, sumergiéndose a contracorriente del flujo hasta alcanzar una profundidad cercana de 25 cm. Por otra parte, las muestras de agua de manantial (ubicado a un costado del río) se obtuvieron con ayuda de un vaso muestreador. Las muestras para el análisis biológico se colectaron en frascos Winkler estériles previamente en autoclave a 16 psi por quince minutos.

Análisis de muestras

Biológico

Las bacterias coliformes fueron determinadas conforme a lo establecido por la NMX-AA-042-SCFI-2015. EL análisis se realizó por la técnica del Número Más Probable (NMP) en tubos múltiples. Consistió en una prueba presuntiva, que busca encontrar bacterias coliformes totales y fecales. Si la prueba presuntiva es positiva, es necesario realizar una prueba confirmatoria. Los tubos que resultaron positivos en la prueba presuntiva para coliformes totales se resembraron en tubos que contenían caldo lactosa verde brillante, se incubaron de 24h a 48h ±3h a 35°C ± 0.5°C; mientras que los coliformes fecales se mantuvieron en incubación 24 h ± 2h a 44.5°C ± 0.2°C. Los tubos positivos resultantes con formación de gas en la campana Durham, se contabilizaron según el volumen de muestra inoculado, formando así un código, con el cual basándose en tablas se determinó el Número Más Probable en 100ml de agua.

Fisicoquímico

Los parámetros fisicoquímicos que se determinaron se realizaron por duplicado utilizando un blanco por cada muestra obtenida. Los parámetros fueron: Color (NMX-AA-045-SCFI-2001), Olor y Sabor (NMX-AA-083-SCFI-2005), Turbiedad (NMX-AA-038-SCFI-2001), Cianuros (NMX-AA-058-SCFI-2001), Cloro Residual Libre (Yodométrico), Cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001), Dureza (NMX-AA-072-SCFI-2001), Fenoles (NMX-AA-050-SCFI-2001), Fluoruros (NMX-AA-077-SCFI-2001), Nitratos (NMX-AA-079-SCFI-2001), Nitritos (NMX-AA-099-SCFI-2006), Nitrógeno Amoniacal y Orgánico (NMX-AA-026-SCFI-2010), Sólidos Disueltos Totales (NMX-AA-034-SCFI-2015), Sulfatos (NMX-AA-074-SCFI-2014), Sustancias Activas al Azul de Metileno (NMX-AA-039-SCFI-2001).

Químico

La determinación de metales se realizó conforme a lo establecido en la NMX-AA-051-SCFI-2001, mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los metales analizados fueron: Aluminio, Arsénico, Bario, Cadmio, Cobre, Cromo Total, Hierro, Manganeso, Mercurio, Plomo, Sodio y Zinc. Se prepararon las muestras de agua previamente, sometiéndolas a digestión ácida para la eliminación de materia orgánica presente. Una vez digeridas las muestras se procedió a analizarlas en el espectrofotómetro *GBC 932 AA* y *GBC Xplora* de absorción atómica.

Tratamiento

Se realizaron tres estudios, de la calidad del agua del río y del manantial, ya que ésta se debe aprovechar porque constituye aproximadamente el 20% de la capacidad del cárcamo. Por consiguiente, la composición en volumen del agua del cárcamo fue 5:1(río: manantial).

Para llevar a cabo la desinfección se optó por utilizar hipoclorito de sodio. Se determinaron las características del hipoclorito de sodio utilizado, marca Hycel.

Punto de ruptura

Para conocer la cantidad de cloro a utilizar para la desinfección del agua, se determinó por medio del *punto de ruptura*, también conocido como *breakpoint*.

Mediante pruebas a escala laboratorio se procedió determinar el punto de ruptura, con el fin de poder estimar la demanda de cloro. Para la determinación del punto de ruptura, se realizaron pruebas en una serie de cuatro vasos de precipitados con capacidad de dos litros, se vertió 1 litro de muestra de agua a cada uno de los vasos, seguido de una dosificación diferente a cada uno de los vasos de precipitados. La concentración inicial fue de 0.5 mg/L, seguido de 1 mg/L, 1.5 mg/L, 2 mg/L de hipoclorito de sodio.

Consecutivamente se agregaron 0.5 mg/L adicionales de hipoclorito de sodio a las muestras que ya contenían hipoclorito de sodio; de esta forma mediante 30 minutos de reposo, se dejó interactuar el hipoclorito de sodio con las muestras. Una vez terminado el tiempo de interacción, se determinó, mediante el método yodométrico, la concentración de cloro residual en las muestras.

Del mismo modo se adicionó otra cantidad de hipoclorito de sodio correspondiente a 0.5 mg/L y después de 30 minutos se volvió a determinar la concentración de cloro residual para registrar el punto en el que la concentración de cloro residual ya no aumentara, es decir, disminuyera y de esta manera se consiguió hallar el punto de ruptura (break point).

Desinfección

Posteriormente, una vez obtenido el punto de ruptura se procedió a emplear la concentración hallada que fue 2.5 mg/L, la cual se utilizó para el tratamiento de potabilización. Las muestras de agua a tratar se colocaron en vasos de precipitados de 1 litro de capacidad y se dosificaron con 2.5 mg/L de hipoclorito de sodio, con un tiempo de reposo de 2 horas.

Consecutivamente terminado el tiempo de interacción entre las muestras de agua y el hipoclorito de sodio, se procedió a realizar el análisis biológico de coliformes totales y coliformes fecales mediante la técnica del NMP para determinar la posible presencia de bacterias coliformes en las muestras de agua después del tratamiento realizado.

Con el fin de comparar el tratamiento de desinfección, adicionalmente se realizó un análisis biológico de coliformes totales y coliformes fecales para cada una de las siguientes concentraciones de hipoclorito de sodio: 1.47, 2.02, 2.70 mg/L. De la misma manera, cada una de las muestras de agua se colocó en vasos de precipitados conteniendo cada muestra de agua una concentración diferente de hipoclorito de sodio, con un tiempo de reposo de 2 horas.

Conjuntamente se determinó la variación de concentración de cloro residual con respecto al tiempo. Se realizaron cuatro lecturas en un tiempo de 23 horas para determinar la concentración de cloro residual final. De manera que, se colocaron dos litros de muestra de agua en un vaso de precipitado, a cada vaso con muestra se adicionó la concentración de 2.5 mg/L de hipoclorito de sodio.

Al transcurrir los primeros 25 min de reposo, se realizó la primera determinación de cloro residual mediante el método yodométrico, posteriormente a las 2 horas de contacto se realizó la segunda determinación y finalmente al cabo de 23 horas se realizó la última determinación.

Resultados y discusión

Biológico

La caracterización biológica realizada mediante la técnica del Número Más Probable expresa los resultados como NMP (N° /100ml), determinando los coliformes totales y fecales. Los resultados se compararon con los límites permitidos de la norma para calidad del agua potable, NOM-127-SSA1-1994.

Las Tablas 1 y 2 muestran los límites permitidos por la normatividad, para microorganismos coliformes totales y coliformes fecales respectivamente.

Tabla 1. NMP de coliformes totales obtenido en las muestras de agua en los tres muestreos realizados, comparando con la NOM-127-SSA1-1994 (2000).

MUESTRA	MES DE MUESTREO	COLIFORMES TOTALES	LÍMITE PERMISIBLE
		NMP/100 mL	
RÍO	Octubre	120	2
	Noviembre	210	
	Mayo	≥2400	
MANANTIAL	Octubre	20	2
	Noviembre	93	
	Mayo	1100	
MEZCLA	Octubre	39	2
	Noviembre	1100	
	Mayo	≥2400	

Tabla 2. NMP de coliformes fecales obtenido en las muestras de agua en los tres muestreos realizados, comparando con la NOM-127-SSA1-1994 (2000).

MUESTRA	MES DE MUESTREO	COLIFORMES FECALES	LÍMITE PERMISIBLE
		NMP/100 mL	
RÍO	Octubre	14	0
	Noviembre	75	
	Mayo	210	
MANANTIAL	Octubre	4	0
	Noviembre	23	
	Mayo	210	
MEZCLA	Octubre	28	0
	Noviembre	75	
	Mayo	120	

Y en los tres muestreos de caracterización del agua éstos fueron excedidos. Siendo evidente que bajo estas circunstancias el agua no puede ser utilizada para consumo humano sin un tratamiento previo.

Fisicoquímico

En la Tabla 3, se puede observar que bajo los criterios de la NOM-127-SSA1-1994 ningún parámetro fue rebasado por los límites permisibles de la norma.

Tabla 3. Resultados fisicoquímicos correspondientes a los tres muestreos realizados en las tres muestras de agua.

Parámetro	Unidad	Valor obtenido									LP
		PRIMER MUESTREO			SEGUNDO MUESTREO			TERCER MUESTREO			
		Río	Mant	Mezcla	Río	Mant	Mezcla	Río	Mant	Mezcla	
Color	Pt-Co	5	5	5	5	5	5	10	10	10	**20**
Olor y sabor	-	AG	AG	AG	AG	AG	AG	AG	AG	AG	**AG**
Temperatura	°C	10.6	9.7	-	10.8	9.8	-	10.9	10.1	-	**-**
Turbiedad	UTN	1.46	1.87	1.23	1.46	1.87	1.23	1.84	1.33	1.13	**5**
Cianuros	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	**0.07**
Cloro residual libre	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	**0.2-1.5**
Cloruros	mg/L	3.23	4.15	2.30	0.69	3.69	1.07	0.69	4.61	ND	**250**
Dureza	mg/L	33.33	36.81	35.32	86.56	111.44	79.60	46.76	59.70	48.75	**500**
DQO	mg/L	10.45	20.22	30.20	10.12	30.39	60.78	20.15	59.32	102.36	**-**
Fenoles	mg/L	ND	ND	ND	20.07	40.15	60.23	80.32	120.48	170.68	**0.001**
Fluoruros	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	**1.50**
Nitratos	mg/L	1.74	3.06	1.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	**10**
Nitritos	mg/L	0.0004	0.0007	0.0008	2.32	4.16	2.41	0.26	0.19	0.26	**0.05**
Nitrógeno amoniacal	mg/L	0.243	0.121	0.243	0.001	0.003	0.006	0.001	0.0009	0.001	**0.5**
Potencial de hidrógeno	pH	6.92	6.55	6.63	0.073	0.073	0.073	0.012	0.018	0.036	**6.5-8.5**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	78.9	88.1	79.3	6.37	6.13	6.32	0.207	0.097	0.036	**1000**
Sulfatos	mg/L	4.02	1.93	-	72.5	115.65	80.95	6.81	6.18	6.81	**400**
Sustancias Activas al Azul de Metileno	mg/L	0.48	0.21	0.37	4.37	4.55	4.49	72	92.8	77.1	**0.5**

LP: Límite Permisible; AG: Agradable; ND: No Detectable.

Químico

Los resultados que se presentan en la Tabla 4, muestran que la concentración de Fe en la muestra de agua de río y mezcla, sobrepasan los LP en dos ocasiones. Sin embargo, el Fe no requiere demasiado cuidado, debido a su acumulación en el organismo no implica enfermedades o la muerte. Mientras que en la Tabla 5, la concentración de metales pesados no sobrepasó los LP.

Tabla 4. Concentración de metales en las muestras de agua en los tres muestreos realizados.

Parámetro	Unidad	Mes de muestreo	Valor obtenido		LP
			Río	Mant	
Aluminio	mg/L	Oct	-	-	0.20
		Nov	-	-	
		May	ND	ND	
Bario	mg/L	Oct	-	-	0.70
		Nov	-	-	
		May	ND	ND	
Hierro	mg/L	Oct	0.65	0.65	0.30
		Nov	0.14	0.17	
		May	0.50	0.02	
Manganeso	mg/L	Oct	ND	ND	0.15
		Nov	ND	ND	
		May	ND	ND	
Sodio	mg/L	Oct	-	-	200
		Nov	-	-	
		May	ND	ND	

LP: Límite Permisible; ND: No Detectable.

Tabla 5. Concentración de metales pesados en las muestras de agua en los tres muestreos realizados.

Parámetro	Unidad	Mes de muestreo	Valor obtenido			LP
			Río	Mant	Mezcla	
Arsénico	mg/L	Oct	ND	ND	ND	0.05
		Nov	ND	ND	ND	
		May	ND	ND	ND	
Cadmio	mg/L	Oct	-	-	-	0.005
		Nov	-	-	-	
		May	ND	ND	ND	
Cobre	mg/L	Oct	ND	ND	ND	2
		Nov	ND	ND	ND	
		May	ND	ND	ND	
Cromo	mg/L	Oct	-	-	-	0.05
		Nov	-	-	-	
		May	ND	ND	ND	
Mercurio	mg/L	Oct	ND	ND	ND	0.001
		Nov	ND	ND	ND	
		May	ND	ND	ND	
Plomo	mg/L	Oct	ND	ND	ND	0.025
		Nov	ND	ND	ND	
		May	ND	ND	0.01	
Zinc	mg/L	Oct	-	-	-	5
		Nov	-	-	-	
		May	0.09	0.09	0.12	

LP: Límite Permisible; ND: No Detectable.

Tratamiento

Teniendo en cuenta que la concentración hallada mediante el punto de ruptura es 2.5 mg/L, se optó por realizar múltiples pruebas con diferentes concentraciones de hipoclorito de sodio para mostrar la eficiencia de cada una de las dosificaciones para cada una de las diferentes aguas.

Tabla 6. Comparación de eficiencias de eliminación de coliformes totales y coliformes fecales empleando distintas concentraciones de hipoclorito de sodio.

	DOSIFICACIÓN (mg/L)	COLIFORMES TOTALES		COLIFORMES FECALES	
		NMP_f	E %	NMP_f	E %
RÍO	1.47	20	92.85	20	39.39
	2.02	4	98.57	4	87.87
	2.5	0	100	0	100
	2.7	0	100	0	100
MANT	1.47	4	98.57	0	100
	2.02	3	98.92	3	90.90
	2.5	0	100	0	100
	2.7	0	100	0	100
MEZCLA	1.47	11	96.07	0	100
	2.02	0	100	0	100
	2.5	2	99.91	0	100
	2.7	0	100	0	100

MANT: Manantial; NMP_f: NMP final; E%: Eficiencia

En la Tabla 6, se puede observar que las concentraciones de 1.47 mg/L y 2.02 mg/L no son suficientes para destruir a los microorganismos coliformes totales y coliformes fecales, mientras que con la concentración de 2.5 mg/L se logra cumplir con los LP que indica la NOM-127-SSA1-1994.

Se determinó la variación de concentración de cloro residual con respecto al tiempo, por lo que se realizaron cuatro lecturas en 23 horas, para determinar la concentración de cloro residual final, simulando que el agua esté almacenada en el tanque antes de ser distribuida a la población, y con ello verificar que el tratamiento con hipoclorito de sodio no represente ningún riesgo para su consumo, ver tabla 7.

Tabla 7. Concentración de cloro con respecto al tiempo.

Muestra	Horas transcurridas (h)	Cloro Residual (mg/L)
Río	0	2.50
	0.25	2.22
	2	0.81
	23	0
Manantial	0	2.50
	0.25	1.27
	2	0.54
	23	0
Mezcla	0	2.50
	0.25	1.90
	2	1.09
	23	0

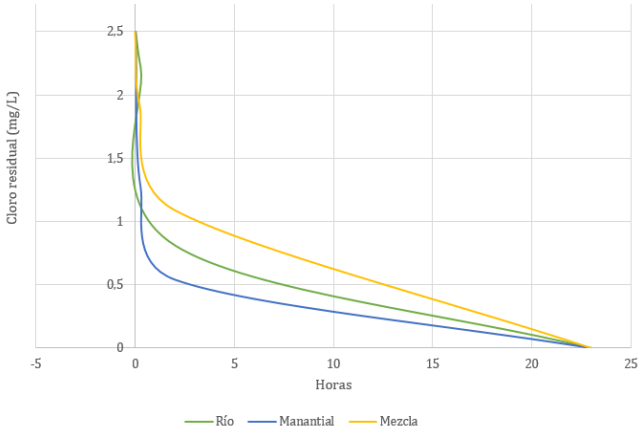


Figura 1. Gráfica comparativa de cloro residual en las diferentes muestras de agua con respecto al tiempo.

Conclusiones

La adición de 2.02 mg/L de cloro en forma de hipoclorito de sodio mostró ser ineficaz para la eliminación de coliformes, ya que las muestras aún mostraron la presencia de coliformes totales y fecales; mientras que, una concentración de 2.7 mg/L mostró eliminar completamente la presencia de estas bacterias. Los resultados de laboratorio mostraron que con la adición de 2.5 mg/L de cloro se puede cumplir con los límites permisibles establecidos en la normatividad, observándose que después de 2 horas la concentración de cloro residual en el agua disminuye hasta 1.09 mg/L. Esta concentración de cloro residual se considera adecuada, ya que el agua será bombeada a un tanque de almacenamiento y distribución, que se localiza a una distancia aproximada de 600 metros y a una altura de 50metros.

Los parámetros fisicoquímicos y químicos analizados en las muestras de agua se encuentran dentro de los límites permisibles que establece la NOM-127-SSA1-1994, por lo que no representan ningún riesgo a la salud.

La desinfección con cloro es un tratamiento de potabilización eficiente, ya que el cloro en forma de hipoclorito de sodio, agregado en dosis determinadas por el *punto de ruptura*, demostró sanear el agua del río y manantial desde el punto de vista biológico. Por consiguiente, éstas pueden ser utilizadas para el abastecimiento y consumo humano.

Referencias

Athié Lambarri M. (1987). Calidad y cantidad del agua en México. México: Fundación Siglo Veintiuno.

Catalán Lafuente J. (2008). Química del agua. España: Bellisco.

CEMDA. Centro Mexicano de Derecho Ambiental. (2006). El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. México: Centro Mexicano de Derecho Ambiental.

CONAGUA (2016). NUM3RAGUA. México: Comisión Nacional del Agua.

Departamento de sanidad del estado de Nueva York. (2007). Manual de tratamiento de aguas. México: Limusa.

Fetter C. (1991). Applied Hydrogeology. New York: Mcmillan Publishing Company.

Romero Rojas J.A. (2009). Calidad del agua. Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Curvas de evolución del sistema $CO_2(ac)$-HCO_3^-- CO_3^{2-} en aguas del río Lerma y de la presa José Antonio Alzate

Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa[1], Osornio Berthet Luis Jesús[1], García Martínez Magdalena[1], Beltrán Rocha Julio César[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México. Tel 53189000 ext. 2383.
[2]Facultad de Agronomía de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Francisco I. Madero s/n, Hacienda el Canadá Cd General Escobedo, Nuevo León, C.P. 66050. Tel. (81)10469644

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
08/abril/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Diagramas de Tillmans, agua agresiva/incrustante, sistema carbonato

Keywords:
Tillmans diagrams, aggressive/encrusting water, carbonate system

RESUMEN

Este trabajo se enfoca al caso del río Lerma y de la presa José Antonio Alzate en el estado de México, reciben aguas residuales industriales y agrícolas. El estado del sistema carbonato de un agua influye sobre los contaminantes, ya que uno de los usos de estas aguas es para riego. Es importante conocer, dada su contaminación, la condición de equilibrio del sistema carbonato en el agua del río y de la presa. El sistema carbonato es un amortiguador de los cuerpos acuáticos. Se estudió en este trabajo la construcción de curvas de evolución (diagramas de Tillmans) del sistema carbonato para cada cuerpo de agua, se consideraron las constantes de equilibrio ácidas para el sistema carbonato y el producto de solubilidad para el $CaCO_3$. Los muestreos se realizaron en dos periodos, después de lluvias y en el estiaje.

ABSTRACT

This work focuses on the Lerma River and the José Antonio Alzate Dam case in the State of Mexico, these water bodies receiving industrial and agricultural wastewater. The carbonate system state influences pollutants, since one of the uses of these waters is for irrigation. It is important to know, given its contamination, the equilibrium condition of the carbonate system in water from river and the dam. The carbonate system is a buffer of aquatic bodies. The construction of evolution curves (Tillmans diagrams) of the carbonate system for each water body was studied in this work; the acid equilibrium constants for carbonate system and solubility product for $CaCO_3$ were considered. Sampling was carried out in two periods, after rains and in the dry season.

Introducción

Este trabajo se relaciona al río Lerma, sus afluentes y algunos puntos de la presa José Antonio Alzate en el estado de México, reciben aportaciones industriales, agrícolas y municipales (Peña et al., 2000). El INEGI establece que la calidad del agua del río Lerma es de alta contaminación (INEGI, 1994; INEGI, 2000), principalmente en el tramo comprendido entre la carretera México- Toluca y la presa José Antonio Alzate (SARH, 1978). Este es un embalse situado en el curso del río Lerma, unos 30 kilómetros aguas abajo del puente de la carretera Toluca-México, sus objetivos consisten en el control de inundaciones y el de irrigación principalmente (CNA, 1993). Debido a la industrialización de las ciudades de Lerma y Toluca, se han generado desechos industriales (OMS, 1983; SE, 1993), asimismo existen también descargas de origen municipal. La presa Alzate, presenta alta contaminación debido principalmente al río Lerma, que descarga en ella. El objetivo del embalse en cuanto al control de las inundaciones se cumple, sin embargo, la calidad del agua para riego está sujeta a crítica, principalmente en la temporada de mayo a agosto debido al decrecimiento significativamente de su volumen, esto trae como consecuencia un aumento en la concentración de contaminantes. Los cálculos presentados en este trabajo sirven para determinar el estado de amortiguación (buffer) generado por el sistema carbonato, que si bien aunque en forma cualitativa, puede reflejar su estado trófico. El sistema carbonato en principio debe mantener relativamente el pH de este sistema hídrico entre 6 y 8 (Barceló, 2000), si no estuviera tan contaminado, y controlar así, la precipitación y-disolución de varias especies químicas, incluyendo las contaminantes. Por consecuencia, el estado del sistema carbonato de un agua permite determinar la influencia del agua sobre los contaminantes presentes en su seno, ya que uno de los usos importantes del agua del Lerma y de la presa Alzate es para riego. Por lo tanto, es importante conocer, dada su contaminación, la condición de equilibrio del sistema carbonato tanto del agua del río como de la presa. El sistema carbonato, siendo el amortiguador principal de los cuerpos de agua, se ha estudiado en este trabajo a partir de la construcción de curvas de evolución (curvas de equilibrio).

Para ello, se consideró lo siguiente:

1. En cuanto a cationes, únicamente el Ca^{2+} fue considerado como el más importante.

2. Se despreciaron las concentraciones de H^+ y OH^- cuando el pH de las aguas se mantuvieron entre 6 y 8.

3. Por lo pequeña de la concentración del ion carbonato (CO_3^{2-}) a pH entre 6 y 8, se despreció.

4. La fuerza iónica se manejó como constante en los cálculos, despreciando su influencia en Ka_1 (primera constante de disociación del H_2CO_3), en Ka_2 (segunda constante de disociación del H_2CO_3, en Kps (producto de solubilidad del Ca^{2+}) y en Kw (producto iónico del agua).

Metodología

Las campañas de muestreo se realizaron en dos periodos después de lluvias (octubre-noviembre) y en el estiaje (febrero-abril. En la figura 1 se presentan los sitios de muestreo:

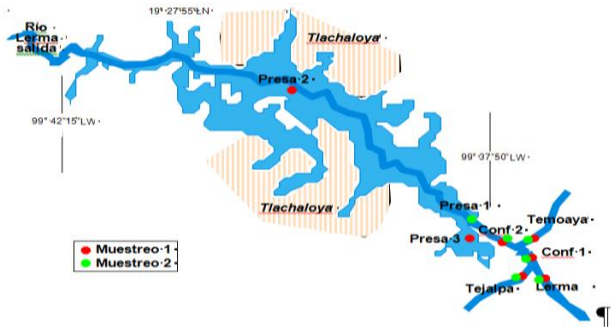


Figura 1. Sitios de muestreo en el río Lerma, afulentes Temoaya y Tejalpa y la presa Alzate.

Se efectuaron medidas de campo de los parámetros fisicoquímicos y se recolectaron las muestras de agua para la evaluación de la dureza, la alcalinidad, en función del horario del máximo valor de oxígeno disuelto. Los periodos de trabajo, tanto de las medidas en campo, como de recolección de muestras fueron: octubre-noviembre de 2013, periodo posterior a las lluvias; el día fue muy soleado y sin viento. febrero-abril de 2014, en periodo de estiaje; el día también fue muy soleado y sin viento. Se midieron los siguientes parámetros: conductividad, con un medidor de campo tipo Corning, empleando un electrodo calibrado en microsiemens (µS/cm), según el método 120.1 de EPA-600/4-79-020 (Keith, 1992). temperatura, con un termómetro previamente calibrado integrado al equipo Corning. pH, según el método 150.1 de EPA-600/4-79-020 (Keith, 1992), con un electrodo también acoplado al equipo de campo Corning, previamente calibrado. La turbidez, causada por la presencia de sólidos suspendidos, debido a que no se contaba con un nefelómetro, se empleó una medida cualitativa de este parámetro mediante la visibilidad utilizando un disco Secchi (Lind, 1985). Se midió cada parámetro cuatro veces en el agua captada. Oxígeno disuelto mediante el protocolo 360.2 de la EPA (Keith, 1992). con un oxímetro digital YSI, modelo 58. Se recolectaron muestras de cada columna de agua y a dos profundidades (20 cm y fondo, cuidando de no remover el sedimento al recolectar la muestra) en cada columna de agua con un muestreador van Dorn, Cada muestra fue

tratada de la siguiente forma: El CO_2 relacionado con el bicarbonato, se determinó a través de la relación $2[Ca^{2+}]=[HCO_3^-]$ y $[H_2CO_3]=\frac{Ka2}{2Ka1Kps}[HCO_3^-]$, donde Ka1, Ka2 y Kps son respectivamente las constantes ácidas del ácido carbónico y la constante del producto de solubilidad del $CaCO_3$. Todas las muestras fueron centrifugadas a 4500 rpm, utilizando una centrifuga Beckman Coulter, modelo Allegra 21, por un tiempo de 20 minutos y se filtró al vacío. Se tomó una parte de la muestra (100 mL aprox.) para análisis directo del ion calcio mediante un espectrofotómetro de absorción atómica ThermoElemental, modelo Solaar M6 en modo flama. Cada lectura se realizó por triplicado para obtener un valor promedio con una buena correlación estadística en cuanto a reproducibilidad y exactitud. La concentración de bicarbonato se determinó por titulación con NaOH 0.02N y H_2SO_4 0.02N, utilizando anaranjado de metilo como indicador

Resultados y discusión

Se presentan en las gráficas de las figuras 2 a 4 los valores de la variación del pH, de la conductividd, del calcio y del bicarbonato en los dos periodos de muestreo. El pH promedio en cada sitio, tanto en la superficie (20 cm de profundidad en promedio) como en el fondo, este fue variable dependiendo del sitio de muestreo. En la figuras 2a se puede observar que el pH en el río Lerma y la confluencia Lerma-Tejalpa (Conf 1), presentaron aguas ligeramente ácidas, al comparar el agua superficial con la del fondo. En el mes de abril hubo una tendencia de aumento en el pH, esto puede deberse a efectos de hidrólisis y actividad microbiana facultativa (Bussy, 1996, Avila,. 2001).

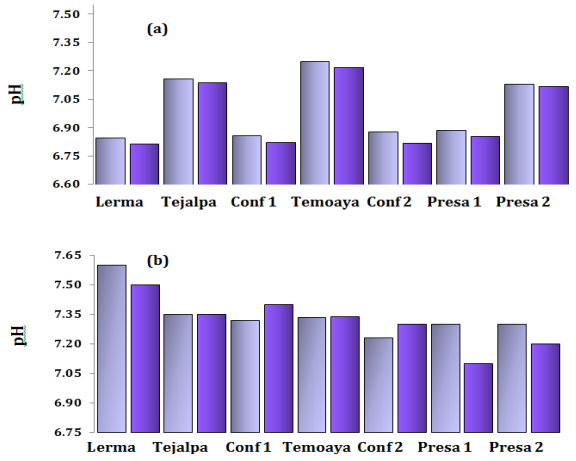


Figura 2. (a). pH promedio medido en octubre-noviembre. **(b)** pH promedio medido en febrero-abril. Las barras claras son los valores en superficie y las obscuras del fondo.

En la figura 3 se presentan los resultados de la conductividad, se ve claramente en las figuras 3a y 3.b que el río Lerma es el que conduce la mayor parte de iones disueltos y es el que predomina en las confluencias. Los otros ríos diluyen las concentraciones de los iones, se puede observar como en las regiones de mezclado (confluencias) los valores disminuyen. En los sitios de la presa el pH aumentó en las doss temporadas.

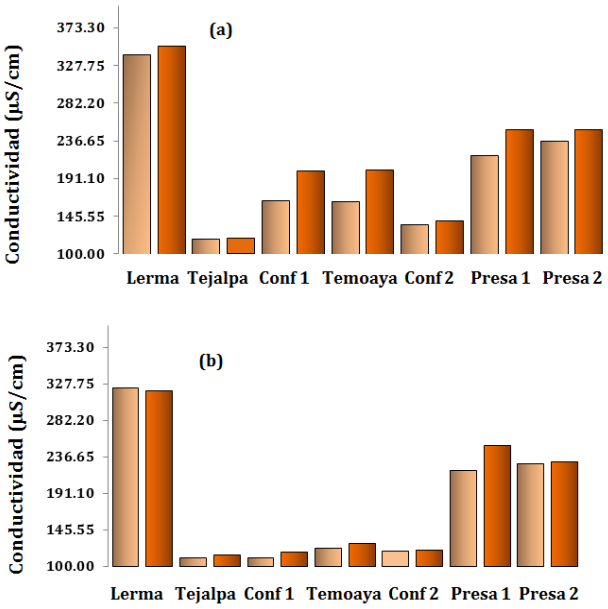


Figura 3. (a). Conductividad promedio medida en octubre-noviembre. **(b)** Conductividad promedio en febrero-abril. Las barras claras son los valores en superficie y las obscuras del fondo.

Los resultados de la concentración de calcio en las dos temporadas de muestreo se indican en la figura 4.

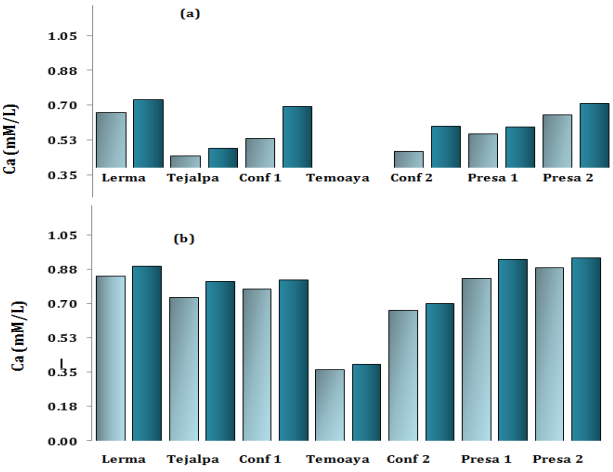


Figura 4. (a). Concentración de Ca promedio medido en octubre-noviembre. **(b)** Concentración de Ca promedio en febrero-abril. Las barras claras son los valores en superficie y las obscuras del fondo.

El carbonato se obtuvo considerando la acidez y la alcalinidad, según el pH de cada sitio, dado que en todos los sitios el pH no rebasó valores mayores de 8, en la figura 5 se presentan los diferente valores del bicarbonato en mMm/L.

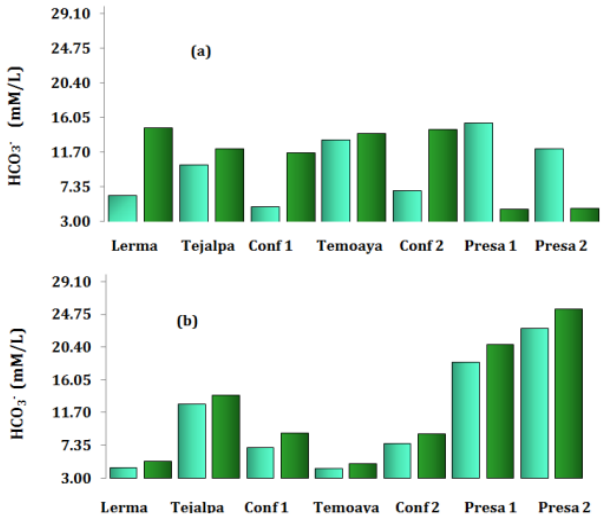


Figura 5. (a). Concentración del ion bicarbonato promedio medido en octubre-noviembre. **(b)** Concentración del ion bicarbonato promedio en febrero-abril. Las barras claras son los valores en superficie y las obscuras del fondo.

Tomando en cuenta que la variación del pH fue entre 6.4 y 7.9, se puede considerar que la especie carbonto fue la especie dominante (ver la figura 6). Se consideraron los valores de las constantes de equilibrio termodinámicas: ácidas para el sistema carbonato y la constante del producto de solubilidad para el carbonato de calcio, que se utilizaron para la construcción de las curvas de equilibrio (Barceló et al., 2002). Mediante los valores de las constantes del sistema carbonato (ecuaciones 1 y 2), se construyó el diagrama de predominio de las tres especies CO_2, HCO_3^- y CO_3^{2-} en función del pH (Figura 6),

$$K_{a1}\,[H_2CO_3] = [H^+]\,[HCO_3^-] \qquad (1)$$

$$K_{a2}\,[HCO_3^-] = [H^+]\,[CO_3^{2-}] \qquad (2)$$

Un parámetro importante es el CO_2 disuelto (CO_2ac), es decir: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$, que es un ácido débil de gran importancia en las aguas naturales, ya que proviene tanto del CO_2 atmosférico (CO_2g), como de la degradación microbiana de la materia orgánica y de los procesos fotosintéticos. La presencia de minerales carbonatados en los sedimentos en conjunto con el CO_2, generan un efecto de amortiguación sobre el pH del agua, principalmente a través de los dos siguientes equilibrios (Manahan, 1994):

$$CO_{2ac} \rightleftharpoons CO_{2g}$$

$$MCO_{3s} \rightleftharpoons M^{2+} + CO_3^{2-}$$

El comportamiento de los contaminantes químicos en las aguas naturales y residuales, es función de las propiedades fisicoquímicas que predominan en éstas. La presencia del CO_2 disuelto y de sus productos de ionización HCO_3^- y CO_3^{2-} en los cuerpos hídricos, influye en los equilibrios de precipitación y disolución de compuestos inorgánicos (Barceló, et al, 2002; Panthi, 2003). La concentración de este CO_2 se puede relacionar con la presencia de bicarbonatos; para ello, es conveniente tomar en cuenta la cantidad de CO_2 necesaria para mantener en disolución el HCO_3^- que se encuentra en el agua; este CO_2, el cual se define como **CO_2 de equilibrio** ($[CO_2]eq$, (Manahan, 1994). Sin embargo en un sistema natural, por los procesos de producción citados anteriormente, puede existir CO_2 disuelto en mayor o menor concentración respecto a $[CO_2]eq$, (Morel y Hering, 1993). Si se tiene $[CO_2]ac > [CO_2]eq$, el excedente de CO_2 podrá reaccionar con los carbonatos presentes para formar más bicarbonatos, según el siguiente equilibrio:

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^-$$

A este CO_2, se le denominará ***potencialmente agresivo***, y el agua correspondiente será ***agresiva***, favoreciendo las disoluciones, es decir, manteniendo en solución a los contaminantes. Por lo contrario, si $[CO_2]ac < [CO_2]eq$, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, favoreciendo la precipitación de carbonatos con los cationes presentes; en este caso, el agua será de naturaleza ***incrustante*** (Allende, 1976; González, 1997; Barceló, et al., 2000).

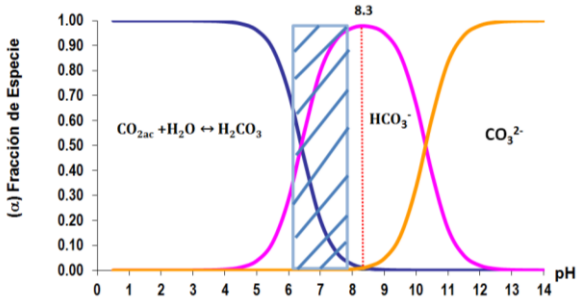


Figura 6. Distribución de las especies carbonatadas en el agua de la presa J.A. Alzate en función del pH (octubre-noviembre y febrero abril. El rectángulo rayado indica el intervalo de los pH medidos ***in situ***.

Un cuerpo hídrico superficial como la presa Alzate, al ser un sistema abierto, la concentración total de las especies carbonato no es constante por el flujo atmosférico (contacto con el aire), catabólico y fotosintético, como sería el caso cuando se maneja un sistema cerrado (Snoeyink y Jenkins, 1996). Por esta razón, es conveniente el utilizar la concentración de Ca^{2+}. Sin embargo, en la parte superficial del cuerpo de agua,

solamente cambia el CO_2 total gaseoso total (ya que hay proceso de desorción), por lo tanto, la concentración de Ca^{2+} disuelto es constante, también el HCO_3^-, así el CO_2 soluble CO_2ac (H_2CO_3), es variable. En la parte más profunda, se considera en este modelo el contacto con el $CaCO_3$: $CaCO_3+H_2CO_3$ es decir: $CO_2+H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-$, donde un mol de H_2CO_3 (CO_2ac) en exceso, posibilitaría la formación de dos moles del ion bicarbonato.

A continuación, se desarrollan las ecuaciones que permiten construir la curva de estabilización del agua respecto al CO_2 de equilibrio.

Para ello se consideran las siguientes limitaciones:

1. Se estima que las actividades y las concentraciones son equivalentes (factor de actividad f≈1), es decir.

2. La fuerza iónica y la temperatura del agua se consideran constantes, respectivamente 0.013± 0.005 mol/l y 16±3 °C, (Barceló, 2000).

3. Se desprecian las concentraciones del H^+ y del OH^- por ser muy bajas frente a otras especies, los pH del agua del embalse se encontraron entre 6 y 7.8,

4. A estos valores de pH, el ion CO_3^{2-} no influye (Figura 6).

5. Se consideran el Ca^{2+} y el HCO_3^- como los principales responsables de la salinidad del agua.

En consecuencia, la electroneutralidad del sistema acuoso se resume de la siguiente forma (Allende, 1976):

$$2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] \quad (3)$$

Al combinar los equilibrios ácido-base (ecuaciones 1 y 2) y el de disolución-precipitación (ecuación 4), se tiene la ecuación 5.

$$Kps = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}] \quad (4)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{Ka2}{2Ka1*Kps}[HCO_3^-]^3 \quad (5)$$

La ecuación es una parábola cúbica $Y = AX^3$. Si se considera la ordenada $Y = [H_2CO_3]$ y la abscisa $X= ½[HCO_3^-]=[Ca^{2+}]$), se obtiene la curva que se representa en la figura 7a que se denominará curva de estabilidad del agua respecto al $[CO_2]eq$. Esta se considera como referencia comparativa del desplazamiento del Ca^{2+} en disolución o precipitable en función del CO_{2ac} o del (H_2CO_3). Según Morel y Hering, (1993), la velocidad de difusión del $CO_2(g)$ en el agua es más rápida que la cinética de formación del HCO_3^-. En consecuencia, si el agua está en contacto con el aire, se puede considerar constante el ion $[HCO_3-]$, mientras que el $[H_2CO_3]= [CO_2]ac$ será variable, debido al aporte atmosférico. En la figura 7, se presenta la curva de equilibrio. En la 7a en contacto con el aire (agua superficial), al considerar al $[HCO_3^-]$ constante, se tiene una línea recta paralela al eje $[H_2CO_3]$. Si el agua está en contacto con el $CaCO_3$, como sucede con el agua del fondo del embalse, se tiene el equilibrio dinámico:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Así en la figura 2b, se tiene la ecuación:

$[H_2CO_3] + 1/2[HCO_3-]=$ constante, así

$[H_2CO_3]= -1/2[HCO_3^-]+$constante, origina una línea recta con pendiente negativa.

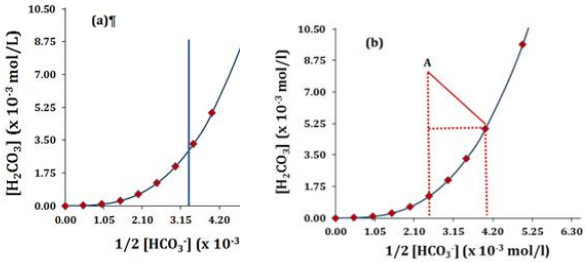


Figura 7. Curva de equilibrio del CO_2. **(a).** en contacto con el aire. **(b)** en contacto con el $CaCO_3$.

De la figura7b se tiene que:

AE= CO_2 total

DF= CO_2 de equilibrio

AC= CO_2 agresivo

AB= CO_2 en exceso

Se obtuvieron los diagramas de Tillmans para cada cuerpo de agua, para ello, se procedió a obtener las curvas de evolución del CO_2 en cada sitio de muestreo, debido al numeroso de diagramas, se presenta a manera de ejemplo las figuras 8, 9, 10 y 11 para los ríos Lerma, Tejalpa, confluencia Lerma-Tejalpa (Conf 1) y río Temoaya, tanto para la relación del agua de fondo (contacto con $CaCO_3$ del sedimento), como de la superficie (en contacto con el aire, relacionado al O_2 disuelto). Se construyeron de la misma forma los diagramas de Tillmans para los demás sitios indicados en la figura 8.

En general todos estos cuerpos hídricos presentaron tanto en octubre-noviembre (periodo posterior a las lluvias como en febrero-abril (estiaje), características ligeramente agresivas, es decir, con algo de CO_2 en exceso. En el periodo posterior a las lluvias, los ríos Lerma, y el Tejalpa presentaron un agua ligeramente más agresiva, lo que significa que la existencia de material disuelto y el efecto de la lluvia, donde el CO_2 podría estar en exceso.

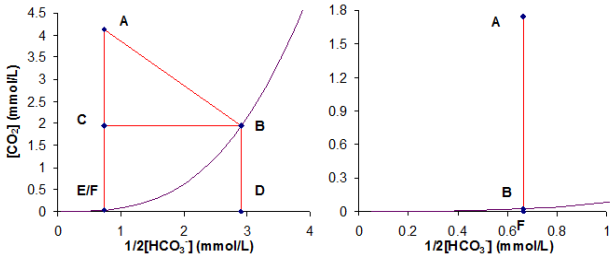


Figura 8. Diagrama de Tillmans para el río Lerma en octubre-noviembre (izquierda fondo, derecha superficie).

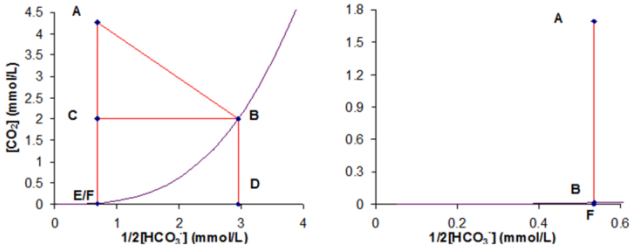


Figura 9. Diagrama de Tillmans para el río Tejalpa en octubre-noviembre (izquierda fondo, derecha superficie).

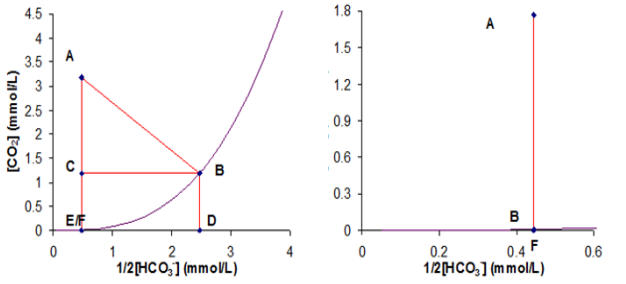


Figura 10. Diagrama de Tillmans para la confluencia Lerma-Tejalpa en octubre-noviembre (izquierda fondo, derecha superficie).

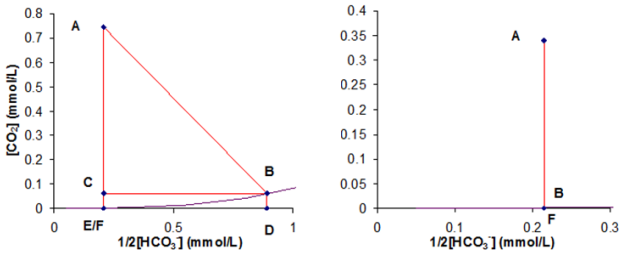


Figura 11. Diagrama de Tillmans para el río Temoaya en octubre-noviembre (izquierda fondo, derecha superficie).

Esta característica podría ser un factor que tienda alejar más el valor de la constante del producto de Esta característica podría ser un factor que tienda alejar más el valor de la constante del producto de solubilidad del carbonato de calcio, manteniendo al Ca prácticamente en forma iónica, alejando definitivamente la posibilidad de una tendencia a la precipitación; lo anterior está relacionado con la conductividad, figura 3. El río Temoaya debido a su poca profundidad (no alcanzó ni el medio metro) lo que permite que las especies disueltas se encuentren en contacto más cercano al sedimento, lo que hace que se acerque aún más a la curva de equilibrio, disminuyendo su poder agresivo. En el caso del estiaje, los diferentes valores del CO_2 agresivo se acercaron aún más a la curva de equilibrio, disminuyendo esta propiedad, lo que ayudaría a una tendencia más a la precipitación del calcio de existir otros aniones, ya que con los valores de pH alejados del valor de 8.3, no permiten al calcio a precipitar como carbonato, pues el anión predominante resultó ser el bicarbonato; sin embargo, no necesariamente es así con otros aniones, como sulfatos, fosfatos, etc.

Una vez obtenidas las gráficas Tillmas, se reunieron todos los valores calculados, en la superficie y en el fondo de cada columna de agua en una sola gráfica, para cada temporada, con el fin de poder realizar la interpretación de los resultados como se indica en las figuras 12 y 13, donde se presentan los valores para cada temporada de muestreo.

En las figuras, los triángulos azules representan los resultados obtenidos después de las lluvias (octubre-noviembre) y los rojos para el estiaje (febrero-abril). En la figura 12 se presentan los valores para el agua superficial. Se observa una curva de equilibrio muy pequena (color verde), donde los puntos más cercanos a ésta presentan menos agresividad y los más lejanos como el agua de los sitios de la presa (circulos rojos) presentaron la mayor agresividad, lo que intica mayor presencia de CO_2 total disuelto, dando como resultado la presencia de CO_2 en exceso.

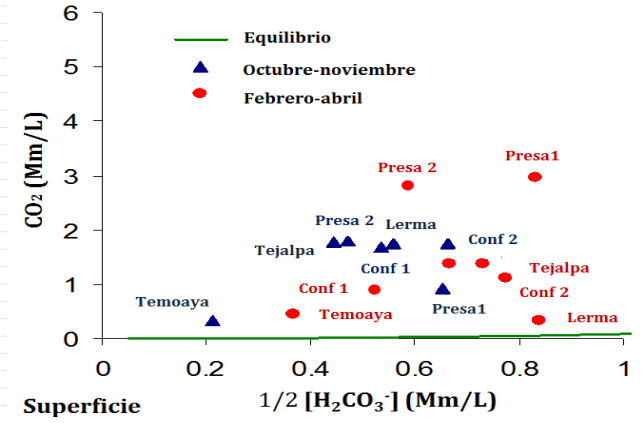


Figura 12. Diagrama de Tillmans para las muestras de superficie en los dos muestreos.

En el caso del agua de fondo, figura 13, se observan, los puntos, con excepción del Temoaya, para los río Lerma y Tejalpa más alejados de la curva de equilibrio, obteniéndose una agresividad ligeramente mayor que en la superficie, lo que puede quizá generar una producción mayor de CO_2 debido a los procesos anaerobios de la microbiota (presencia de microalgas).

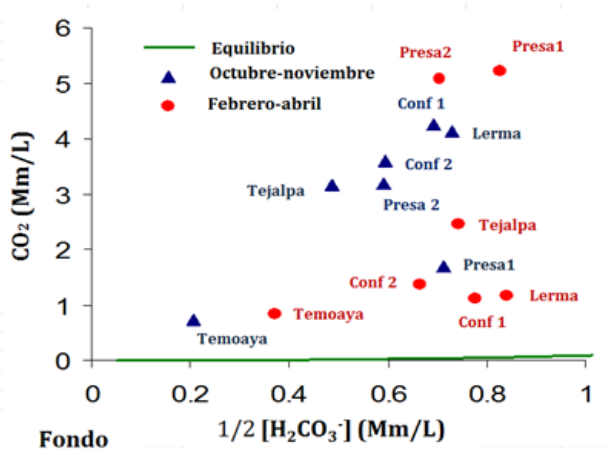
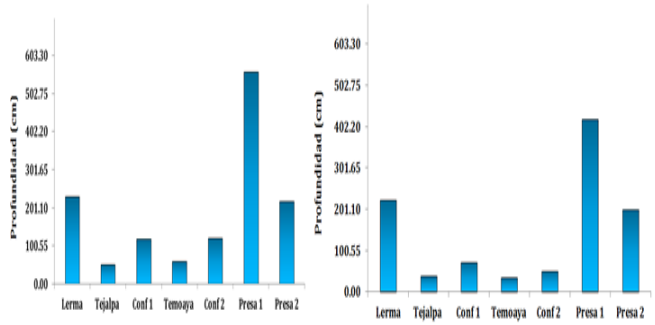


Figura 13. Diagrama de Tillmans para las muestras de fondo en los dos muestreos.

En general en el agua del fonde algunos sitios presentaron valores mayores de CO_2 en exceso, dado por lo tanto valores de mayor agresividad. Cabe indicar que los tirantes de las columna de agua, en los diferentes sitios variaron de una temporada a otra, disminuyendo en el periodo febrero-abril, ver la figura 14.



(a) **(b)**

Figura 13. (a). Profundidades de cada sitio en el periodo octubre-noviembre. **(b).** Profundidades de cada sitio en el periodo febrero-abril.

Este tipo de concepto (sistema carbonato), permite conocer las condiciones de un agua para que cationes como el calcio sean suceptibles de matenerse en disolución en un agua agresiva o tiendan a precipitar en un agua incrustante, por ejemplo en trabajos realizados en estos mismos cuerpos hídricos por Martínez 1999; Ortega, 2004; Vázquez, 2005, se observó que tanto en la superficie como en el fondo de estos cuerpos acuáticos, los compuestos que tienden a formarse, considerando la interacción de los iones predominantes en concentración, cuando el resultado es un agua agresiva, por lo general posterior al periodo de lluvias, tienden a mantenerse en disolución y la conductividad alcanza valores mayores. Esta situación en este trabajo se puede observar el las figuras 12 y 13, ver los tríangulos azules que se alejan de la curva de equilibrio.

Conclusiones

En cuanto a los parámetros fisicoquímicos, se observó lo siguiente: El pH en el río Lerma y confluencia Lerma-Tejalpa, en el muestreo de otoño, presentaron aguas ligeramente ácidas, en el que algunos casos tendió aumentar probablemente debido a efectos de hidrólisis y actividad microbiana facultativa. En el estiaje (abril), todos los cuerpos de agua tuvieron pH arriba de 7, pero no mayor de 8. La temperatura osciló en ambos periodos de muestreo entre 17 y 21°C.

El río Lerma es el que presentó la mayor conductividad, por lo que se infiere que es el que tiene mayor material iónico disuelto. Las especies químicas del sistema carbonato, por los valores de pH encontrados en las dos temporadas de muestreo, fueron de CO_2ac (H_2CO_3) y el bicarbonato (HCO_3^-). El calcio resultó uno de los factores que influyeron en la dureza, complementado con el ion bicarbonato, los cuales influyen en la agresividad de la aguas, sumado al CO_2 ac.

En este trabajo se utilizó el método de Tillmans para clasificar la agresividad de estos cuerpos de agua, donde no se consideraron los demás iones presentes (cationes y aniones) únicam,ente al calcio. El agua de estos cuerpos, tanto superficiales como de fondo, en ambas épocas de muestreo, resultaron ligeramente agresivas. El agua del río Temoaya, en ambas épocas se encontró cerca de la curva de equilibrio del CO_2 vs bicarbonato. En el estiaje en promedio el agua de estos ríos se acercó más a la curva de equilibrio que en el otoño, donde la influencia del efecto de la lluvia resultó importante.

Sin embargo es importante tener en cuenta lo siguiente: el considerar solamente a los iones calcio y bicarbonato, limita un conocimiento más formal, por un lado de la agresividad y por el otro la tendencia a precipitar de no solo al calcio, sino a otro iones que pueden existir, por lo que se recomienda considerar, por un lado a los demás iones tanto cationes como aniones; la fuerza iónica del medio y utilizar para el cálculo otro modelo como el de los índices de saturación de Langelier. Es importante también considerar las relaciones de las diferentes

constantes de los productos de solubilidad y su relación con la fuerza iónica del medio (Miyamoto, H. K.; Silver, M. D. (1986), Barceló et al, 2002).

Referencias

Allende A.I. (1976). Apuntes sobre química del agua, editado en el I.S.P.J.A.E., la Habana, Cuba, p. 284-289 y p. 344-345.

Avila P. (2001). Dinámica de metales no esenciales en la interacción agua-sedimento-biota de la presa José Antonio Alzate. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, México.

Barceló I., Solís H., González C., Ávila P., García J., Díaz C. (1998). Evolución estacional de parámetros fisicoquímicos en la presa J.A. Alzate, México. Memorias del XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS), Lima, Perú. CD ROM.

Barcelo I.D. (2000). Estudio de la movilidad de Ca, Cd, Fe, Mn, Pb y Zn en sedimentos de la presa J.A. Alzate en el Estado de México. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua, Estado de México.

Barceló I.D., Allende A.I., Solís H.E., Bussy A.L., González C. (2002). Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico. *Revista de la Sociedad Química de México, 46*, 93-104.

Bussy A.L. (1996). Mobilité des métaux dans un system fluvial urbain. Thèse doctoral, Université Paris XII-Val Marne.

CNA, Comisión Nacional del Agua (1993). Presas de México. Gerencia de información y participación Ciudadana, *Grupo Impergraf, vol. 5.*

González C. (1997). Caracterización de las aguas de la cuenca del río Lerma a través de metodologías de especiación metálica y la construcción de gráficos de Tillmans, Langelier y Mojmir Mach. Tesis de maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

INEGI, Instituto nacional de Estadisticas, Geografia e Informatica (1994). Las industrias del estado de México por subsectores. Reporte.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (2000). Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente, 1997-1998. Tomo I, 129-140.

Keith L.E.P. (1992). EPAs sampling and analysis methods. Lewis publishers, inc.

Lind O.T. (1985). Handbook of common methods in limnology. 2a edición. Kendall/Hunt Publ.

Manahan S. E. (1994). Environmental chemistry, 6th Edition, Lewis, Boca Raton, p. 51-59.

Martínez E. (1999). Obtención de los índices de saturación (pH de saturación de Langelier) en diferentes zonas en dos estaciones del año del agua de la presa J.A. Alzate. Tesis de Ingeniería en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Miyamoto H.K., Silver M.D. (1986). A new approach to the Langelier stability index. *Mat. Eng.* Chem. 28, 89-92.

Morel F.M. M., Hering J.G. (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. *John Wiley and Sons Publ. P*.167-173 y p.274-280

OMS, Organización Mundial de la Salud (1983). Diagnostico ambiental de la zona industrial del Alto Lerma por medio de la técnica de evaluación rápida de fuentes de contaminación del aire, agua y suelo. Reporte de la Organización Mundial de la Salud del Estado de México.

Ortega L. (2004). Simulación de la precipitación de las especies disueltas de Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb, mediante la modelación de equilibrios químicos termodinámicos, en aguas de los afluentes de la presa José Antonio Alzate. Tesis de Ingeniería en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Panthi S.R. (2003). Carbonate chemistry and calcium carbonate saturation state of rural water supply projects in Nepal. Seventh International Water Technology Conference Egypt 1-3 April.

Peña M.V., Orozco H.M., Olivera M.C., Franco P.R., Castaños M.C., Infante S.J., Gutierrez, C.J. (2000). Atlas ecológico de la cuenca hidrográfica del río Lerma. Comité Editorial del Estado de México, Tomo 5, 13-14.

SARH, Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos (1978). Programa de Monitoreo del Río Lerma. Reporte de la secretaria de agricultura y Recursos Hidráulicos y el Instituto de Ingeniería UNAM.

SE, Secretaria de Ecología del Estado de México (1993). Diagnóstico preliminar ambiental de la presa José Antonio Alzate. Dirección General de Estudios y Proyectos Ecológicos, Gobierno del Estado de México, México, Informe técnico.

Snoeyink V. L., Jenkins D. (1996). Química del agua. Edit. Limusa, Grupo Noriega.

Vázquez R. (2004). Modelación de la especiación química de los iones disueltos Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb, en la presa José Antonio Alzate y en la confluencia de sus ríos tributarios Lerma, Téjala y Temoaya. Tesis de Ingeniería en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Determinación de la precipitación de Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+} utilizando sus constantes de equilibrio en aguas de la presa José Antonio Alzate y sus afluentes

Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa[1], Vega Paz Araceli[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Col San Bartolo Atepehuacan C.P. 07730. México.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
04/marzo/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Metales,
tendencia a precipitar,
constantes de equilibrio

Keywords:
Metals,
Precipitate tendency,
equilibrium constants

RESUMEN

Para los estudios de co-precipitación de los iones Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+} con los aniones presentes en el agua de la presa J.A. Alzate, se consideraron las concentraciones de estos iones metálicos, los datos termodinámicos y los parámetros fisicoquímicos, para el modelaje mediante el software MINEQL+, esto con el fin de comprender los diferentes procesos químicos que producen las aguas residuales industriales que se incorporan al río Lerma y de ahí a la presa, así como también la relación de los precipitados con la naturaleza incrustante o agresiva del agua. Para la modelación se utilizaron las constantes de equilibrio de formación de complejos, el pH, la temperatura, el O_2 disuelto y la fuerza iónica mediante la ecuación $\Omega = \log (PI/Ks)$, donde Ω es el índice de saturación, PI es el producto de las actividades de las especies disueltas y Ks es la constante de precipitación.

ABSTRACT

For co-precipitation Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, and Pb^{2+} ions studies with the anions present in water from José Antonio .Alzate dam, total concentrations of these metal ions, thermodynamic data and physicochemical parameters were considered for modeling using the MINEQL+ software, this in order to understand the different chemical processes that produce industrial wastewater that is incorporated into the Lerma river and from there to the dam, as well as the relation of precipitates with the incrustation or aggressive nature of the water. For modeling the complexes formation equilibrium constants, pH, temperature, dissolved O_2 and ionic strength was used by the equation $\Omega = \log (PI/Ks)$, where Ω is the saturation index, PI is the product of activities dissolved species and Ks is the precipitation constant.

Introducción

En este trabajo, se consideraron: el río Lerma y sus efluentes, que son el río Tejalpa, el río Temoaya, así como la presa José Antonio Alzate. Según las últimas estadísticas del INEGI (2000), el río Lerma está muy contaminado, donde la parte que corresponde a la Cuenca Alta, se encuentra en el Estado de México cerca de la ciudad de Toluca. La contaminación del alto Lerma se genera por las múltiples descargas de aguas residuales industriales y domesticas, mientras que los ríos Tejalpa y Temoaya reciben aportes de origen agrícola (Barrios, 2001; Ortega, 2004). La presa J. A. Alzate, localizada aguas abajo de la confluencia de estos tres ríos, recibe la totalidad de sus aguas contaminadas, lo que puede perjudicar su uso para riego, como se practica actualmente. El estado de contaminación, ya grave, que presentan el río Lerma y sus tributarios en el Estado de México, y la demanda creciente de agua por parte del sector industrial, generan la necesidad de la recuperación (por lo menos parcial) de este río casi desde su origen (Barceló-Quintal et al., 2013). Esto motiva que se investiguen por diferentes vías (fisicoquímicas, físicas, químicas, biológicas o combinaciones de ellas), técnicas que apoyen esta recuperación. La presa José Antonio Alzate se construyó principalmente para riego agrícola y prevención de las inundaciones generadas por las aguas del río Lerma (CNA, 1994).

Debido al fuerte desarrollo industrial aguas arriba, aprovechando el agua del río, así como las descargas de aguas contaminadas domésticas provenientes de las localidades aledañas y agrícolas, compuestas de agua de escurrimiento de los campos vecinos, la calidad del agua de este embalse bajó de manera substancial (Barceló-Quintal et al., 2013; INEGI, 2000), llegando a provocar fuertes problemas de salud en las comunidades ribereñas (Barceló-Quintal et, al 2012a; Barceló-Quintal et al., 2012b). Estudios anteriores han demostrado que, a pesar de estos problemas, la presa juega un papel importante en la depuración de las aguas del río Lerma, en particular en el caso de los metales presentes en el agua (Barceló, 2000, Barceló et al., 2000). Es necesario tener en cuenta la importancia de la tendencia a precipitar de los cationes metálicos (M^{n+}) con los aniones presentes en el agua contaminada tanto de la río Lerma como de sus ríos tributarios, sobre todo en la sección donde confluyen, y de ahí a la presa José Antonio Alzate, que es el primer cuerpo receptor de estos ríos (Barceló-Quintal et al., 2013; Barceló-Quintal et al., 2012a; Barceló-Quintal et al., 2012b). Una parte de los iones metálicos disueltos principalmente los potencialmente tóxicos como Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+}, disminuyan en concentración, ya que un porcentaje de los mismos puede pasar a la fase sólida, es decir a los sedimentos (Avila-Pérez et al., 2010), sobre todo por los mecanismos de precipitación, esto a su vez como control de la contaminación de los sedimentos, donde estos iones metálicos, pueden afectar a la biota del agua y de los mismos sedimentos. La determinación de la precipitación química de iones metálicos como Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+}, utilizando sus constantes de equilibrio con los diferentes aniones, permite conocer el mecanismo de estos procesos, su afectación hacia los sedimentos, y a su vez, comprender los diferentes procesos químicos que producen las aguas residuales industriales y agrícolas que se incorporan al río Lerma, a los ríos tributarios y de ahí a la presa, por otro lado, este tipo de estudios permite relacionar la precipitación química de estas especies con la naturaleza incrustante o agresiva de estas aguas.

Los iones metálicos en el agua están enlazados o coordinados a moléculas de agua como $M(H_2O)^{n+}$ o a otras moléculas que sean bases fuertes de Brönsted-Lowry o de Lewis (Manahan, 1991; Huheey, 1988). Los iones metálicos en solución acuosa puede alcanzar un estado de máxima estabilidad a través de reacciones ácido-base, de precipitación, de acomplejamiento y de óxido-reducción, además son los mecanismos mediante los cuales adquieren más de una forma estable (Buffle, 1988, Buffle, 1981), Los iones metálicos hidratados tienden a perder protones (hidrólisis) en solución acuosa, por lo tanto son considerados como ácidos. Considerando las reglas de Fajans (Huheey, 1988), la acidez de un ion metálico se incrementa con su aumento de carga, y decrece cuando se incrementa el radio. La tendencia de los iones metálicos hidratados a comportarse como ácidos puede tener un importante efecto sobre el ambiente acuático. El ion oxhidrilo (OH^-), por ejemplo, se puede unir a un ion metálico; además también puede funcionar como un grupo puente para unir dos iones metálicos, formando especies complejas, de tipo polimérico. Si los procesos de acomplejamiento continúan, los polímeros coloidales hidratados son formados y finalmente se puede generar un precipitado.

El objetivo de este trabajo fue la determinación de las concentraciones totales de Cd, Cu y Pb, así como cloruros, nitratos, carbonatos, sulfuros, sulfatos y fosfatos principalmente, los equilibrios termodinámicos y parámetros fisicoquímicos, para su modelación, utilizando el software MINEQL+ y de su biblioteca de constantes de equilibrio de formación de complejos (Schecher y McAvoy, 1992). A través de este paquete, se pudieron determinar las concentraciones de las especies inorgánicas disueltas de mayor influencia (Camacho, 2000), así como el cálculo de los productos de solubilidad de los cationes y aniones mencionados correspondientes a los principales precipitados que puedan existir en estos cuerpos acuáticos.

Metodología

Se colectaron muestras de agua superficial en los ríos Lerma Temoaya y Tejalpa, así como en sus confluencias, en la presa se seleccionaron nueve puntos de muestreo, como se indica en la figura1.

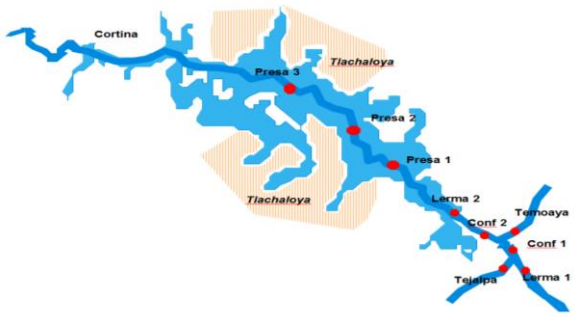


Figura 1. Sitios de muestreo en el río Lerma, ríos tributarios, confluencias y en la presa José Antonio Alzate.

De cada sitio se colectaron tres muestras a un metro de distancia y se prepararon muestras compuestas. Se realizaron dos etapas de muestreo en cada temporada, posterior al periodo a las lluvias (octubre y noviembre) en el año 2012 y en el estiaje (marzo y abril) de 2013.

Se efectuaron mediciones físicas y fisicoquímicos *in situ* en el agua de los ríos, confluencias y algunos puntos de la presa para determinar las condiciones necesarias para el estudio de las tendencias a precipitar de las especies químicas disueltas. Las mediciones fueron: temperatura y O_2 disuelto con un equipo YSI 55 Dissolved Oxygen , utilizando las normas NMX-AA-007-SCFI-2013 y NMX-AA-012-SCFI-2001 respectivamente y el instructivo de fábrica del equipo YSI. Para la conductividad se utilizó un equipo Vernier Lab Quest siguiendo la norma NMX-AA-093-SCFI-2000. Para el potencial redox, el mismo equipo Lab Quest con su correspondiente electrodo, se utilizó el instructivo del fabricante. Para el pH se utilizó un equipo Orion Star A325.y la norma NMX-AA-008-SCFI-2011. Las muestras de agua para la medición de los iones se colectaron en cada columna de agua, para los ríos a 20 cm de profundidad y para las muestras de los sitios de la presa a dos profundidades, para el agua superficial a 20 cm de profundidad y al de fondo que fue variable, cuidando de no remover el sedimento. Se prepararon las muestras compuestas de cada muestreo y de cada temporada, estas se conservaron en refrigeración. Se midieron los cationes comprometidos en este trabajo y los aniones sulfatos, cloruros fosfatos, los sulfuros se midieron utilizando el reactivo LCW053 de Hach (Dimetil-p-fenilenediamina). Los iones metálicos: Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+}, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Termo Elemental, modelo Solaar M6, por el método de horno de grafito, modelo GF95Z, con excepción del calcio que fue por flama, todas las muestras se efectuaron por triplicado. Los aniones que se determinaron por cromatografía de intercambio iónico fueron: sulfatos, cloruros y fosfatos, mediante un cromatógrafo de líquidos HPLC por conductividad, con una columna de cromatografía de intercambio aniónico phenomenex STAR-ION-A300 y una fase líquida $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 1.7/1.8mM.

Para este estudio fue necesario considerar la fuerza iónica, donde las propiedades de un ion en solución siempre se verán afectadas por la presencia de los demás iones, debido a un efecto interiónico. Este efecto traduce las fuerzas de repulsión y atracción existentes entre los iones. La magnitud del efecto interiónico es función de la concentración iónica total, definida como, se calculó considerando la ecuación 1 (Barceló,2000):

$$\mu = \tfrac{1}{2}\Sigma z_i^2 c_i \qquad (1)$$

Dónde:

μ= concentración iónica total o fuerza iónica en moles/L

z_i = valencia del ion

c_i = concentración del ion en moles/L

Por otro lado, fue importante conocer la agresividad del agua por su influencia sobre los equilibrios químicos (Barceló-Quintal et al., 2002), de las sustancias presentes entre las fases acuosa y sólida, así como las tendencias de unas especies a precipitar (de la fase acuosa a la fase sólida), o viceversa a disolverse en la fase sólida y pasar como especie disuelta a la fase acuosa. Un agua muy agresiva tenderá a favorecer a las formas disueltas, en cambio la incrustante favorecerá a las precipitadas. con las concentraciones totales de cationes y aniones disueltos, pH y temperatura, presión parcial de los gases disueltos como O_2 y CO_2 entre las variables principales, y con una base de datos de las constantes de equilibrio de formación, de las concentraciones de aniones y cationes en el agua, las condiciones fisicoquímicas, principalmente del agua del fondo en la presa, obtenidas mediante el trabajo analítico, fue posible modelar la composición del agua en función de las constantes del producto de solubilidad, de equilibrio de formación de complejos y de la fuerza iónica, para obtener las especies química que precipitaban y las que no. Como esto constituyó un trabajo muy arduo, se empleó el paquete computacional MINEQL+ (Schecher, y McAvoy, 1992). La probabilidad de encontrar esas especies, bajo estas condiciones, está dada por la función **Ω**, ecuación 2:

$$\Omega = \log (PI_i/K_{ips}) \qquad (2)$$

$K_i$ps= es el producto de solubilidad de cada catión asociado a un anión, PI viene del producto de las

actividades (ai) de las especies disueltas, es decir: PI= producto de las actividades a_i, ecuación 3

$$a_i = f_i C_i \quad (3)$$

Dónde:

a_i = es la actividad del ion

f_i= coeficiente de actividad

C_i= es la concentración molar

La actividad de una sustancia en el agua depende de su concentración, medida o calculada, y del coeficiente de actividad f_i, función de las características de esta sustancia y de la fuerza iónica del medio, para ello se utilizó la ecuación 4 (ecuación de Debye-Huckel extendida) :

$$\log f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{\mu}}{C+Ba_i\sqrt{\mu}} \quad (4)$$

Dónde:

f_i = factor de actividad

z = estado de oxidación del ion cuyo coeficiente de actividad se determina, para un ion monovalente z=1

μ= Fuerza iónica

A = parámetro que depende de la temperatura. Para 20º C vale 0.5.

C= parámetro que depende de la temperatura y la constante dieléctrica del disolvente, en agua, para 20ºC vale 1.0

B= parámetro que depende de la temperatura y del diámetro del ion cuyo coeficiente a_i se determina. Para diámetros prácticamente iguales se toma el valor promedio y para 20ºC vale 0.9 al relacionarse.

Para el cálculo de electroneutralidad se consideró la ecuación 5:

$$\sum_i |z_{i^+}|[M_i^{z+}] = \sum_j |z_{j^-}|[A_j^{z-}] \quad (5)$$

O sea, la ecuación 6:

$$2[Ca^{2+}]+2[Cat^{2+}]+[Cat^{+}]+[H^{+}]=2[CO_3^{2-}]+2[An^{2-}]+[An^{-}]+[HCO_3^{-}]+[OH^{-}] \quad (6)$$

Dónde:

$[Cat^{2+}]$=: conc. molar de cationes ajenos divalentes

$[Cat^{+}]$= conc. molar de cationes ajenos monovalentes

$[An^{2-}]$= conc. molar de aniones ajenos divalentes

$[An^{-}]$= conc. molar de aniones ajenos monovalentes

No se consideraron lo iones trivalentes, al desarrollar la ecuación de la fuerza iónica e introduciendo la ecuación de electroneutralidad, se obtiene la ecuación 7 para el cálculo de la fuerza iónica:

$$\mu=2[Ca^{2+}]+ 2[Cat^{2+}] + {}^1/_2[Cat^{+}]+ {}^1/_2[H^{+}] + 2[CO_3^{2-}] + 2[An^{2-}]+{}^1/_2[HCO_3^{-}]+{}^1/_2[OH^{-}]+{}^1/_2[An^{-}] \quad (7)$$

Para calcular el pH de saturación (pHs) y el índice de saturación IS, se tiene primero la ecuación 8 (Barceló-Quintal et al., 2002).

$$[H^+] = \frac{K''[(\mu - A) + \sqrt{(\mu - A)^2 - 12K'_{ps}}][C - 2\mu + 4\sqrt{(\mu - A)^2 - 12K'_{ps}}]}{18K'_{ps}} \quad (8)$$

Dónde:

[H+]= Es la concentración del io H^+ de saturación

$A = 3[Cat^{2+}]+ [Cat^{+}]+[An^{2-}]$, relación de iones ajenos al sistema carbonato,

K''= Segunda constante de equilibrio de H_2CO_3

K'= Primera constante de equilibrio de H_2CO_3

K'_{ps}= Constante del producto de solubilidad del $CaCO_3$

$C= 12[Cat^{2+}]+5[Cat^{+}]-4[An^{2-}]-3[An]^{-}$

Al sacar logaritmos se tiene la ecuación: 9, donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ se obtiene considerando la ecuación 10

$$pH_s = pK_2 - pK_{ps} - \log [Ca^{2+}] - \log [Alc] + 2.5\,\varepsilon \quad (9)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\sqrt{\mu}}{1+0.9\sqrt{\mu}} \quad (10)$$

Para calcular el índice de saturación (IS), se utilizó el criterio de Langelier, ecuación 11:

$$IS = pH - pH_s \quad (11)$$

Dónde:

IS= Indice de saturación

pH= medido en el cuerpo de agua

pH_s= obtenido de las ecuaciones de equilibrio

Así:

IS<0 el agua es agresiva

IS>0 el agua es incrustante

Los resultados serán importantes, ya que con la corrección por fuerza iónica de aniones y cationes "ajenos", permiten valores cuantitativos de los índices de saturación y además con los valores de la fuerza iónica (Barceló-Quintal et al., 2002) se pueden modelar las especies químicas disueltas y los compuestos químicos

que precipitarán. La disminución de las concentraciones metálicas disueltas puede ser causada por varios mecanismos, como la adsorción de los metales sobre partículas que sedimentan y posterior a la precipitación de compuestos inorgánicos formados por estos contaminantes, y la coprecipitación de los metales con sales inorgánicos de origen geológico (Buffle, 1988). Por el contrario, los fenómenos de acomplejamiento, con moléculas inorgánicas u orgánicas disueltas, favorecen su solubilidad y prolongan su estancia en el agua. En particular, en los cuerpos acuáticos, las sustancias húmicas y fúlvicas disueltas funcionan como quelatantes de metales, que, por consecuencia quedan en la fase disuelta. Por otro lado, la presencia de ciertos complejos neutros en la fase disuelta puede ser una indicación de la existencia del precipitado correspondiente (Barceló, 2000; Barceló et al., 2000). Es importante notar que la diferencia entre el estado disuelto y el estado sólido puede ser difícil de establecer, y la definición generalmente aceptada es de naturaleza experimental, por lo que se consideran disueltos todos los compuestos que pasan al través de membranas con poro de 0.45 μm de diámetro, sin embargo, ciertas entidades, como los coloides y los microorganismos, pueden encontrarse de un lado o el otro de este límite, ya que Florence (1982) considera un intervalo de 0.001 a 1 μm para los primeros y de 0.2 a 8 μm para los segundos. El equilibrio de disolución-precipitación de una fase sólida $M_nX_{m(s)}$ con el agua se expresa por la ecuación 12:

$$M_nX_{m(s)} \leftrightarrow nM^{m+} + mX^{n-} \qquad (12)$$

Su capacidad de precipitación se evalúa mediante la constante de solubilidad (Kps), función de las actividades a_i de los iones M^{m+} y X^{n-} en el agua (ecuación 13).

$$\mathbf{K_{ps} = a_{Mn+} . a_{Xm-}} \qquad (13)$$

Las constantes de solubilidad se encuentran reportadas en la bibliografía (Sillén y Martell, 1964), y se comparan con el producto de las actividades, que se calcula a partir de las concentraciones medidas para cada especie, cuando el producto de las actividades es superior a la constante de solubilidad debe ocurrir la precipitación, mientras que si el producto de las actividades es menor a la constante de solubilidad, las concentraciones presentes en solución no son suficientes para permitir una precipitación. Como se mencionó, se compara el resultado de un cálculo (hecho a partir de mediciones experimentales) con una constante termodinámica, lo que significa que no están considerados los factores cinéticos que intervienen en el fenómeno de precipitación. En particular, de las cuatro etapas que se consideran en una precipitación: nucleación, crecimiento del cristal, aglomeración y maduración de los sólidos, la primera puede ser una etapa cinéticamente limitante por lo que se ha reportado que una solución ligeramente sobresaturada respecto a una fase sólida puede quedarse estable en forma indefinida, la precipitación ocurre cuando el grado de sobresaturación aumenta o cuando se adicionan partículas finas, que sirven de núcleo para iniciar la precipitación de las especies químicas. Las concentraciones de material en suspensión medidas en la presa J.A. Alzate (Avila-Pérez et al., 2010) permiten suponer la existencia de núcleos potenciales para la precipitación de especies químicas. Así, se evaluó la capacidad de precipitación de las especies o de las que no precipitan y permanecen en solución mediante las constantes de solubilidad ($\mathbf{K_{ps}}$), las actividades ($\mathbf{a_i}$) del compuesto $M_nX_{m(s)}$ en el agua (ecuación 11), considerando todo lo indicado se puede concluir que:

log Ω >0: se dice que la especie química ya excedió la saturación y puede encontrarse en forma de sólido suspendido o sedimentado.

log Ω <0: la especie debe encontrarse en solución, en concentraciones que no permiten la precipitación del sólido.

Resultados y discusión

En las figuras 2a y 2b se presentan los resultados del cálculo de los índices de saturación de Langelier corregido mediante la fuerza iónica y considerando los iones ajenos, Se determinó considerando promedios del agua de los muestreos en cada temporada

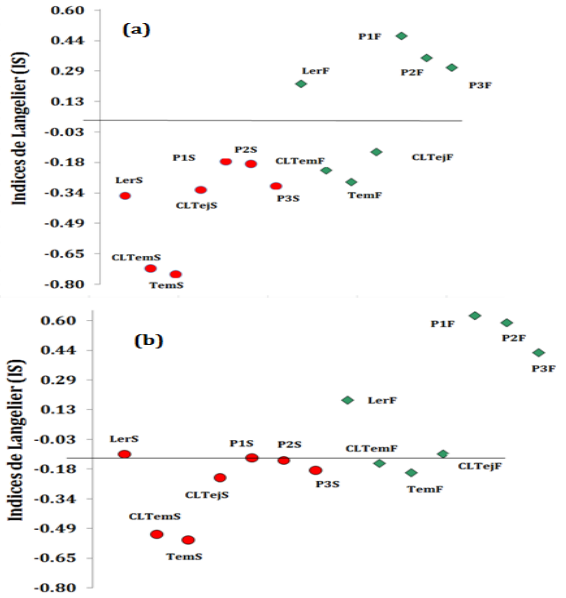


Figura 2. (a) Indices de saturación (IS) para el agua de cada sitio de muestreo después del periodo de lluvias (octubre-noviembre). **(b)** Indices de saturación (IS) para el agua de cada sitio de muestreo en el estiaje (febrero-abril)

Se observa en la figura 2a, que los sitios con índices negativos presentaron características agresivas y los positivos características incrustantes (Lerma fondo, y los tres sitios del agua de fondo de la presa, los demás presentaron características agresivas. En la figura 2b se observa que al disminuir la profundidad del agua (proceso de evaporación) la agresividad disminuye, los puntos rojos y verdes por debajo de cero se acercan más a línea cero y los de arriba presentaron valores más positivos.

En la tabla 1 se presentan los resultados promedio de los parámetros fisicoquímicos en los dos periodos de muestreo. Se observa la baja oxigenación del río Lerma y en los 3 sitios de la presa, La cantidad de oxígeno disuelto (OD) puede estár relacionada con la actividad de la microbiota y el contenido de materia orgánica presente (Manahan, 1990), lo que significa que el agua del río Lerma y, por lo tanto, de la presa están tan contaminados, que la actividad microbiológica local no alcanza a completar los procesos para su oxidación, por un lado, por otro existe un flujo hidrológico lento (tomando en cuenta la relación de la velocidad del flujo acuático y de los vientos) y puede ser que las algas presentes se encuentren sedimentadas, lo que provoca una reducción fotosintética y eso influye fuertemente en la escasez de oxígeno tanto en la superficie como en el fondo. En cuanto al pH también en estos sitios fue mayor de 8 en general, donde el efecto estabilizador por material orgánico y por el inorgánico suspendido puede regular este comportamiento.

Tabla 1. Valores de los fisicoquímicos en los sitios de muestreo.

Primer Muestreo (periodo después de lluvias)				
Sitio	**pH**	**Temperatura**	**Conductividad**	**OD**
Ler	6.81 ± 0.171	19.2 ± 0.288	354.25 ± 11.01	0.42 ± 0.017
CLTem	7.22 ± 0.203	18.55 ± 0.225	222.44 ± 11.12	3.31 ± 0.113
Tem	7.23 ± 0.171	18.15 ± 0.327	202.32 ± 8.56	4.13 ± 0.124
CLTej	7.19 ± 0.118	20.41 ± 0.296	237.18 ± 8.74	4.99 ± 0.151
Tej	7.14 ± 0.102	19.12 ± 0.283	304.34 ± 12.05	5.42 ± 0.226
P1S	8.37 ± 0.211	18.03 ± 0.307	373.11 ± 13.22	0.42 ± 0.017
P1F	8.51 ± 0.113	18.50 ± 0.346	373.40 ± 11.67	0.33 ± 0.012
P2S	8.26 ± 0.124	19.12 ± 0.318	252.22 ± 11.91	0.43 ±0.015
P2F	8.49 ± 0.182	18.49 ± 0.274	311.05 ± 11.06	0.38 ± 0.021
P3S	8.26 ± 0.162	19.01 ± 0.228	268-00 ± 9.93	0.49 ± 0.019
P3F	8.15 ± 0.149	18.38 ± 0.278	244.33 ± 9.84	0.44 ± 0.026
Segundo Muestreo (periodo de estiaje)				
Sitio	**pH**	**Temperatura**	**Conductividad**	**OD**
Ler	6.9 ± 0.173	17.83 ± 0.235	364.15 ± 14.36	0.32 ± 0.011
CLTem	7.3 ± 0.124	15.55 ± 0.241	224.64 ± 8.56	1.38 ± 0.048
Tem	7.2 ± 0.153	17.57 ± 0.285	214.34 ± 9.75	4.38 ± 0.164
CLTej	7.2 ± 0.174	17.13 ± 0.315	247.27 ± 9.18	4.89 ± 0.186
Tej	7.4 ± 0.167	17.12 ± 0.303	321.60 ± 12.45	5.22 ± 0.214
P1S	8.4 ± 0.195	18.54 ±0. 321	377.44 ± 13.41	0.21 ± 0.009
P1F	8.8 ± 0.163	18.24 ± 0.277	388.74 ± 12.54	0.20 ± 0.007
P2S	8.3 ± 0.145	18.16 ± 0.267	382.12 ± 13.72	0.23 ± 0.008
P2F	8.5 ± 0.184	17.76 ± 0.341	378.74 ± 11.87	0.28 ± 0.011
P3S	8.3 ± 0.177	18.12 ± 0.281	328.53 ± 13.37	0.30 ± 0.013
P3F	8.5 ± 0.161	17.34 ± 0.283	324.13 ± 14.02	0.28 ± 0.012

La materia orgánica al estar constituida por materiales húmicos y proteicos contiene grupos carboxílicos y amínicos que, por efecto zwiteriónico, tiende a mantener el pH casi constante (Barceló, 2000). Respecto a la conductividad, la presencia de aniones y de cationes disueltos pueden ser los responsables de la mayor parte de la conductividad de estas aguas. Por su presencia, debería esperarse que la variación de la conductividad fuera consistente con la variación de la temperatura, puesto que los coeficientes de actividad dependen de este parámetro y del pH que afecta los equilibrios ácido-base y de adsorción-desorción de los iones sobre los sólidos suspendidos y sedimentables (Avila-Pérez, et al., 2010; Håkanson, 1997) la cual también puede variar con la actividad biológica y la naturaleza geológica de la cuenca. En la tabla 2, se indican la concentración de los aniones determinados. Los nitratos no fueron detectados en el sitio correspondiente al río Lerma, las confluencia y los sitios de la presa, ya que por tener baja oxigenación generan un ambiente reductor donde el nitrógeno puede estar presente en forma de nitritos o incluso NH_4^+, que no se pudo determinar, por falta de reactivos apropiados. Los iones sulfuro presentaron la concentración más alta. En cuanto a los sulfatos, estos tampoco fueron detectados, si existen sus concentraciones en los ríos Temoaya y Tejalpa deben de encontrase en concentraciones sumamente bajas. La concentración de carbonatos fue relevante en los sitios de la presa, lo cual fue concordante con el índice de saturación y con el pH.

Tabla 2. Valores de la concentración de aniones en mol/L en los sitios de muestreo.

Primer Muestreo (periodo después de lluvias)					
Sitio	**HCO_3^-**	**CO_3^{2-}**	**S^{2-}**	**Cl^-**	**HPO_4^{2-}**
Ler	8.92E-02	2.92E-03	3.74E-01	1.51E-04	6.30E-05
CLTem	6.21E-02	1.21E-03	7.68E-02	1.24E-04	3.16E-05
Tem	7.12E-02	1.92E-03	3.74E-02	1.10E-04	4.05E-05
CLTej	5.72E-03	3.91E-03	6.54E-02	1.22E-04	3.23E-05
Tej	5.11E-03	2.11E-03	2.29E-02	1.01E-04	6.24E-05
P1S	8.16E-02	3.19E-02	4.94E-01	1.31E-03	4.24E-05
P1F	8.93E-02	5.73E-02	6.74E-01	1.51E-03	5.24E-05
P2S	8.11E-02	2.15E-02	4.68E-01	1.22E-03	3.65E-05
P2F	8.66E-02	4.68E-03	6.61E-01	1.44E-03	4.29E-05
P3S	7.57E-02	1.07E-02	4.43E-01	1.21E-03	3.34E-05
P3F	7.14E-03	4.20E-02	6.08E-01	1.37E-03	4.15E-05
Segundo Muestreo (periodo de estiaje)					
Sitio	**HCO_3^-**	**CO_3^{2-}**	**S^{2-}**	**Cl^-**	**HPO_4^{2-}**
Ler	1.39E-01	4.42E-02	4.14E-01	2.57E-04	3.54E-05
CLTem	9.15E-02	1.29E-02	7.02E-02	2.63E-04	2.46E-05
Tem	8.06E-02	1.08E-02	3.88E-02	1.12E-04	2.79E-05
CLTej	4.42E-02	9.91E-03	6.78E-02	1.27E-04	3.08E-05
Tej	6.11E-02	9.19E-03	2.99E-02	1.21E-04	3.67E-05
P1S	1.32E-01	4.30E-02	5.74E-01	2.14E-03	1.79E-05
P1F	1.44E-01	6.14E-02	7.74E-01	2.43E-03	1.69E-05
P2S	1.22E-01	4.10E-02	5.35E-01	1.68E-03	1.59E-05
P2F	1.29E-01	6.00E-02	7.44E-01	1.89E-03	2.59E-05
P3S	1.11E-01	3.28E-02	5.06E-01	1.45E-03	1.48E-05
P3F	1.17E-02	5.55E-02	6.74E-01	1.73E-03	2.08E-05

Caso del calcio

En las figuras 3a y 3b se indican las concentraciones totales de calcio disuelto, donde la simbología es: río Lerma (Ler), río Temoaya (Tem), confluencia Lerma-Temoaya (CLTem), río Tejalpa (Tej), Confluencia Lerma-Tejalpa (CLTej), Presa 1 superficie (P1S), Presa 1 fondo (P1F), Presa 2 superficie (P2S), Presa 2 fondo (P2F), Presa 3 superficie (P3S) y Presa 3 fondo (P3F).

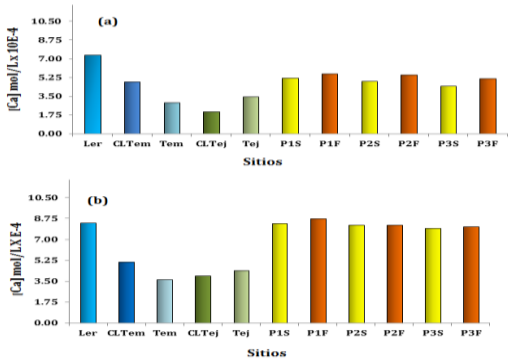


Figura 3. (a) Concentraciones en mol/L de Ca^{2+} después del periodo de lluvias. **(b)** Concentraciones de Ca^{2+} en el estiaje.

Se observa que en la temporada de estiaje (febrero-abril) las concentraciones son mayores, donde se hace más notorio en los sitios de la presa, principalmente en el agua del fondo donde en el sitio presa 1 (P1F), es mayor, cabe indicar que este sitio es el de mayor sedimentación, ver figura 1, ya que del canal de entrada del agua que proviene de los ríos se abre hacia la presa frenando la velocidad del flujo, dando lugar a la sedimentación, además de ser el sitio de menor profundidad (Barceló 2000). Los sitios presa2 y presa 3 son más profundos, aunque pierden profundidad en el estiaje, En las figuras 4a y 4b, se presentan las especies calculadas utilizando el software MINEQL+, se indican las más representativas. Se observa el predominio de carbonatos e hidróxidos sobre todo en los sitios de agua de fondo de la presa, donde el Ca2+ es un ácido de Pearson duro y el ion carbonato es una base dura, también aquí influyó el pH con valores cercanos a 8. Cuando Ω es negativa las especies químicas no precipitan y cuando es positiva tienden a precipitar.

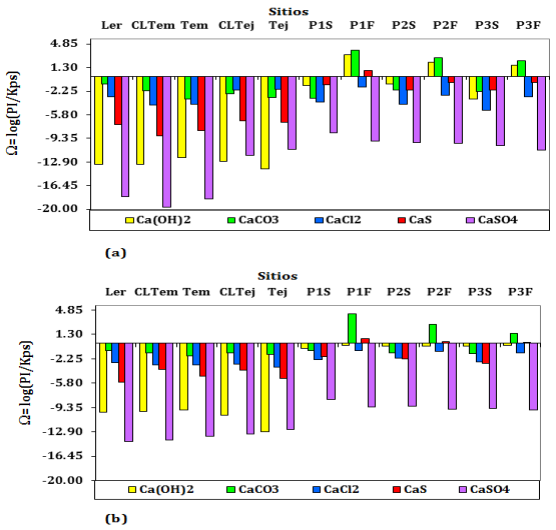


Figura 4. (a) Especies de calcio en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

Aparecieron otras formas que no se presentan en este trabajo como la especie $Ca_5OH(PO_4)_3$, cuyo valor de Ω fue muy bajo, (Ω=-30.27), el fosfato probablemente provenga de los de los aportes agrícolas. A través de los ríos Tejalpa o Temoaya Se observó un aumento en el $CaCO_3$ en la época de estiaje debido a la evaporación concentrándose más permitiendo que el producto de las actividades se acerque más al valor de Kps, el $Ca(OH)_2$ disminuyó y no precipitó, esto coincide con el índice de saturación donde los sitios de fondo de la presa son más incrustantes. En el caso del calcio apareció según el software sulfatos con valores de Ω muy negativos, sin embargo, no se obtuvieron analíticamente.

Caso del cadmio

En las figuras 5a y 5b se presentan las concentraciones totales de cadmio. Se observa que este ion entra por influencia del río Lerma, ya que los ríos Temoaya y Tejalpa prácticamente no influyeron para la entrada de este ion a la presa. En la presa por su bajo caudal permite que este contaminante se acumule, es importante mencionar que el sitio presa 1, es el que presenta la mayor sedimentación de la materia orgánica y es la de menor profundidad desde alrededor de 3 metros después de la lluvia hasta metro y medio en el estiaje (Barceló 2000).

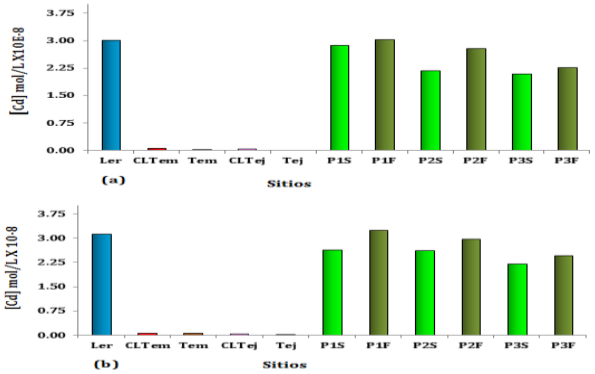


Figura 5. (a) Concentraciones en mol/L de Cd^{2+} después del periodo de lluvias. **(b)** Concentraciones de Cd^{2+} en el estiaje.

En las figuras 6a y 6b se presentan las especies químicas más relevantes para el cadmio, sólo dos compuestos hay de importancia en los puntos de estudio, sulfuros y carbonatos.

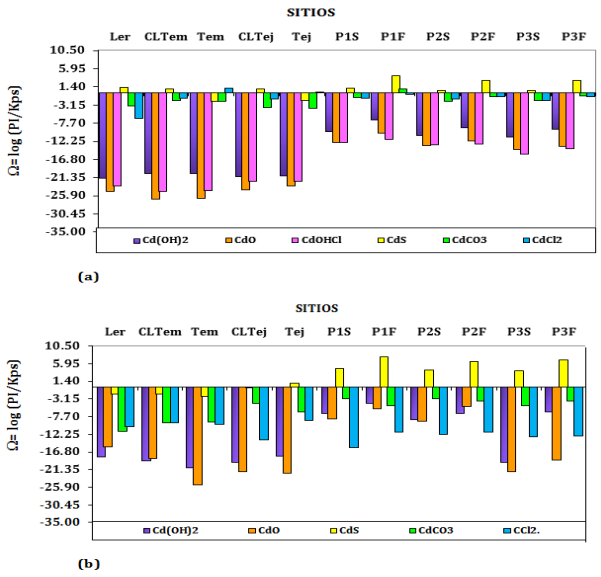


Figura 6. (a) Especies de cadmio en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

En los sitios río Lerma, confluencia Temoaya, confluencia Tejalpa hubo tendencia a precipitar, en los tres sitios de la presa, tanto en la superficie c y más notorio, en el agua de fondo se observa la tendencia a precipitar, ya que los valores de Ω son positivos, esto es congruente con los valores de los índices de saturación y la baja concentración de OD. En las confluencias se observa que es el río Lerma el que influye para esta tendencia, las demás especies $Cd(OH)_2$, CdO, $CdCl_2$ tuvieron valores de Ω negativos, lo que indica que se encuentran en solución. En el periodo de estiaje el sulfuro fue la especie más importante con valores de Ω más positivos donde el cadmio tiende a precipitar en los sitios de la presa, más notorio en el agua de fondo y es más reductor el ambiente según la tabla 1 respecto al OD, debido a esto el azufre se encuentra en su mayor proporción en forma de sulfuro y si se considera que el cadmio es un ácido de Pearson suave y siendo el sulfuro una base Pearson suave (Pearson,1972) es muy alta la probabilidad de su interacción al cumplirse, según este modelo ácido-base la relación duro-duro y suave-suave, es decir se estabilizan. Para los sulfatos era de esperarse una mayor solubilidad, pero estos no se forman en las condiciones anóxicas que prevalecen en la presa (Barceló 2000, Barceló et al., 2000).

Caso del obre

En las figuras 7a y 7b se indican las concentraciones totales de cobre.

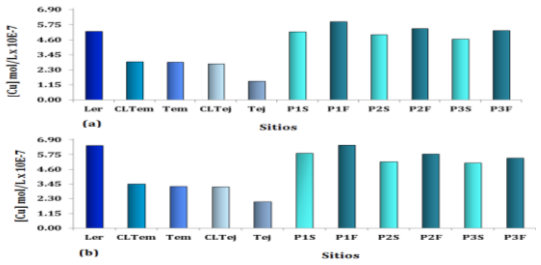


Figura 7. (a) Concentraciones en mol/L de Cu^{2+} después del periodo de lluvias. **(b)** Concentraciones de Cu^{2+} en el estiaje.

Es este caso no hubo un aumento muy marcado en las dos temporadas, en el río Lerma se notó un valor un poco mayor que en los otros sitios. En las figuras 8a y 8b se presentan las especies química obtenida para el cobre.

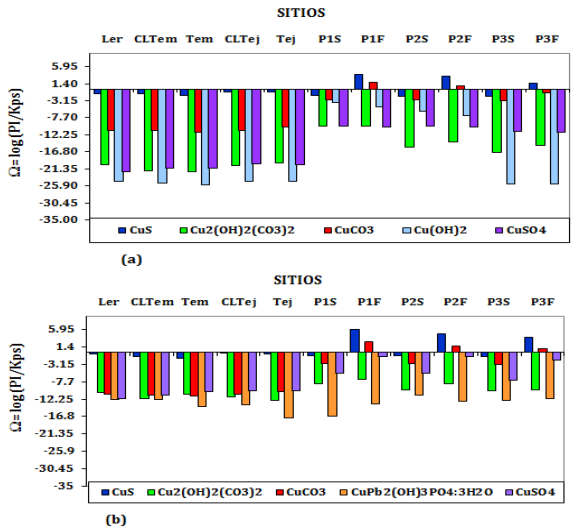


Figura 8. (a) Especies de cobre en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

Como en el caso del cadmio se analizó primero la temporada después de las lluvias, equivalente al otoño, en el caso de este ion se presentaron principalmente cuatro compuestos que son, el $Cu(OH)_2$, un complejo $Cu_2(OH)_2(CO_3)_2$, CuS y $CuSO_4$. El cobre en su estado de oxidación +2, es considerado un ácido Pearson intermedio con tendencia a suave, esto es congruente con su interacción con el ion sulfuro, aunque también con los iones OH^- y CO_3^{2-}. Lo anterior es congruente con los resultados de pH e IS. En el caso de los sitios de la presa, se observa que, al tener una oxigenación casi nula, prevalece el ambiente reductor predominando el sulfuro y por la propiedades acido-base del Cu^{2+}, permite un valor de **Ω** mucho más positivo por lo que es factible su precipitación. Los otros compuestos al encontrarse muy diluidos, no lograron sobrepasar el valor de Kps, de forma tal que la relación **Ω** resultó negativa. En caso de hidróxido, el cual en el estiaje se acompleja con una

especie de Pb y fosfato (con una Ω= -45, muy negativa, por lo que no se presentó en el trabajo), el cual proviene principalmente del río Tejalpa (Barrios, 2001) donde se siembra papa y se utiliza de $CuSO_4$ como fungicida, el Pb proviene del río Lerma. En cuanto al carbonato se observa una **Ω** menos negativa que del sulfuro. Por último, en la presa se diluyó más el hidróxido, pero permaneció algo el carbonato, aumentando un poco más en el estiaje, lo que también es congruente con los IS y pH.

Caso del plomo

En las figuras 9a y 9b se encuentran los resultados de las concentraciones de plomo.

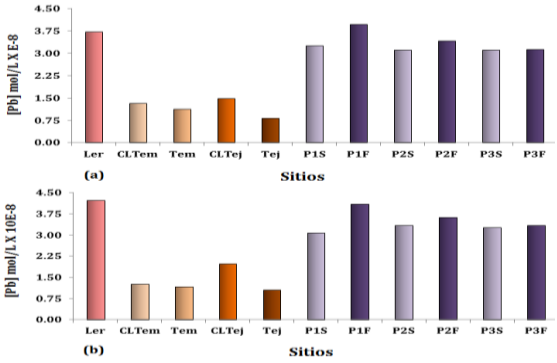


Figura 9. (a) Concentraciones en mol/L de Pb^{2+} después del periodo de lluvias. **(b)** Concentraciones de Pb^{2+} en el estiaje.

El plomo se encontró en menor concentración que el cobre, pero en una concentración un poco mayor que el cadmio este ion proviene del río Lerma, el cual lo transporta desde zonas donde hay épocas de cacería de patos y se dejan casquillos de las balas en los sedimentos. En las figuras 10a y 10b se encuentran los resultados de las especies predominantes obtenidas de la modelación mediante el software MINEQL+.

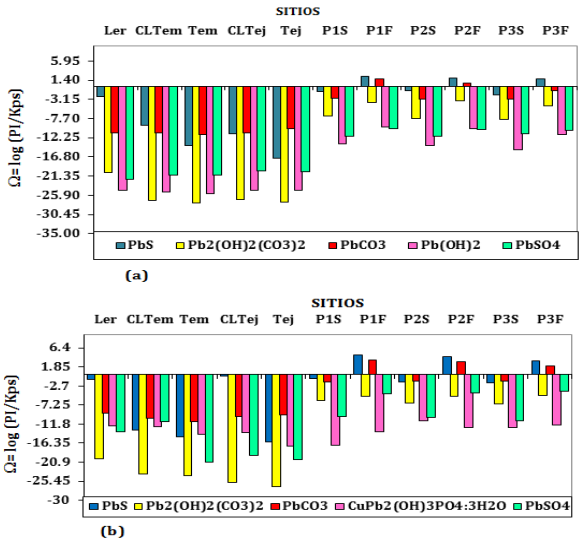


Figura 10. (a) Especies de plomo en el periodo posterior a lluvias. **(b)** Especies químicas en el estiaje.

Semejante al cobre, el plomo presentó valores menos negativos en el estiaje, en ambas épocas de muestreo aparece el complejo $CuPb_2$ $(OH)_3$ $PO_4.3H_2O$, en fase acuosa, de nuevo el sulfuro fue la especie predominante, en ambos periodos tendió a la precipitación en el agua de fondo que es la interacciona con el sedimento, también un poco el carbonato, principalmente en el estiaje. Tanto con el cobre como con el plomo aparecieron en la fase acuosa sin precipitar, los complejos $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ y su homólogo $Pb_2(OH)_2(CO_3)$

Conclusiones

Es importante tomar estrictamente en cuenta las condiciones fisicoquímicas, principalmente el pH, la oxigenación del medio, la temperatura, pues son factores íntimamente relacionados con el tipo de interacción catión anión. Otro factor es el conocimiento de las constantes del producto de solubilidad de cada posible compuesto y tener en cuenta la fuerza iónica del medio ya que se estudiaron cuerpos hídricos con metales y aniones de origen industrial y agrícola principalmente. En primer lugar, para conocer la naturaleza incrustante o agresiva del agua de la presa se hace evidente la importancia de los índices de Langelier. Con los valores obtenidos se observó que el agua de los ríos, confluencias y de la presa no es homogénea en cuanto a la propiedad agresiva o incrustante, sino todo lo contrario, existen zonas de una naturaleza y de otra. Lo que demuestra la utilidad de este concepto.

El utilizar la relación: $\Omega=\log(f_A/Kps)$, es un índice importante, que permite rápidamente detectar, desde el punto de vista termodinámico, las interacciones catión-anión que pueden precipitar o lo contrario que se van a mantener en solución, si bien es engorroso el realizar los cálculos uno por uno, el hecho de contar con un paquete computacional permite que los cálculos sean menos complejos, si bien es importante conocer los pasos y las estrategias de su utilización, sobre todo la interpretación de sus resultados, es aquí donde hay que tener cuidado. Esto es importante, pues en el caso de que se mantengan en solución, permitiría en los diseños de tratamiento, por ejemplo en el caso de sistemas lagunares, predecir si alguno estos compuestos puede ser en función de sus concentraciones, potencialmente tóxico hacia la biota que se requiere en el tratamiento como algas en procesos aerobios o bacterias en los anaerobios o ambos en el caso de procesos facultativos. Incluso es de gran utilidad para estudios limnológicos cuando existe biota vegetal o animal, donde pueden bioacumular estos compuestos y presentar a posteriori toxicidad. Se observó que el catión con menos capacidad de precipitar fue el ion Ca^{2+}, aunque en los sitios de la presa en el agua del fondo fue principalmente con el carbonato. Los precipitables fueron los sulfuros de los iones Cd, Cu y Pb, estos últimos

al formar un complejo con el ion fosfato puede con el tiempo pasar al estado de sólido suspendido. Respecto a la relación **Ω** se puede concluir que en el periodo de estiaje las tendencias a precipitar son más factibles, lo que es apoyado con el índice de saturación de Langelier. Los metales pesados como Cd, Cu y Pb son estabilizados en general por aniones sulfuro dada la anoxia de esta agua. La importancia del Ca^{2+} considerado por Pearson como ácido duro, es común que en la mayoría de los compuestos formados se mantengan en disolución, principalmente los carbonatos, lo cual es importante para mantener el estado amortiguante del sistema carbonato, tan importante para la vida acuática tanto vegetal, como animal.

Una aportación en este trabajo de investigación fue el de relacionar la fuerza iónica con el índice de saturación, y desarrollar las correspondientes ecuaciones que permitieron obtener valores cuantitativos de los índices de saturación, para las tendencias agresivas o incrustantes. Dado que las aguas de la presa reciben aportes de aguas industriales de importancia entre otros, la presencia de iones "ajenos", como se demuestra en los resultados, influyen en el valor de los índices de saturación y con el modelo corregido por fuerza iónica, permitió determinar con más precisión la naturaleza del agua en cada sitio. El conocer la naturaleza incrustante o agresiva del agua también permitió evaluar las interacciones de las especies disueltas con la fase sólida y de esta forma, determinar las zonas de mayor precipitación, como el agua de fondo de los tres sitios de la presa, donde la relación más estrecha con los sedimentos fue en el orden creciente presa 1>presa2>presa3, los cual puede servir para los estudios de adsorción de sedimentos y de los de relación sedimento-agua, para la especiación en agua y en sedimento a través de los equilibrios químicos..

Finalmente, el utilizar el paquete MINEQL+, u otros paquetes, son de gran utilidad pues permiten agilizar los cálculos pero es necesario entender su procedimiento por lo que es importante realizar algún cálculo manualmente así como conocer la termodinámica de las constantes de equilibrio que relacionan a los compuestos que se forman y las condiciones del ambiente químico que los rodea para su formación.

Referencias

Avila-Pérez P., Zarazúa G., L. Carapia L., Tejeda S., Barceló-Quintal I., Martinez T. (2010). Concentration of elements in suspended matter discharges to Lerma River, Mexico. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *287*:2, 383-391. ISSN 0236-5731.

Barceló-Quintal I.D., Allende-Abreu I., Solís-Correa H.E., Bussy-Beaurain A.L., González-Cortés M.C., (2002). Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico. *Rev. Sociedad Química de México, 46* (2):93-104.

Barceló Q.I.D., (2000). Estudios de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos de la presa José Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis doctoral en Ingeniería-Ciencias del Agua, UAEM. Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos (CIRA).

Barceló I., Solís H., González C., Avila P., García A.J. (2000). Determination of cadmium and lead species in the water column of the J.A. Alzate reservoir, Mexico. *Environ. Wat. Res*., 72:132-140.

Barceló-Quintal I.D., Solís-Correa H.S., Avila-Pérez P., López-Galván E., Gómez-Salazar S. García-Albortante J. (2012a). Determination of distributions of Cu^{2+}, $Cd^{2+}$and Pb^{2+} concentrations in sediments of a mexican reservoir to infer their environmental risk. *Biol Trace Elem Res*. 148:122-132. Doi 10.1007/s12011-012-9458-x.

Barceló-Quintal I.D., López-Galván E., Solís-Correa H.E., Domínguez-Mariani E., Gómez-Salazar S., (2012b). Water quality assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma river and its tributaries in the State of Mexico, Mexico. *Journal of Environmental Protection*, 3: 878-888.

Barceló-Quintal I.D.; Salazar-Peláez M.L.; García-Albortante J.; Domínguez-Mariani E.; López-Chuken U.J.; Gómez-Salazar S., (2013). Evaluation of Water Quality Index in Lerma River Upper Basin. *Journal of Environmental Protection*, 4:98-103

Barrios S.L.A., (2001). Modelación matemática del comportamiento del fósforo en una cuenca agrícola (río Tejalpa). Tesis doctoral en Ingeniería-Ciencias del Agua, UAEM. Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos (CIRA)

Buffle J. (1988). Complexation, Reaction in Aquatic Systems, an Analytical Approach, Ellis Horwood Limited Ed., John Wiley & Sons Publ.

Buffle J. (1981). Speciation of trace elements in natural waters. *Trends Anal. Chem*., 1: 90-95.

Camacho T.V.C. (2000). Simulación por computadora de las especies disueltas de Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} y Pb^{2+}, provenientes del agua del presa J. A. Alzate. Proyecto terminal de Ingeniería Química, UAM- Azcapotzalco.

CNA, Comisión Nacional del Agua, (1994) Presas de México. Gerencia de Información y Participación Ciudadana, Grupo Impergraf SA de CV., V, 1463-1474.

Florence T.M. (1982) The speciation of trace elements in waters, *Talanta*, 29, 345-364.

Håkanson L (1979) An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 14:975–1001.

Huheey J.E. (1981). Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad. Edit. Harla.

INEGI, Instituto Nacional de Estadísticas Geografía e Informática (2000). Estadísticas del medio ambiente en 1999 para México, Vol. I, 114, 118, 129-136.

Manahan S.E. (1994). Environmental chemistry, 6th Edition, Lewis, Boca Raton.

Ortega S.L. (2004). Simulación de la precipitación de las especies disueltas de Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb, mediante la modelación de equilibrios químicos termodinámicos, en aguas de los afluentes de la presa José Antonio Alzate. Tesis de Ingeniería en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Schecher W.D., McAvoy D.C., (1992). MINEQL+. A Software Environment for Chemical Equilibrium Modeling, *Computers, Environment and Urban Systems*, *k.* 16 (1): 65-76.

Sillén L.G., Martell A.E., (1964). Stability constants of metal-ion complexes, Special publication no. 17, *British Chemical Society, Burlington House.*

Pearson R.G., (1972). Hard and soft acids and bases. *Inorg. Chem*., 11: 3146-3154.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Análisis de la remoción de colorante en agua, aplicando destilación solar

Chávez Sánchez Sandra*, Terres Peña Hilario, Lizardi Ramos Arturo, López Callejas Raymundo,

Araceli Lara Valdivia, Vaca Mier Mabel

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Destilación solar,
alcohol,
radiación solar

Keywords:
Solar still,
alcohol,
solar radiation

RESUMEN

En este trabajo, se analiza el proceso de destilación solar de agua con los colorantes Rojo 28, Rojo 81, Azul 21, Azul 198 y Negro, para los cuales se realizaron pruebas experimentales, empleando un destilador solar tipo caseta, en el cual se obtuvieron mediciones de temperatura y radiación solar, así mismo se recolectaron muestras de destilado al inicio, a la mitad de la prueba y al finalizar la misma, para analizar pH, turbidez, y absortividad mediante espectrofotometría. Los resultados de laboratorio indican que el pH fue de 5 en promedio para cada prueba, por otra parte, la turbidez se redujo en un 70% alcanzando 0.7 NTU en promedio y finalmente, la concentración de colorante al finalizar las pruebas fue de $1.4x10^{-3}$ mol/L, $1.5x10^{-3}$ mol/L, $9.3x10^{-4}$ mol/L, $7.7x10^{-4}$ mol/L y $1x10^{-3}$ mol/L para: Rojo 28, Rojo 81, Azul 21, Azul 198 y Negro B5 respectivamente, lo cual indica que la presencia de colorante en cada destilados se removió en un 99%.

ABSTRACT

In this work, the process of solar water distillation is analyzed with the Red 28, Red 81, Blue 21, Blue 198 and Black dyes, for which experimental tests were performed, using a solar still, in which temperature and solar radiation measurements were obtained, likewise, distillate samples were collected at the beginning, at the middle of the test and at the end of the test, to analyze pH, turbidity, and absorptivity by spectrophotometry. The laboratory results indicate that the pH was 5 on average for each test, on the other hand the turbidity was reduced by 70% reaching 0.7 NTU on average and finally the dye concentration at the end of the tests was $1.4x10^{-3}$ mol/L, $1.5x10^{-3}$ mol/L, $9.3x10^{-4}$ mol/L, $7.7x10^{-4}$ mol/L and $1x10^{-3}$ mol/L for: Red 28, Red 81, Blue 21, Blue 198 and Black B5 respectively, which indicates that the presence of dye in each distillates was removed by 99%.

Introducción

La energía solar es definida como la energía radiante producida por el Sol como resultado de reacciones nucleares de fusión que llegan a la Tierra a través del espacio. No obstante, la radiación solar puede ser empleada en una gran variedad de procesos industriales que demanden energía térmica tales como la generación de vapor, lavado, secado, destilación y pasteurización, (Estrada y Samperio, 2010), así la energía solar es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales, las cuales tienen una composición variada, por ejemplo: sustancias químicas disueltas o sólidos suspendidos en distintas concentraciones. Estas son provenientes de las descargas de uso público urbano, doméstico, industrial, comercial, etc. Si este tipo de aguas son vertidas sin tratamiento, se ocasiona la contaminación de los cuerpos de agua superficiales. Se cree que a nivel mundial entre 85 y 95% del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin recibir tratamiento previo (CONAGUA 2016), y más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. Muchas actividades industriales liberan grandes cantidades de efluentes contaminadas con colorantes al ambiente. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil (Anjaneyulu et al., 2005; Días et al., 2007).

Existen métodos que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales con colorantes que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente. Algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración, (Kuhad et al., 2004; Anjaneyulu et al., 2005). Algunos de los métodos efectivos que se han usado para remover colorantes son la adsorción, transformación química, incineración, ozonación y fotocatálisis, aunque estas tecnologías resultan costosas (De Moraes et al., 2000). Los sistemas biológicos aplicados a la degradación de colorantes se consideran como una alternativa menos costosa y menos agresiva con el ambiente.

Así, el uso de energías renovables como lo es la energía solar es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales, a continuación, se muestran algunas aportaciones sobre investigaciones en el tema.

Garcés y Peñuela (2007), utilizaron un colector solar cilíndrico parabólico compuesto para la investigación de la degradación del colorante naranja reactivo 84, seleccionaron las mejores condiciones de degradación y mineralización de dicha investigación para ser aplicada en agua residual real de una industria de teñido de tejidos de punto que contuvieran este colorante. Encontraron que las concentraciones óptimas para la degradación del colorante naranja reactivo 84 en una concentración de 340 mg/L son: 40 mg/L de dióxido de titanio y 2ml/L de peróxido de hidrógeno sin inyección de aire, a través del proceso de Fenton y Foto-Fenton, el colorante se oxida con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), en condiciones ácidas. El agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo, el cual es muy reactivo; que se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Los radicales hidroxilo oxidan el tinte, y el compuesto formado se precipita con el ion férrico y compuestos orgánicos.

Garcés et al. (2015) utilizan el dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador, en la degradación de colorante aplicando un colector solar cilindro parabólico, en el cual realizaron pruebas experimentales durante 8 horas, haciendo un análisis de color cada hora una vez iniciada la prueba. Como resultados encontraron que la mejor concentración de TIO_2 es de 100 mg/L y 2% de H_2O_2, obteniendo un porcentaje de degradación del colorante de aproximadamente el 98%. Por otro lado, Blanco (2009), estudió el efluente textil por los procesos de Fenton (Fe (II)/H_2O), Foto-Fenton (UV/Fe (II)/H_2O_2) y la combinación de proceso biológico con Fenton, este último resultó ser el más adecuado ya que se obtuvo la máxima reducción de DQO con un 85.6% y un 92.2% en la eliminación de COT. El análisis de la influencia de las variables permitió obtener las condiciones de operación más favorables para todos los casos, tanto desde el punto de vista técnico económico como ambiental, en base a la eficacia final del tratamiento y a la calidad del efluente tratado.

Peláez (2013), estudió y analizó el tratamiento de adsorción, la utilización de desechos vegetales, ya sea directamente como adsorbentes o como precursores para la preparación de carbones activados, disminuyendo la generación de residuos sólidos y encontró que la remoción del color de los efluentes textiles es posible mediante la utilización de adsorbentes naturales, preparados a partir de residuos abundantes y de fácil adquisición en la región donde se ubican las fábricas textiles interesadas en la aplicación de un método eficiente y económico para el tratamiento de sus efluentes.

La evaluación de la calidad del agua se realiza conforme a la normatividad mexicana y los parámetros a evaluar están contemplados en la NOM-001-SEMARNAT-1996, para descargas en cuerpos nacionales, para las aguas residuales que se descargan en el alcantarillado los parámetros a evaluar están contemplados en la NOM-002-SEMARNAT-1996.

En la presente investigación se evaluaron los siguientes parámetros: Volumen destilado, turbidez y absorbancia en la región visible, se evaluaron solamente estos parámetros considerando el uso que se le da al agua residual estudiada.

Metodología

En este trabajo, se emplea el destilador solar más sencillo que consiste en un recipiente cerrado con una cubierta transparente de vidrio de 3 mm de espesor y un ángulo de inclinación de 40°, el cual permite el paso de la radiación solar. En el interior de la zona del destilador se encuentra un recipiente absorbedor (charola) de aluminio pintado de negro mate, donde se deposita el fluido a destilar (agua residual textil), con un área de 0.36 m^2, la capacidad máxima para este prototipo a destilar es de 20 L.

El recipiente absorbedor es colocado en una base de vidrio de 6 mm, entre las paredes del recipiente absorbedor y del soporte de vidrio de 6 mm, se tienen 4 canaletas de vidrio de 3 mm con un ángulo de inclinación de 5° aproximadamente, de tal manera que el condensado que se adhiere a cada una de las paredes de la cubierta de vidrio sea recolectado en las canaletas, en la base del soporte de vidrio de 6 mm, se tienen dos barrenos en contra esquina con un diámetro de 9 mm, donde se coloca una manguera de plástico para la recolección de agua destilada, Figura 1.

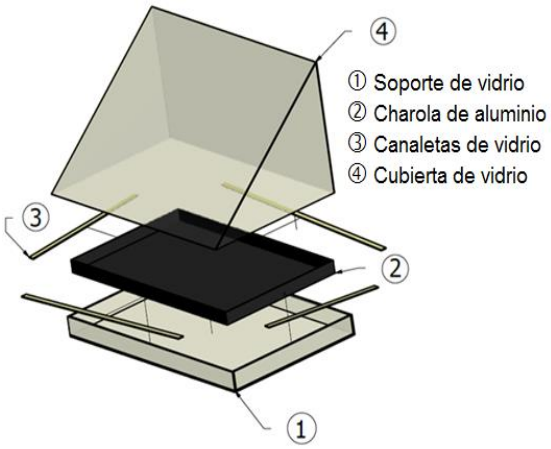


Figura 1. Destilador solar tipo caseta.

El agua residual textil, proveniente del proceso de tintura que se lleva a cabo en las materias del área de Textiles y Acabados de la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT) del IPN, es colocada en la charola de aluminio, posteriormente se coloca la cubierta de vidrio y es sellado con silicón para evitar fugas de vapor, la radiación solar incide en el dispositivo y atraviesa la superficie transparente, generándose el efecto invernadero al tiempo que también retiene la humedad. La radiación solar en contacto con el recipiente negro eleva la temperatura del recipiente, del agua en su interior y del aire favoreciendo la evaporación. De esta manera en el interior del destilador se crea una atmósfera muy cálida y saturada de humedad. El vapor de agua asciende por convección natural hasta tocar con la superficie transparente, que por estar en contacto con el exterior está a una temperatura más fría que el resto del destilador. En esta superficie se condensa el agua formando pequeñas gotas y conforme continúa el proceso y van aumentando de tamaño, se deslizan por gravedad hacia un recipiente donde se recoge el agua destilada. Mientras dure la radiación solar y exista agua que destilar el proceso se mantiene.

El destilador solar fue instrumentado mediante módulos ADAM, que sumado a una interface en LabView, se logran registrar las temperaturas con termopares tipo K y la radiación solar con un piranómetro Eppley modelo 8-48, cada 10 minutos en un intervalo de tiempo de 10:00 a 18:00 hrs, conjuntamente se midió el volumen destilado con ayuda de probetas graduadas. En la Figura 2, se muestra la ubicación de los termopares tipo K.

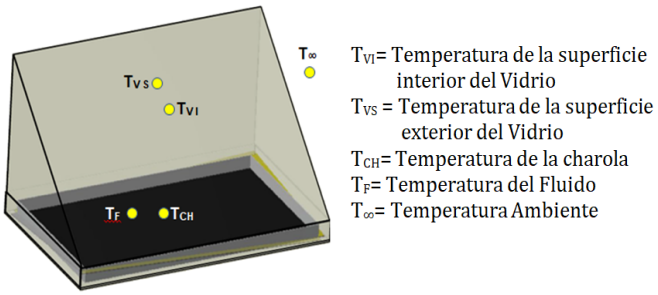


Figura 2. Ubicación de termopares.

Una vista esquemática de la experimentación es mostrada en la Figura 3, donde el destilador solar es colocado y ubicado hacia el sur, esto con la finalidad de aprovechar la máxima energía y radiación del sol durante la experimentación.

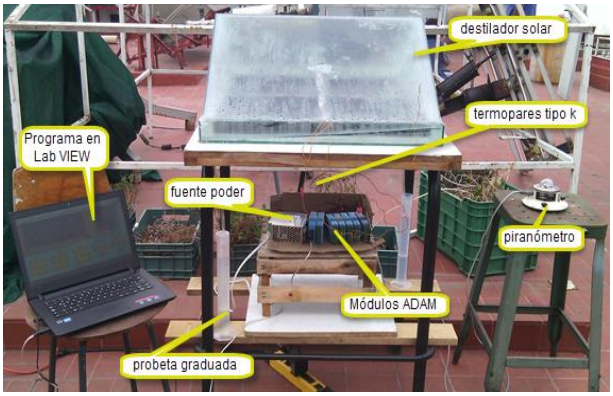


Figura 3. Destilador solar y equipo de instrumentación.

Se llevó a cabo la destilación de 5 muestras de agua residual, las cuales contenían 3 L de los colorantes: Rojo 28, Rojo 81, Azul 21, Azul 198 y Negro B5, para las cuales se realizó la medición del pH, para determinar la concentración de los iones de hidrógeno (+H) en el agua, cuanto mayor sea la concentración de los iones de hidrógeno en el agua, menor será el valor del pH. Por ejemplo, la norma 127-SSA1-1994, marca como límite máximo permisible para el agua potable entre 6.5 y 8.5.

Debido a que la presencia de partículas en suspensión ocasiona menos transparencia, se realizó un estudio de turbidez, cuanto mayor sea la cantidad de sólidos suspendidos en el líquido, mayor será el grado de turbidez y menor será la calidad del agua, también se analizaron sus propiedades espectrofotométricas, midiendo la absorbancia (A) en la región visible y la longitud de onda máxima (MAX), para poder calcular la absortividad molar, debido a que este es el parámetro que permite medir la cantidad de colorante presente en la muestra a analizar.

Resultados y discusión

Los resultados que se obtuvieron experimentalmente, en el proceso de destilación solar de colorantes, son mostrados en la figura 4 y 5.

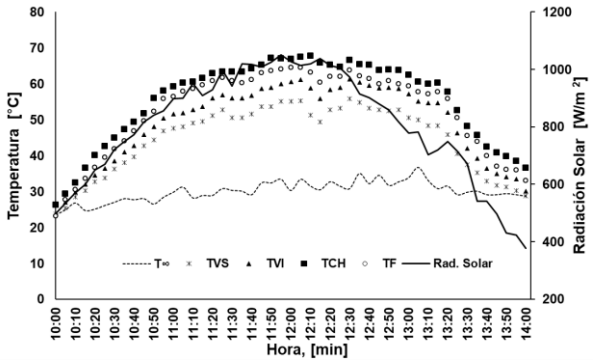


Figura 4. Distribución de temperaturas y radiación solar para la prueba con colorante Azul 21.

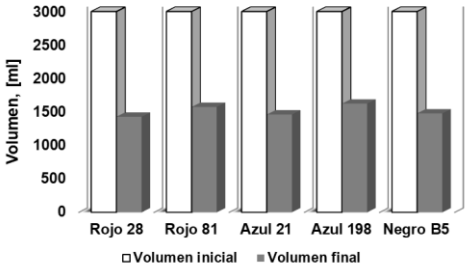


Figura 5. Volumen destilado.

En la Figura 4, se observan las diferentes temperaturas y radiación incidente que se midieron por medio del programa LabView, cabe mencionar que para las pruebas experimentales con color Rojo 28, Rojo 81, Azul 198 y Negro B5, tienen el mismo comportamiento, conforme va transcurriendo el tiempo va aumentando la radiación solar y a su vez la temperatura, alcanzando los máximos de 12:00 a 15:00 hrs después de esa hora la radiación y temperatura van disminuyendo, también en todas las pruebas la temperatura más alta es en la charola y la temperatura más baja es en la superficie interior del vidrio, esto es debido a que el material con el que está fabricado el contenedor absorbedor es aluminio y además está pintado de un color negro mate, lo que permite que la mayor cantidad de radiación sea absorbida, por otro lado, la superficie del vidrio al estar expuesto a la intemperie provoca que haya una mayor pérdida de calor. Se observa también que hay ciertas variaciones en las temperaturas y esto es debido a que la radiación emitida cada 10 minutos es distinta. Por ende, el volumen destilado para cada prueba es diferente, tal y como se muestra en la Figura 5, donde se observa que se lograron recuperar 1428 ml, 1574 ml, 1461 ml, 1624 ml y 1478 ml, para las pruebas con colorante Rojo 28, Rojo 81, Azul 21, Azul 198 y Negro B5 respectivamente, lo que corresponde a un 50% del volumen inicial.

Por otra parte, al volumen destilado de cada prueba se le midió el pH con un potenciómetro Conductronic PC18 previamente calibrado y la turbidez con un Turbidímetro HANNA. Tabla 1.

Tabla 1. Turbidez y pH para cada colorante.

Colorante	10:00 hrs		14:00 hrs		18:00 hrs	
	Turbidez NTU	pH	Turbidez NTU	pH	Turbidez NTU	pH
Rojo 28	3.84	9.53	0.82	5.78	0.79	5.15
Rojo 81	1.47	7.82	0.79	5.2	0.7	4.2
Azul 21	2.61	9.21	0.97	5.89	0.79	5.26
Azul 198	3.05	8.79	1.07	5.39	0.75	5.13
Negro	1.65	8.63	0.61	5.9	0.5	5.13

Como se muestra en la Tabla 1, en general para todas las pruebas la turbidez se redujo en un 70%, alcanzando 0.7 NTU, sin importar el tipo de color presente en la muestra, en cuanto al pH, inicialmente las muestras tenían un pH ligeramente alcalino de 7.8 a 9.5, el cual conforme transcurrió la destilación se redujo en general hasta 5 siendo este ligeramente ácido.

Finalmente, En la Tabla 2, se muestran las propiedades espectrofotométricas más importantes obtenidas experimentalmente, de cada uno de los colorantes a partir de mediciones de absorbancia contra longitud de onda en la región visible del espectro electromagnético (de 400-700 nm), los valores de concentración (mol/L) y absorbancia máxima corresponden a los destilados, mientras que los datos de longitud de onda máxima y Épsilon (L/cm mol) pertenecen al agua de entrada.

Tabla 2. Propiedades de los colorantes.

Color	Concentración mol/L	Longitud de Onda Máxima	Absorbancia Máxima	Diámetro de la celda (cm)	Épsilon L/cm mol
Rojo 28	1.44E-03	560	2.00	1	1393.33
Rojo 81	1.48E-03	610	1.72	1	1164.06
Azul 21	9.26E-04	590	2.00	1	2159.07
Azul 198	7.66E-04	620	1.15	1	1499.22
Negro	1.01E-03	590	0.65	1	644.68

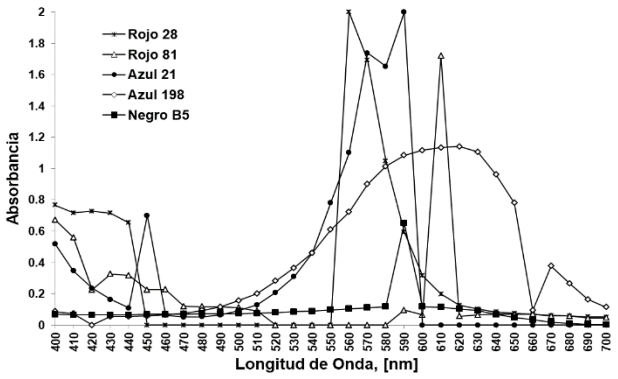


Figura 6. Absorbancia respecto a la longitud de onda para cada colorante.

En base a la Tabla 2 y la Figura 6 se observa que la absorbancia máxima es para el color Rojo 28, Azul 21 y Rojo 81, en una longitud de onda de 560, 590 y 610 nm respectivamente, el color Azul 198 registra una absorbancia máxima de 1.15 a 620 nm y el Negro B5 de 0.65 a 590 nm de longitud de onda. La absortividad depende de la concentración de moles que hay en un litro, es decir a mayor concentración, mayor es la absorbancia, por consiguiente, al tener mayor concentración el Azul 21 que el Negro B5, la absorbancia máxima de este último es menor. Además, en la Tabla 2, se observa la concentración final del destilado siendo este de $1.4x10^{-3}$ mol/L, $1.5x10^{-3}$ mol/L, $9.3x10^{-4}$ mol/L, $7.7x10^{-4}$ mol/L y $1x10^{-3}$ mol/L para: Rojo 28, Rojo 81, Azul 21, Azul 198 y Negro B5 respectivamente, lo cual indica que la presencia de colorante en cada destilado se removió en un 99%.

Conclusiones

El proceso de descontaminación del agua residual proveniente de la industria textil, haciendo uso de las energías renovables, es muy factible ya que, mediante esta técnica, se pueden recuperar volúmenes de agua limpia, dado que la eficiencia del destilador es del 50%, recuperándose 1.5 L de agua en promedio de los 3 L iniciales de muestra. Si el proceso de destilación solar se lleva a cabo en los meses más calurosos del año y en zonas donde las condiciones climatológicas sean propensas a temperaturas altas, los resultados obtenidos serán mejores, puesto que se tendrá mayor radiación lo que conlleva a obtener mayor volumen de destilado.

Es posible obtener agua tratada de una mejor calidad al hacer uso de la destilación solar en el tratamiento del agua residual, puesto que el colorante es removido en un 99%, lo que permite que ésta pueda reusarse en principio para satisfacer ciertas necesidades en la vida cotidiana, toda vez que los parámetros medidos en el agua tratada sean semejantes a los parámetros registrados en aguas superficiales, como son las aguas de: ríos y lagunas.

Referencias

Anianeyulu Y. Sridhara Ch.N., Dasary S. (2005). Decolourization of Industrial Effluents–Available Methods and Emerging Technologies: A Review. *Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245-273.

CONAGUA (2016). Estadísticas del Agua en México. Ciudad de México.

Dias A.A., Sampaio A., Bezerra R.M., (2007). Environmental Applications of Fungal and Plant Systems: Decolourisation of Textile Wastewater and Related Dyestuffs, *Environmental Bioremediation Technologies*, 445-463.

De Moraes S. G., Freire R. S., Duran N. (2000). Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere,* 40, 369-373.

Estrada C.G.A., Samperio I.J. (2010). Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México. Ed. Academia Mexicana de Ciencias.

Garcés G.L.F., Peñuela M.G.A. (2007). Tratamiento de las aguas residuales de una industria textil utilizando colector solar. *Lasallista de investigación*, 4, 24-31

Garcés G.L.F., Hernández M.L., Peñuela G.A., Rodríguez R.A., Salazar P.J.A. (2015). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis. *Lasallista de Investigación*, 2, 15-18.

Kuhad R.C., Sood N. Tripathi K.K., Singh A., Ward O.P. (2004). Developments in Microbial Methods for the Treatment of dye Effluents. *Advances in Applied. Microbiology*, 56, 185-213.

Pelaéz C.A.A. (2013). Alternativas de solución para el tratamiento de efluentes textiles. *Academia de Ingeniería*, A.C., México.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Destilación de alcohol etílico empelando energía solar

Chávez Sánchez Sandra*, Terres Peña Hilario, Lizardi Ramos Arturo, López Callejas Raymundo, Vaca Mier Mabel, Alaníz Chávez Rosa Angélica

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Destilación solar,
alcohol,
radiación solar

Keywords:
Solar still,
alcohol,
solar radiation

RESUMEN

En este trabajo, se realiza un análisis del proceso de destilación solar de la mezcla de agua desionozada con alcohol etílico al 70%, se ejecutan 5 pruebas experimentales en un destilador solar aletado, siendo el volumen de 1 L y empleando mezclas de 200/800, 400/600, 600/400, 800/200 y 1000/0 ml de alcohol y agua respectivamente, en las cuales se midió el grado de alcohol con un refractómetro alcanzando 16º, 29º, 48º, 50º y 70º en la mezcla. Durante la experimentación se midieron datos de temperatura, radiación solar, volumen destilado y grado de alcohol. Los resultados arrojaron que en los primeros 30 minutos de destilación el grado de alcohol aumenta entre 10º y 14º posteriormente empieza a disminuir, finalmente en cada prueba experimental se destiló el 80% del volumen inicial.

ABSTRACT

In this work, an analysis of the process of solar distillation desionozada water mixture with ethyl alcohol to 70% is performed, five experimental tests run on a finned solar still, the volume of 1 L and using mixtures of 200/800, 400/600, 600/400, 800/200 and 1000/0 ml of alcohol and water, respectively, in which the degree of alcohol was measured with a refractometer reaching 16º, 29º, 48º, 50º and 70º in the mixture. During the experiment, temperature, solar radiation, distilled volume and alcohol grade data were measured. The result showed that in the first 30 minutes of distillation the degree of alcohol increases between 10º and 14º then begins to decrease; finally, in each experimental test 80% of the initial volume was distilled.

Introducción

La destilación de agua y mezclas binarias a través de la utilización de energía solar es un tema cada vez más estudiado y aplicado en muchos países. Experiencias realizadas en todo el mundo demuestran la gran importancia y utilidad de este método de destilación, además de su facilidad de utilización. Sin duda alguna, es más que evidente la necesidad de implementar nuevas tecnologías que permitan el aprovechamiento de la energía disponible, como lo es en este caso la radiación solar. Los equipos utilizados para este tipo de proceso son los denominados destiladores solares, los cuales son objeto de estudio y análisis para el diseño de estructuras que logren resultados de destilación convenientes para su posterior aplicación en diversas áreas. Por otra parte, el alcohol etílico es un líquido transparente con olor característico. Su fórmula química es CH_3-CH_2-OH, además, es una materia prima importante para síntesis, presenta activación con algunos solventes y derivados de celulosa y forma azeótropos binarios y ternarios con el agua y los principales acetatos facilitando procesos de impresión y pintado. También es de gran aplicación en la industria por su bajo contenido de humedad y se utiliza como materia prima en procesos de síntesis orgánica e industria química.

Puede ser producido a partir de productos vegetales naturales como cultivos de azúcar y almidón mediante una técnica de fermentación, de la cual la concentración de alcohol es 10% v/v. Para lograr una mayor concentración, o un alcohol puro, se requiere una gran cantidad de energía durante el proceso de destilación, así el uso y aplicación de los destiladores solares es una alternativa de baja energía para aumentar la concentración de alcohol. Algunos autores han realizado estudios en destilación solar de alcohol, a continuación, se mencionan algunos.

Namprakai y Hirunlabh, (1997), aplican la teoría de Spalding, (1993) y Kiatsiriroat et al., (1986), para predecir la tasa de transferencia de masa en el proceso de destilación solar de alcohol, midieron temperaturas en la superficie de evaporación y condensación, incluyendo la concentración de alcohol en el líquido y en la superficie de evaporación, y modificaron el número de Reynolds, como resultados encuentran una correlación para medir el flujo de transferencia de masa, los resultados previstos se ajustan bien con los resultados experimentales que validan el modelo desarrollado, así la técnica puede ser utilizada para predecir los flujos de masa de alcohol y vapores de agua en el destilador solar. Por otra parte Rattanapol et al., (2013), presentan el desarrollo de un modelo matemático basado en la teoría de convección de Spalding, (1993) y la ley de difusión de Fick para predecir la productividad de etanol en un destilador solar tipo caseta, emplearon diversas concentraciones de etanol-agua, midiendo su temperatura para estimar el coeficiente de transferencia de masa y la conductancia de transferencia de masa en el destilador, además al recipiente absorbedor le integraron un conjunto de aletas para una destilación de solución de alcohol de 10% v/v, encontraron que la productividad se incrementó en un 15.5%, al realizar la modificación comparado con un destilador convencional. Además, de que la eficiencia predicha por el modelo aumenta hasta en un 46%.

Un estudio reciente de Namprakai y Hirunlabh, (2007), quienes desarrollaron un modelo matemático en estado transitorio para la destilación solar de etanol, basado en el trabajo de Spalding, (1993), para calcular la productividad. El modelo tiene un RMSEs (error cuadrático medio) de 4% y 23% de la temperatura media medida y la productividad. Así, la productividad media fue de 0.33 kg/h cuando la entrada de radiación solar media fue de 1.95 MJ/m^2/h. Las concentraciones de destilado simuladas fueron 74, 59 y 24 %v/v para concentraciones de solución de etanol de 50, 30 y 10% v/v. Las medias mensuales de la productividad diaria simulada y la radiación solar diaria total se correlacionaron linealmente. Finamente encontraron que al aumentar la concentración de la solución de etanol en no más del 80% v/v podría mejorar la productividad.

En la literatura los estudios referentes a la destilacion solar de alcohol son muy escasos, es por ello que en este trabajo se busca realizar experimentacion para evaluar la capacidad que teiene los destiladores solares en aumentar la concentracion de alcohol presente en una mezcla.

Metodología

En este trabajo se utiliza un destilador solar tipo caseta, en el interior se tiene un recipiente absorbedor con una superficie aletada en forma de panal de aluminio pintados de negro mate con un área de 0.23 m^2, la cubierta de vidrio cuenta con reflectores internos y un ángulo de inclinación de 30° con espesor de 3 mm, esto con la finalidad de garantizar el paso de la radiación solar. El recipiente absorbedor es colocado sobre una base de vidrio de 6 mm y entre las paredes del recipiente absorbedor y la base de vidrio de 6 mm, se tienen 4 canaletas de vidrio de 3 mm con un ángulo de inclinación de 5° aproximadamente, así el condensado que se adhiere a cada una de las paredes de la cubierta de vidrio es recolectado, por otra parte en la base del vidrio de 6 mm se tienen dos barrenos en contra esquina con un diámetro de 9 mm, donde se coloca una manguera de plástico para la recolección del destilado, figura 1.



Figura 1. Destilador solar tipo caseta con aletas y reflectores internos.

La solución a destilar, se coloca en el recipiente con aletas, el cual absorbe la radiación solar incidente, lo que se traduce en un ligero calentamiento que inmediatamente se transmite al agua, mediante la disposición de superficies aletadas en el destilador solar se logra considerablemente un aumento en la transferencia de calor, además a medida que el Sol sube sobre el horizonte en la mañana, la temperatura del fluido va aumentando, provocando a su vez un incremento en la presión del vapor, el vapor saturado en el interior del dispositivo comienza a condensarse debido a que la superficie interna de la cubierta de vidrio se encuentra a una temperatura menor que la del vapor de agua, la inclinación de la cubierta de vidrio permite que por gravedad las gotas de agua condensada escurran hacia abajo en donde se recolecta por medio de ductos el destilado.

En el destilador solar, se realizaron 5 pruebas experimentales, para ello se prepararon 5 concentraciones de alcohol etílico con agua destilada, dejando fijo el volumen inicial de 1 L, se mezclaron 200/800, 400/600, 600/400, 800/200 y 1000/0 ml de alcohol y agua respectivamente, cabe mencionar se utilizó alcohol etílico desnaturalizado 70°GL antiséptico el cual se encontraba a una temperatura de 15°C, también se usaron 5 termopares tipo K en la superficie de la cubierta de vidrio (T_{vi}), fluido (T_f), recipiente (T_r), aletas (T_{al}) y medio ambiente (T_{amb}) y un piranómetro Eppley modelo 8-48 para la medición de radiación solar, la instrumentación empleada fue mediante módulos ADAM, que sumado a una interface en LabView, se logran registrar las temperaturas y la radiación solar cada 10 minutos durante un intervalo de tiempo de 10:00 am a 14:00 pm, y con ayuda de probetas se midió el destilado cada media hora.

Para llevar a cabo la experimentación, se utilizó un simulador solar, el cual cuenta con las siguientes características: 6 lámparas con focos de halógeno/cuarzo de 500 W, 120 V, además tiene un aparato de encendido y control donde se puede variar la intensidad de las lámparas, esto con la finalidad de simular la radiación solar en el destilador solar. En la figura 2, se muestra el arreglo completo de las pruebas experimentales donde se utilizó el simulador solar. Además, se propuso un sistema de enfriado hacia el destilador solar mediante un ventilador, esto, con el fin de ayudar a la condensación en la cubierta de vidrio.

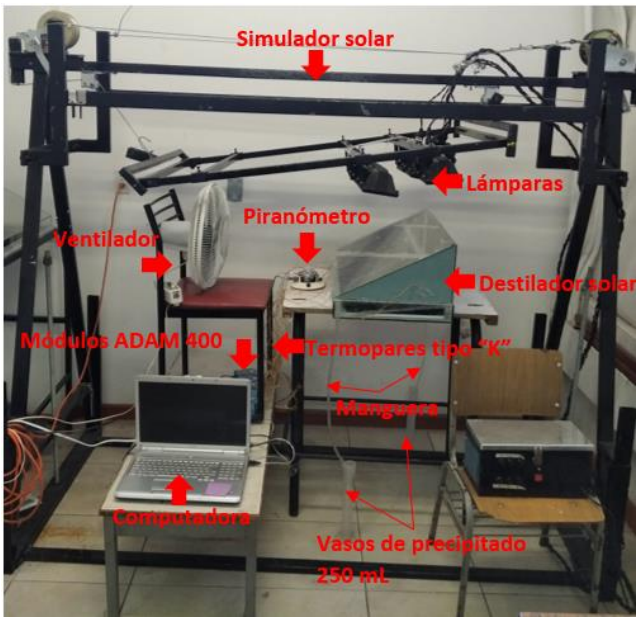


Figura 2. Arreglo para las pruebas experimentales.

Con ayuda de un refractómetro figura 3, se midieron los grados de alcohol a cada una de las muestras, a partir de las 10:30 h, debido a que el proceso de evaporación-condensación del alcohol necesito 30 minutos para obtener un volumen destilado, una vez iniciada la condensación se tomaron pequeñas muestras cada 10 minutos para medir el grado de alcohol.



Figura 3. Refractómetro para alcohol.

Resultados y discusión

Mediante la experimentación llevada a cabo en el destilador solar, se lograron obtener los siguientes resultados, para cada prueba experimental tales como datos de temperatura, radiación solar, volumen destilado y grado de alcohol presente en las muestras.

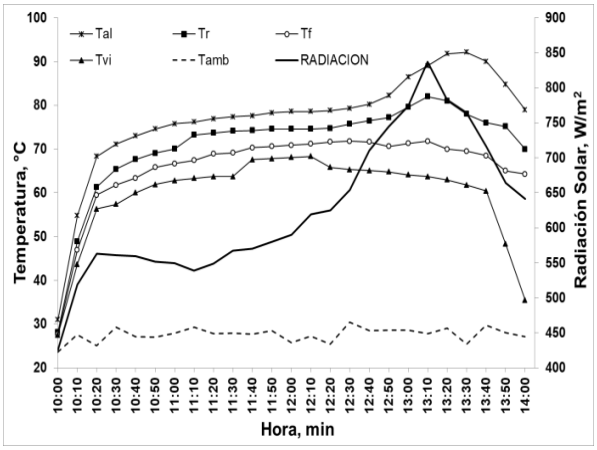


Figura 4. Distribución de temperatura y radiación solar para la prueba experimental con 400 ml de alcohol.

En la figura 4, se muestra el comportamiento de la temperatura en diferentes partes del destilador solar, así como la radiación solar que incidió en él, se observa que conforme va transcurriendo el tiempo la temperatura se va incrementando, alcanzando 90°C en la superficie aletada, posteriormente el recipiente absorbedor alcanza 82°C, el fluido 71°C y la superficie interna de la cubierta de vidrio 67°C, el comportamiento de la radiación solar es variable, ya que se simulo mediante lámparas de halógeno, sin embargo se aprecia que cuando la radiación disminuye las temperaturas se ven afectadas y esto ocurre bajo condiciones reales del medio ambiente. También es importante mencionar que el comportamiento para las demás pruebas experimental es muy similar.

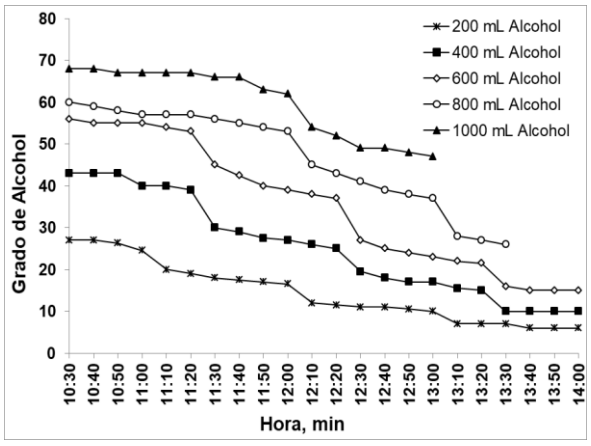


Figura 5. Distribución del grado de alcohol presente en el destilado respecto al tiempo.

Se muestran los grados de alcohol %v/v medidos con el refractómetro para cada muestra experimental, se obtuvieron muestras cada 10 minutos a partir de las 10:30 h, por lo que el proceso de separación de alcohol presente en agua requirió de 30 minutos, para que se iniciara la evaporación y condensación.

Se observa en la figura 5, que el valor máximo de grado de alcohol para todas las pruebas fue a las 10:30 am, posteriormente empezo a disminuir, tambien se observa que a las 13:30 h para las mezclas con 200/800, 400/600 y 600/400 ml de alcohol y agua, el grado de alcohol se mantiene contaste, sin embargo para la prueba con 800/200 ml de alcohol y agua, se detuvo a las 13:30 h debido a que el volumen contenido en el recipiente ya no era suficiente para poder recolectar un destilado, puesto que ya se habian destilado 880 ml de alcohol, lo mismo ocurrio para la prueba 5 que solo contenia 1000 ml de alcohol, la cual a las 13:00 h, se destilaron 840 ml, tal y como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Volumen destilado y %v/v de alcohol para cada prueba experimental.

	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5	
Hora [min]	Volumen destilado [ml]	° Alcohol [%v/v]	Volumen destilado [ml]	° Alcohol [%v/v]	Volumen destilado [ml]	° Alcohol [%v/v]	Volumen destilado [ml]	° Alcohol [%v/v]	Volumen destilado [ml]	° Alcohol [%v/v]
10:00		16		29		48		57		70
10:30	90	27	100	43	120	56	115	60	78	68
11:00	152	24.5	210	40	250	55.00	230	58	150	68
11:30	320	18	320	30	360	45.00	320	56	400	66
12:00	442	16.5	460	27	500	39.00	480	53	540	62
12:30	560	11	520	19.5	630	27.00	630	41	750	49
13:00	648	10	670	17	710	23.00	850	37	840	47
13:30	701	7	790	10	844	16.00	880	26		
14:00	798	6	842	10	864	15.00				

En la Tabla 1, se muestra el % v/v de alcohol para cada una de las mezclas, adquiriendo valores iniciales de: 16, 29, 48, 57 y 70°, para las mezclas de 200/800, 400/600, 600/400, 800/200 y 1000/0 ml de alcohol y agua respectivamente, una vez iniciada la transferencia de calor en el interior del destilador solar, se obtuvo una muestra a las 10:30 h, registrándose altos contenidos de alcohol siendo estos de: 27, 43, 56, 60 y 68°, para las mezclas de 200/800, 400/600, 600/400, 800/200 y 1000/0 ml de alcohol y agua respectivamente, posteriormente se aprecia tanto en la Figura 5, como en la Tabla 1, que el grado de alcohol comienzan a decrecer rápidamente con el correr de las horas, esto es debido principalmente al aumento en la cantidad de agua presente en el vapor y por el aumento energético recibido por la solución ya que se muestra en la figura 4 que la temperatura de la mezcla alcanza valores por encima de los 70°C, y una ventaja de los destiladores solares es que no se requiere llegar al punto de ebullición del alcohol o del agua para que se inicie la evaporación. Además, se muestra el volumen destilado cada 30 minutos en cada una de las pruebas en donde se aprecia que en todas las pruebas se destilaron al menos 800 ml.

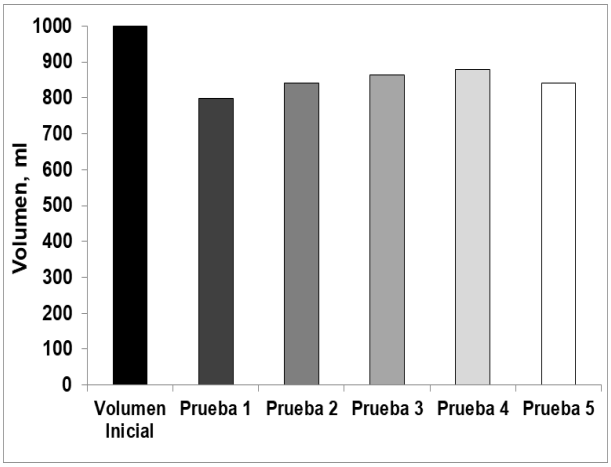


Figura 6. Volumen destilado para cada prueba experimental.

Finalmente en la figura 6, se aprecia el volumen destilado final en cada una de las pruebas, siendo este de 798, 842, 864, 880 y 840 para las mezclas de 200/800 (Prueba 1), 400/600 (Prueba 2), 600/400 (Prueba 3), 800/200 (Prueba 4) y 1000/0 (Prueba 5) ml de alcohol y agua respectivamente, destilándose en promedio el 84.4% del volumen inicial, se aprecia que para la prueba 1 el volumen es ligeramente menor a las demás pruebas y esto se debe a que la muestra contenía más agua que alcohol, por lo que se requería mas cantidad de energía para poder evaporarla.

Conclusiones

En este trabajo se concluye que la destilación solar es una alternativa para la recuperación de alcohol presente en mezclas, alcanzando un incremento de 11 a 14 grados de alcohol para la primer hora, posteriormente empieza a disminuir, además el destilador solar tipo caseta con reflectores internos y superficies aletadas tienen una mejor eficiencia en cuanto a la productividad ya que en promedio se destila el 80% de la mezcla, sin importar la cantidad de alcohol presente.

La contribución de este trabajo está en mostrar de manera visual el comportamiento de un destilador solar para separar el alcohol presente en agua, empleando la energía solar, la cual es considerada de bajo costo y puede ser aprovechada y empleada en laboratorios o en el campo industrial, para la recuperación de alcohol, teniendo con ello ahorros en el consumo de energía eléctrica y costo del proceso destilación, así como la disminución de la contaminación ambiental.

Referencias

Kiatsiriroat T., Bhattacharaya S.C., Wibulsawas P. (1986). Prediction of Mass Transfer in Solar Still. *Energy*, 11, 881-886.

Namprakai P., Hirunlabh J. (1997). Ethyl Alcohol Distillation in a Basin Solar Still. *Renewable Energy*, 11, 169-175.

Namprakai P., Hirunlabh J. (2007). Theoretical and Experimental Studies of an Ethanol basin Solar Still, *Energy*, 32, 2376–2384.

Rattanapol P.A., Pichai N., Wirut A. (2013). The Thermal Performance of an Ethanol Solar Still with fin plate to Increase Productivity, *Renewable Energy*, 54, 227-234.

Spalding D. B. (1993). Convective Mass Transfer. Edward Arnold, London.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Una visión ecosistémica de la resiliencia urbana. La relación entre la calidad del agua y usos del suelo en sistemas hídricos

Cánepa Clarisa Mercedes*, Álvarez Leandro Ezequiel, Crojethovich Alejandro Diego

Universidad Nacional Arturo Jauretche, Instituto de Ciencias Sociales y Administración, Programa de Estudios en Ambiente y Territorio. Av. Calchaquí 6200 Florencio Varela, Pcia. de Buenos Aires. C.P. 1888. Argentina.

*Autor para correspondencia: clarisacanepa@hotmail.es

Recibido:
21/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Cuenca,
calidad del agua,
muestreos

Keywords:
Basin,
waterquality,
sampling

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia de la variación de los usos del suelo pueden tener a distintas escalas sobre la calidad del agua, en la cuenca del arroyo Las Conchitas, ubicada en la región nordeste del área metropolitana de Buenos Aires. Se tomaron muestras de agua superficial midiendo oxígeno disuelto, DQO, conductividad y pH. Se clasificaron los usos del suelo a 100, 500 y 1000 m de distancia del cauce del arroyo, utilizando imágenes satelitales en un sistema de información geográfica. Los resultados señalan que la calidad del agua está relacionada con los usos del suelo y que la relación depende de la distancia al arroyo. La conductividad esta inversamente relacionada con la variación del uso del suelo residencial urbano que se encuentra hasta 100 m. del cauce del arroyo (r = -0,95). El pH está positivamente relacionado con los establecimientos industriales que se encuentran hasta 500 m de distancia (r = 0,89).

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the influence that land use variations can have at different scales on water quality, in the Las Conchitas stream basin, located in the northeast region of the Buenos Aires metropolitan area. Surface water samples were taken by measuring dissolved oxygen, COD, conductivity and pH. Land uses were classified at 100, 500 and 1000 meters from the stream bed, using satellite images in a geographic information system. The results indicate that water quality is related to land uses and that the relationship depends on the distance to the stream. Conductivity is inversely related to the variation of urban residential land use up to 100 m from the stream bed (r = -0.95). The pH is positively related to industrial establishments that are up to 500 mts. away (r = 0.89).

Introducción

El uso intensivo de la tierra y el agua, que implica estructuras complejas construidas en cuencas hidrográficas, requiere el desarrollo de enfoques especiales para estudiar y pronosticar el efecto de las actividades humanas. La calidad ambiental de una cuenca se encuentra condicionada por un conjunto variado de procesos naturales y de actividades antrópicas que interaccionan de manera directa o indirecta según la estructura funcional de la misma; por lo tanto, la dinámica y calidad del agua superficial y subterránea se vinculan o asocian con los diferentes usos del territorio y del recurso hídrico en sí mismo, que se desarrollan en una cuenca. (Consejo Federal de Inversiones, 2011). Por ejemplo, según la FAO (1996) en Centroamérica la principal causa de la degradación del recurso hídrico es el avance de la frontera agropecuaria, con prácticas de uso del suelo tradicionales, como la ganadería extensiva en zonas de fuertes pendientes, sobrepastoreo, riesgo por inundación, etc., que han causado impactos negativos sobre los ecosistemas, tales como la contaminación por nitratos y agroquímicos de las aguas superficiales en cuencas hidrográficas importantes.

Se sabe que el uso de la tierra en las cuencas fluviales tiene un efecto en la tierra, pero también los ecosistemas acuáticos y especialmente en su interrelación. Entre las principales acciones antrópicas que han modificado las cuencas se pueden mencionar: crecimiento poblacional y consecuente proceso de urbanización, desarrollo industrial, utilización de agroquímicos en las áreas productivas rurales y periurbanas, desarrollo de los asentamientos informales, descargas de efluentes de distinto origen (Consejo Federal de Inversiones2011). En este sentido, en Sudamérica resulta clave estudiar el funcionamiento de los ecosistemas considerando su gradiente urbano/rural debido a la importante concentración urbana de algunas ciudades, circundadas por extensas áreas rurales. (Di Bella et al., 2004). Por ejemplo, de acuerdo con Fianko et al., (2009) el aumento de las necesidades de agua, las limitaciones impuestas por la calidad de los diferentes usos y la creciente importancia de la contaminación como resultado de las actividades urbanas, industriales y agrícolas hacen más necesario considerar los acuíferos como componentes del sistema de recursos hídricos para aumentar los suministros de agua fiables y preservar la calidad del agua.

Fueron precisamente los cambios en los usos del suelo, motivados por el predominio de la incorporación de grandes áreas industriales, residenciales y de servicios, frente al uso agropecuario, y los problemas del tráfico, los que propiciaron la definición de políticas de ordenamiento del territorio como medidas estatales (CEPAL, 1997).

En este trabajo se estudian los usos del suelo ubicados dentro de la cuenca periurbana del arroyo las Conchitas en la Provincia de Buenos Aires, Argentina y como la variación de esos usos en un gradiente urbano rural afectan a los distintos parámetros fisicoquímicos de la calidad del agua (Crojethovich y Cánepa, 2020). En cuanto a calidad hídrica este trabajo se refiere a las características fisicoquímicas del recurso.

Metodología

Área de estudio

El arroyo Las Conchitas se encuentra ubicado en la región nordeste del área metropolitana de Buenos Aires. Ocupa una superficie de 120 kilómetros cuadrados y su curso nace en el Municipio de Florencio Varela, atraviesa el Municipio de Berazategui y desemboca en el Rio de la Plata. Posee una alta demanda multisectorial de recursos hídricos ya que a lo largo de su cauce concentra una gran cantidad de establecimientos industriales y emprendimientos florihortícolas, y un gradiente urbano rural muy marcado.

Se establecieron 5 estaciones de muestreo de agua superficial (Figura 1) sobre el cauce del arroyo Las Conchitas, y en un tiempo aproximado de 9 meses se realizarán 2 muestreos por estación del año (otoño, invierno, primavera, verano) con un total de 8 campañas.

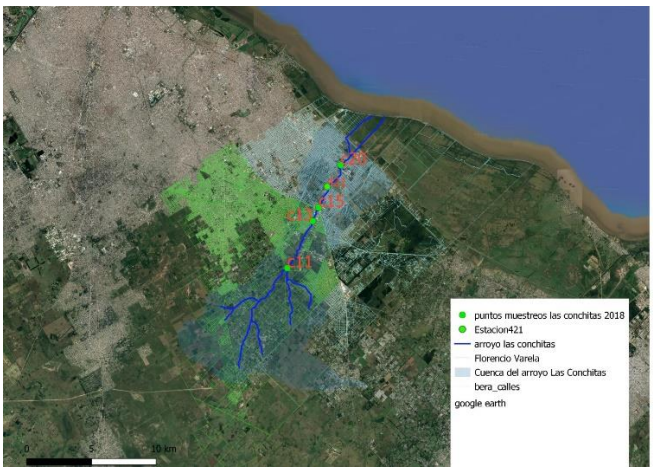


Figura 1. Estaciones de muestreo en la cuenca "Las Conchitas".

Las estaciones de muestreo se establecieron en base a un estudio previo realizado por el equipo del PEAT (Programa de Estudios en Ambiente y Territorio, Universidad Nacional Arturo Jaurteche), que determinó la extensión de la cuenca, su geometría, y las estaciones de recarga y descarga de las mismas.

En esas estaciones se llevaron a cabo 8 campañas de muestreo entre Mayo de 2018 y Junio de 2019 en el arroyo, cuya información fue combinada con un análisis de los usos del suelo basados en imágenes satelitales procesadas en un entorno SIG y posteriormente se usaron herramientas estadísticas para evaluar la relación entre los usos del suelo y la calidad del agua del arroyo.

Análisis de la calidad del agua

En el análisis de la calidad del agua es importante considerar tanto la variación espacial como temporal al realizar un plan de monitoreo. Por ejemplo, Kushal Roy et al., (2018) realizaron una investigación teniendo por finalidad cuantificar los procesos hidroquímicos y antropogénicos e identificar los factores que influyen en las concentraciones iónicas de un rio en la región costera del suroeste de Bangladesh.

En este trabajo se utilizaron los siguientes parámetros para caracterizar la calidad del agua en el arroyo las Conchitas:

- Oxígeno Disuelto
- Conductividad
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- pH
- Temperatura

La conductividad y el pH fueron medidos en los laboratorios de la Dra. Laura María Isabel López en el CITEC-INTI ubicados en la localidad de Gonnet. Para la determinación del pH se utilizó un pH-metro Mettler Toledo SevenMultiGmbh 8603 empleando patrones de calibración (pH 4,0; 7,0 y 10,0). El oxígeno disuelto y la temperatura se midieron in situ con una sonda electrónica HANNA HI 9146. La demanda química de oxígeno se determinó través del método SM 5220-D, en los laboratorios de G.E.M.A ubicado en la localidad de La Plata.

Las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio estéril de 750 ml de capacidad y refrigerado a 4 ° C hasta el momento de los análisis, realizadas dentro de las 24 hs después de la recolección.

Análisis geográfico y estadístico

Entre las herramientas modernas para estudiar los patrones espaciales de los usos del suelo a escala de paisaje y región están los Sistemas de Información Geográfica (SIG), los cuales se refieren a la integración de sistemas de cómputo y datos geográficos mediante los cuales se analizan y gestionan grandes volúmenes de datos estadísticos, espaciales y temporales (Gutiérrez y Gould 2000). Los sistemas de información geográfica (SIG) han surgido como poderosas herramientas para la manipulación y análisis de datos que son necesarios para generar, de una forma flexible, versátil e integrada, productos de información, ya sean mapas o informes para la toma de decisiones sobre el uso de tierras (Sombroek, 1994). El almacenamiento de esta información cartográfica permite la creación de mapas en una diversidad de formas, de acuerdo con una necesidad o problemática específica. Adicionalmente, mediante los SIG se logra obtener datos e imágenes de la cubierta vegetal y usos del territorio, los cuales permiten una rápida y eficiente monitorización de los cambios y riesgos (FAO, 1997).

Para el análisis de los usos del suelo en la cuenca se realizó una clasificación de imágenes satelitales eligiendo las clases de los usos que mejor permitiesen caracterizar el gradiente rural-urbano a lo largo de la cuenca. Se utilizó el software de SIG Qgis.

Para evaluar el efecto que la distancia de los diferentes usos del suelo con respecto al cauce del arroyo pudiese tener sobre la calidad del agua se demarcaron las áreas situadas a 100 metros, 500 metros y 1000 metros del cauce del arroyo. Se realizó con el SIG el cálculo de la extensión de los diferentes usos del suelo a las tres escalas de análisis.

Se utilizaron métodos estadísticos uni y multivariados para analizar la relación entre los usos del suelo y la calidad del agua para cada estación de muestreo, considerando el efecto de la distancia al cauce del arroyo.

Resultados y discusión

Calidad del agua de la cuenca

En la Tabla 1 se muestran las medias y varianzas de los muestreos de la calidad del agua.

Tabla 1. Media y varianza de parámetros en la cuenca "Las Conchitas".

	Estación C20	Estación C421	Estación C11	Estación C13	Estación C15
PH	Media: 7,61 Varianza: 0,09	Media: 7,68 Varianza: 0,06	Media: 7,85 Varianza: 0,16	Media: 7,75 Varianza: 0,04	Media:7,77 Varianza: 0,07
Conductividad	Media: 1967,37 Varianza: 98649,22	Media: 2088,12 Varianza: 31621,06	Media: 705,5 Varianza: 48749,66	Media: 2121 Varianza: 105727	Media: 2338,62 Varianza: 52301,22
Oxigeno Disuelto	Media: 7,25 Varianza: 43,15	Media: 7,67 Varianza: 52,51	Media: 6,78 Varianza: 2,69	Media: 9,07 Varianza: 47,09	Media: 7,94 Varianza: 52,93
DQO	Media: 76,92 Varianza: 2198,15	Media: 189,76 Varianza: 22970,36	Media: 45,18 Varianza: 3362,69	Media: 85,425 Varianza: 2952,90	Media: 117,6 Varianza: 2688,42

La Conductividad y el DQO son las variables con más varianza al mismo tiempo que son las que reflejan mejor el gradiente urbano rural de la cuenca (donde el sitio C11 es el más rural y el sitio C20 más urbano, mientras los sitios C13, C15 y 421 son intermedios entre esos usos).

En la figura 2 se muestra promedio de la conductividad medida, observándose que aumenta siguiendo el gradiente rural a urbano.

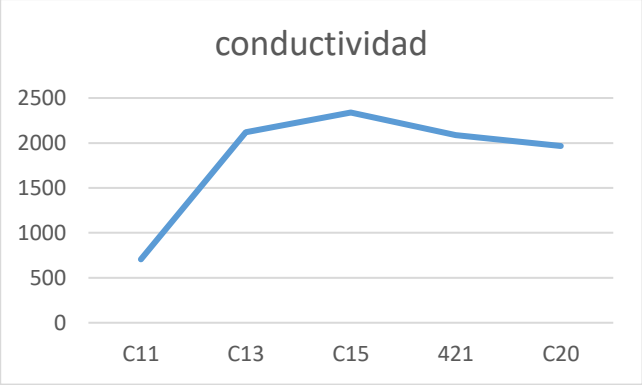


Figura 2. Conductividad promedio en la cuenca "Las Conchitas".

En el caso de DQO (Figura 3) se puede ver un aumento en las estaciones C13 y C15 donde se encuentran usos del suelo de tipo industrial y urbano.

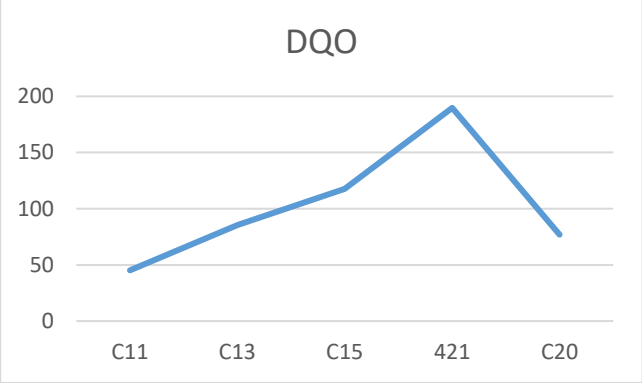


Figura 3. Promedio de DQO en la cuenca "Las Conchitas".

Usos del suelo identificados en la cuenca

Los usos del suelo de la cuenca del arroyo Las Conchitas se clasificaron en 3 grandes categorías: Rural, Agrícologanadero y Urbano, con una posterior desagregación de los mismos. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de cada uso y en la Figura 4 su distribución espacial.

Tabla 2. Porcentaje de ocupación de los distintos subtipos de suelo en la cuenca del arroyo Las Conchitas

Uso del suelo	% ocupación	Categoría
Espacio rural	4%	Rural
Clubes de campo y barrios privados	1%	Rural
Flori horticultura en invernáculo	2%	Agricologanadero
Residencial jardín Barrio parque	5%	Urbano
Zona residencial	1%	Urbano
Intensidad de ocupación baja	1%	Urbano
Agricultura extensiva dominante	24%	Agricologanadero
Ganadería o sin uso aparente dominante	24%	Agricologanadero
Intensidad de ocupación media baja	1%	Urbano
Grandes equipamientos sanitarios militares educativos cementerios	1%	Urbano
Flori horticultura a campo comprende parcelas hortícolas en desuso	16%	Agricologanadero
Espacio rural	1%	Rural
Intensidad de ocupación muy baja	4%	Urbano
Manzanas y fracciones baldías	1%	Urbano
Zona residencial y galpones intensidad de ocupación media	0%	Urbano
Intensidad de ocupación media	5%	Urbano
Forestación dominante natural e inducida	1%	Rural
Plazas y espacios verdes públicos	0%	Urbano
Establecimientos industriales y grandes galpones	3%	Urbano
Avicultura y granja	0%	Agricologanadero
Bañado o terreno anegadizo	4%	Urbano
Conjunto de viviendas	1%	Urbano
Zona residencial y galpones intensidad de ocupación media	0%	Urbano
Máxima intensidad de ocupación comercio y servicios	0%	Urbano
Viviendas	0%	Urbano
Zona residencial y galpones intensidad de ocupación media baja	0%	Urbano

La cuenca tiene una mayor superficie abarcada por el uso rural, siendo los dominantes:

1.- Agricultura extensiva dominante y Ganadería o sin uso aparente dominante: 24%.

2.- Flori horticultura a campo (comprende parcelas hortícolas en desuso): 16%.

Relación entre usos del suelo y la calidad del agua

Los resultados señalan que la calidad del agua está relacionada con los usos del suelo donde la relación depende de la distancia al arroyo.

La conductividad esta inversamente relacionada con la variación del uso del suelo residencial urbano que se encuentra hasta 100 m. del cauce del arroyo (r = -0,95). El pH está positivamente relacionado con los establecimientos industriales que se encuentran hasta 500 m. de distancia del cauce del arroyo (r = 0,89).

No se encontró relación entre calidad del agua y usos del suelo a una distancia de 1000 m. del cauce.

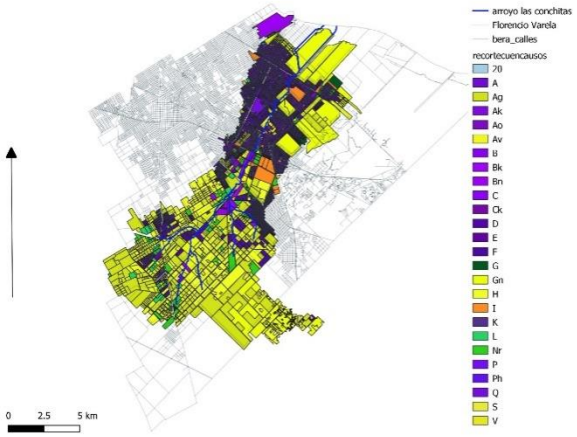


Figura 4: Usos del suelo en la cuenca del arroyo Las Conchitas". Referencias: P: Conjunto de viviendas. Vm: Asentamientos precarios y villas miseria. F: Residencial jardín Barrio parque. G: Clubes de campo y barrios privados. E: Manzanas y fracciones baldías. 20: Plazas y espacios verdes públicos. L: Espacio rural. I: Establecimientos industriales y grandes galpones. Nr: Espacio rural. Ak: zona residencial y galpones intensidad de ocupación media. Bk: zona residencial y galpones intensidad de ocupación media. Ck: zona residencial y galpones intensidad de ocupación media baja. Dk: zona residencial y galpones intensidad de ocupación media baja. Q: Grandes equipamientos sanitarios militares educativos cementerios. Ph: viviendas. Av: Avicultura y granja. V: Flori horticultura en invernáculo. H: Flori horticultura a campo comprende parcelas hortícolas en desuso. Ex-H: Flori horticultura a campo comprende parcelas hortícolas en desuso. S: Forestación dominante natural e inducida. Ag: Agricultura extensiva dominante. Ex-Ag: Agricultura extensiva dominante. Gn: Ganadería.

Conclusiones

De acuerdo con el Consejo Federal de Inversiones (2011) son varias las acciones antrópicas que han modificado las cuencas: entre ellas una de la más importante es el crecimiento poblacional y consecuente proceso de urbanización. Según estimaciones de las Naciones Unidas el año 2007 fue cuando más de la mitad de la población mundial pasó a vivir en áreas urbanas, y la tendencia es que este proceso seguirá en aumento. (Goites et al., 2020)

Como se pudo ver en el área de estudio, la urbanización acelerada acarrea varias implicaciones en cuanto afecciones del medio natural: la necesidad de expansión conlleva a que familias tengan que ubicarse y desarrollar sus viviendas en terrenos anegados como bañados y zonas inundables de arroyos.

En cuanto al desarrollo industrial es sabido que exige un ordenamiento territorial para la localización de instalaciones industriales, no obstante, la realidad difiere con esta teoría.

Un claro ejemplo de esto es el crecimiento significativo de la población del municipio de Florencio Varela (que es parte de la cuenca estudiada). Esto conlleva a que los asentamientos informales se ubiquen en zonas donde ya son existentes los establecimientos industriales los cuales no son propicios y afectan a la calidad de vida de las personas.

Por otro lado, la cuenca ¨Las Conchitas¨ cuenta con una extensa área de periurbano en donde el principal uso del suelo es el agricologanadero. Allí se despliegan los productores periurbanos donde se encuentran los agricultores familiares, aunque también están presentes formas capitalizadas, cooperativas y otras formas asociativas, (Goites et al., 2020). Esta actividad productiva de alimentos acarrea impactos en la cuenca tales como aumento de carga orgánica en el curso de las aguas a raíz del uso de fitosanitarios entre otros.

Son innumerables los factores en los que hay que focalizar para evitar y enfrentar los conflictos en una cuenca urbana. Este trabajo propone una herramienta de visión estratégica que facilita la planificación para la resiliencia y la sostenibilidad territorial basado en un Sistema de Información Geográfica.

Referencias

Crojethovich A.D., Cánepa C. (2020). Análisis multiescalar de la calidad de agua y usos del suelo en una cuenca urbana. En: Libro de Resúmenes del IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. 2020. Compilado por Alejandro D. Crojethovich, Andrea María Encina, Ramón Raúl Ríos y Mariano Ezequiel Piroti. 1a ed

compendiada. 347 páginas. Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. Libro digital. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. ISBN 978-987-46096-4-9

Da Silva C. J., Odriozola J. G., Cardozo O. D., Bondar C. E. (2012). Usos del Suelo en el Micro-Centro de la Ciudad de Resistencia: Patrones Espaciales Identificados con Sistemas de Información Geográfica (SIG). XIV Encuentro de Profesores en Geografía del NEA (formato CD-ROM). Facultad de Humanidades-UNNE. Resistencia. 14 p

Di Bella C.M., Paruelo J.M., Straschnoy J.V. (2004). Gradiente urbano-rural del funcionamiento de los ecosistemas de ciudades del Mercosur. Un análisis basado en sensores remotos. *Revista Científica. VIII,* 1, 63-79

FAO (Organización de las Naciones Unidas para La Agricultura). (1997). Guía General: Zonificación agroecológica. *Boletín de Suelos de la FAO* #73. p.84

Fianko J.R., Osae S., Adomako D., Achel D. G. (2009). Relationship between land use and groundwater quality in six districts in the eastern region of Ghana. *Environ Monit Assess 153*:139–146.

Gutiérrez Puebla J., Gould M., (2009). SIG: Sistemas de Información Geográfica. *Geoenseñanza, 14*, 1, 151-154 Universidad de los Andes San Cristobal, Venezuela.

Roy K., Karim M.R., Akter, F. (2018). Hydrochemistry, water quality and land use signatures in an ephemeral tidal river: implications in water management in the southwestern coastal region of Bangladesh. *Appl Water Sci 8*, 78.

Sombroek W.G. (994). The use of Geographic Information System (GIS) in Land Resource Appraisal. *Outlook on Agricultural 23*(4):249-255.

Goites, E., Tito G., Nugent P., Patrouilleau M.M., Vitale Gutierrez J.M., Pérez M.A., Giobelina B.L., Escolá F., Cardozo F., Hernandez Toso F., Dalmasso C. (2020). Espacios agrícolas periurbanos: oportunidades y desafíos para la planificación y gestión territorial en Argentina., Ediciones INTA.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Hidroquímica e índice de calidad del Acuífero del Valle de Tulancingo, Hidalgo, México

Cruz Sánchez Misael[1]*, Avila Ortíz Anallely[1], Mora Monzalvo Vanessa[1], Girón García Patricia[2], Salcedo Luna María Cecilia[3]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad del Conocimiento, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Facultad de Química. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: izaskm@yahoo.es

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Acuífero, hidroquímica, calidad

Keywords:
Aquifer, hydrochemistry, quality

RESUMEN

El Acuífero del Valle de Tulancingo es uno de los acuíferos más sobreexplotados del país con un déficit anual superior a los 20 millones de metros cúbicos; esta situación podría afectar su calidad de manera progresiva haciéndolo más vulnerable. El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar las propiedades fisicoquímicas de 4 pozos, 5 manantiales y una laguna, integrando los datos en diagramas hidroquímicos y en el índice de calidad del agua para establecer sus características y las posibles perturbaciones antropogénicas inducidas al acuífero. La naturaleza del agua es atmosférica-litotrófica cuya composición química se define por la interacción agua-roca y particularmente por la disolución de los basaltos que conforman el acuífero, presentándose facies Ca-Mg-HCO_3 y Na-K- HCO_3, principalmente. De acuerdo al índice de calidad del agua, su calidad varía desde buena a excelente, sin embargo, la presencia anómala de NO_3^-, Cl^- y PO_4^{3-} indica una posible afectación antropogénica.

ABSTRACT

The Tulancingo Valley Aquifer is one of the most overexploited aquifers in the country with an annual deficit exceeding 20 million cubic meters; this situation could affect its quality progressively making it more vulnerable. The objective of the present research work was to evaluate the physicochemical properties of 4 wells, 5 springs, and a lagoon, integrating the data in hydrochemical diagrams and in the water quality index to establish their characteristics and the possible anthropogenic disturbances induced to the aquifer. The nature of the water is atmospheric-lithotrophic whose chemical composition is defined by the water-rock interaction and particularly by the dissolution of the basalts that make up the aquifer, showing Ca-Mg-HCO_3 and Na-K-HCO_3 facies, mainly. According to the water quality index, its quality varies from good to excellent; however the anomalous presence of NO_3^-, Cl^- and PO_4^{3-} indicates possible anthropogenic affectation.

Introducción

Uno de los principales objetivos globales dentro de la Agenda de Desarrollo Sostenible 2030 es el de garantizar la disponibilidad del agua, su gestión y saneamiento (ONU, 2015). Bajo este contexto, es importante destacar que el agua subterránea constituye aproximadamente el 98% del agua dulce no congelada en el mundo, siendo fundamental para la dinámica terrestre promoviendo diversos procesos geológicos, geoquímicos y ecológicos, sin olvidar que su disponibilidad, calidad, costo y facilidad de explotación ha permitido el desarrollo de la sociedad, aún en ambientes extremos.

El agua subterránea representa un recurso natural de suma importancia en el desarrollo socioeconómico del país debido a que su explotación se realiza con diferentes propósitos. De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua (CNA), en México existen 653 acuíferos, donde el 39.1% (34 390 hm^3) de su volumen total se encuentra concesionado para usos en los sectores agrícola (70.72%, 24 320 hm^3), de abastecimiento público (21.46%, 7 380 hm^3), en la industria autoabastecida (6.49%, 2 230 hm^3) y en la producción de energía eléctrica (1.31%, 450 hm^3) (CNA, 2018a). Desafortunadamente, las aguas subterráneas enfrentan dos grandes amenazas: la contaminación y la sobreexplotación.

La contaminación del agua subterránea se origina a partir de diferentes fuentes puntuales tales como: la lixiviación en rellenos y otros sitios de deposición de residuos; la percolación de residuos agrícolas (incluyendo desechos animales, fertilizantes y pesticidas), a través de fugas en tanques de almacenamiento subterráneo de combustibles, así como por la descarga deliberada de tanques sépticos y residuos industriales (Drever, 1997).

La sobreexplotación de un acuífero se presenta cuando su explotación supera su recarga media anual, lo cual produce un impacto ambiental negativo. En el país el número de acuíferos sobreexplotados ha aumentado dramáticamente en los últimos 40 años, existiendo únicamente 32 en el año de 1975 (CNA, 2008) e incrementándose a 105 en el año 2018 (CNA, 2018a). La sobreexplotación de las aguas subterráneas no solo conlleva a la disminución de su disponibilidad, sino también a la modificación de su calidad.

El acuífero del Valle de Tulancingo es un ejemplo patente de un acuífero sobreexplotado, mismo que presentaba un déficit de 6.770766 hm^3/año en el 2006, incrementándose notablemente a 20.117722 hm^3/año hacia el 2015 (CNA, 2018b), es decir, el déficit prácticamente se triplicó en un periodo de 10 años. La vulnerabilidad del acuífero no solo es causada por la sobreexplotación, sino por su inminente contaminación, derivada de un mal manejo de las prácticas agrícolas, industriales y domésticas (del Villar, 2014).

El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar las propiedades fisicoquímicas de 4 pozos, 5 manantiales y una laguna localizados en el acuífero del Valle de Tulancingo, integrando los datos en diagramas hidroquímicos y en el índice de calidad del agua, para establecer sus características y las posibles perturbaciones antropogénicas inducidas al acuífero.

Descripción del área de estudio

Localización

El acuífero del Valle de Tulancingo se localiza en el sureste del Estado de Hidalgo entre los paralelos 19° 54’ y 20° 19’ latitud norte y entre los meridianos 98° 10’ y 98° 33’ longitud oeste, en los límites con el Estado de Puebla. Comprende las áreas municipales de Tulancingo, Cuautepec, Santiago Tulantepec, Metepec, Acatlán y parcialmente Singuilucan, Huasca de Ocampo, Acaxochitlán y Tenango de Doria, cubriendo una superficie de 1 054 Km^2 (CNA, 2018b). Este acuífero colinda con los acuíferos de Metztitlán, Acaxochitlán, Huasca-Zoquital y Tecocomulco, ubicados en el Estado de Hidalgo; con los acuíferos Álamo-Tuxpan y Tecolutla en el Estado de Veracruz y con el acuífero Cuautitlán-Pachuca situado entre el Estado de Hidalgo y el Estado de México.

Clima

El Valle de Tulancingo presenta dos tipos de climas, en la región central es semiseco templado y en sus bordes es templado subhúmedo con lluvias en verano. La temperatura media anual es de 15 °C, con una precipitación y evaporación potencial promedio anuales de 532.1 mm y 1541.8 mm, respectivamente (CNA, 2018b).

Geología

El acuífero del Valle de Tulancingo se encuentra dentro de las provincias geológicas del Eje Neovolcánico y la Sierra Madre Oriental, sin embargo, en la superficie únicamente afloran rocas volcánicas características de la primera provincia, las cuales sobreyacen discordantemente a las rocas mesozoicas de la Sierra Madre Oriental. El Valle de Tulancingo corresponde a una fosa tectónica que fue rellenada primero por materiales clásticos de origen continental y posteriormente por depósitos piroclásticos y rocas volcánicas cuya extrusión se originó a través de fallas y fracturas (Ortega et al., 1992).

La geología del subsuelo está constituida por diferentes estratos: material aluvial, basaltos, la Formación

Atotonilco El Grande, las unidades Riolita Navajas y el Grupo Pachuca. El material aluvial comprende gravas, arcillas y limos que varían de 1 a 20 m de espesor. Los basaltos constituyen la unidad geológica de mayor distribución en la región de estudio, los cuales se caracterizan por presentar intenso fracturamiento y alta vesicularidad; en algunas zonas afloran y en otras subyacen al material aluvial, su espesor varía entre 20 y 40 m.

La Formación Atotonilco El Grande se caracteriza por presentar una alternancia de materiales piroclásticos, estratos de cenizas volcánicas (tezontle y pómez) y eventualmente riolitas y basaltos distribuidos ampliamente en el valle con espesores que varían de 50 a más de 120 m. La Formación Riolita Navajas está conformada por derrames de riolitas masivas poco fracturadas que subyacen a la Formación Atotonilco El Grande y a los derrames basálticos (Yta et al., 1999).

En las porciones este, oeste y noroeste del Valle de Tulancingo las rocas de la Riolita Navajas y el Grupo Pachuca son impermeables y definen las barreras laterales del acuífero, la Formación Atotonilco El Grande es permeable y conforma el principal acuífero en explotación, en tanto que los basaltos y sedimentos aluviales son permeables y funcionan como zona de recarga (CNA, 2018b).

Hidrología

El acuífero del Valle de Tulancingo se encuentra dentro de la Región Hidrológica del Río Pánuco (RH26), situada en el centro-noreste de la República Mexicana. La subregión corresponde al Alto Pánuco del Río Moctezuma, del cual es afluente el Río Grande de Tulancingo que nace en la sierra norte de Puebla a partir de la confluencia del Río San Lorenzo y recorre el valle en dirección noroeste cambiando su nombre a Río Alcholoya y posteriormente a Río Metztitlán. El sistema de drenaje en la región es de tipo dendrítico, predominando corrientes superficiales de régimen intermitente como los ríos Ahualtongo, Santa María, Acocul, Chico, Metepec y Los Cangrejos, entre otros.

El nivel estático del acuífero varía de 50 a 180 m de profundidad, siendo más somero al oeste de Metepec y más profundo hacia la sierra sur donde alcanza hasta 120 m. En el centro del valle, que corresponde a la zona urbana de Tulancingo varía de 70 a 80 m. En tanto que hacía al norte de la localidad de Alcholoya, el nivel cambia gradualmente desde 70 hasta 180 m debido a la presencia de las barrancas de Metztitlán que drenan el acuífero (Lesser et al., 2006).

El acuífero se recarga a partir de la infiltración del agua de lluvia que se precipita sobre el valle, a través del flujo subterráneo proveniente de las zonas montañosas contiguas y mediante la infiltración de los excedentes del riego agrícola, principalmente. En su trayectoria, el agua subterránea es extraída mediante pozos o aflora en forma de manantiales, para ser empleada en actividades industriales, domésticas y agrícolas, predominando su uso intensivo para riego (CNA, 2018b).

Metodología

Descripción de las muestras

En el mes de Noviembre de 2019 se colectaron diez muestras de agua correspondientes a 4 pozos, 5 manantiales y una laguna localizados en el acuífero del Valle de Tulancingo (tabla 1, figura 1). La selección de los sitios se realizó en base a su accesibilidad. Las muestras fueron etiquetadas con la clave de muestra, temperatura, fecha y coordenadas geográficas para su traslado al laboratorio en una hielera, conservándolas en refrigeración a 4 °C hasta el momento de su análisis, el cual no fue mayor a 48 h.

Tabla 1. Nombre, clave y municipio correspondiente a las muestras de agua.

No.	Nombre	Clave	Municipio
1	Pozo Alcholoya	ACH	Acatlán
2	Manantial La Cueva	MC	Acatlán
3	Pozo El Transformador	PT	Acatlán
4	Manantial Almoloya	AL	Acatlán
5	Pozo Benito Juárez	BJ	Acatlán
6	Manantial San Dionisio	SD	Acatlán
7	Pozo Chautenco	CH	Acatlán
8	Laguna Zupitlán	ZU	Acatlán
9	Manantial Napateco	NA	Tulancingo
10	Manantial Ventoquipan	VE	Santiago Tulantepec

Análisis fisicoquímicos

Para realizar los diversos análisis fisicoquímicos, las muestras de agua fueron filtradas empleando una bomba de vacío, matraz kitasato y embudo Büchner adaptado con un filtro de acetato de celulosa con poros de 0.42 µm. El agua filtrada se separó en dos fracciones, una fracción se conservó con su pH natural y la segunda se aciduló con HNO_3 hasta pH 3.

La fracción de agua no acidulada fue utilizada para determinar el pH (potenciometría), conductividad eléctrica CE (conductivimetría), sólidos totales disueltos STD (evaporación y sequedad a 105 °C), Cl^- (titulación), CO_3^{2-} y HCO_3^- (titulación), PO_4^{3-} (espectrofotometría) y SO_4^{2-} (espectrofotometría) de acuerdo a las técnicas descritas por Sadzawka (2006). Adicionalmente, se

determinó la concentración de NO_3^- mediante su reacción con salicilato de sodio en medio ácido y espectrofotometría de absorción de radiación visible a 410 nm, empleando curvas de calibración estándar preparadas con $NaNO_3$ (Rodier et al., 1998).

La fracción de agua acidulada con HNO_3 se utilizó para el análisis elemental por espectrofotometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) en un espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer modelo Óptima 8300, empleando curvas de calibración estándar en el intervalo de concentración de 0 a 25 mg/L para cada elemento (Na, K, Mg, Ca, Si, Al, Fe, As, Ag y Pb).

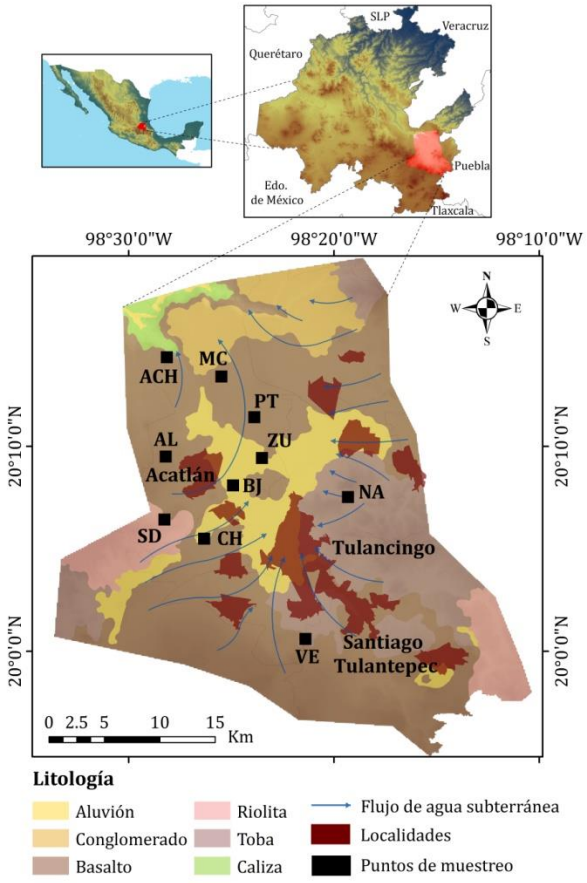


Figura 1. Localización del acuífero del Valle de Tulancingo, características geológicas superficiales y sitios de muestreo.

Cada análisis se realizó por triplicado, evaluando la calidad de los mismos mediante la estimación de la precisión y exactitud. Para el pH y la conductividad eléctrica la precisión fue <2% y la exactitud <1%, para las determinaciones volumétricas de CO_3^{2-}, HCO_3^- y Cl^- la precisión fue <4% y la exactitud <5%. En el caso de la determinación de sólidos totales disueltos la precisión fue <2 % y la exactitud <3%. La precisión y exactitud de las determinaciones de SO_4^{2-}, PO_4^{3-} y NO_3^- fueron <3 % y <4 %, respectivamente. Los análisis de Na, K, Mg, Ca, Si, Al, Fe, As, Ag y Pb tuvieron una precisión <1.4% y una exactitud <5%. La calidad total de los análisis químicos se determinó mediante el error de balance de cargas iónicas %E, el cual fue < ±5% en todos los casos (APHA, 1999).

Evaluación hidroquímica

Para establecer las características hidroquímicas de las muestras de agua del acuífero del Valle de Tulancingo, se integraron los datos derivados de los análisis fisicoquímicos en los diagramas de van Wirdum (1980), Mifflin (1968), Gibbs (1970) y Chadha (1999), calculando el índice de saturación (IS) para los principales minerales presentes en el sistema mediante el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

Calidad del agua

Dado que la dureza influye notablemente en las propiedades organolépticas del agua, las muestras se clasificaron en el diagrama de Li et al. (2014) mediante la representación de los valores de los sólidos totales disueltos (STD) y la dureza total, calculada como la suma de las concentraciones de Mg y Ca (Weiner, 2013).

En este trabajo de investigación, la evaluación del agua se enfocó en su uso para consumo humano, por ello se estimó el Índice de Calidad del Agua (ICA), el cual corresponde a un índice integral que incluye los diferentes parámetros fisicoquímicos del agua, ponderados en función de su impacto a la salud y relacionados con los valores límite recomendados por las autoridades sanitarias.

El índice de calidad del agua, ICA, constituye una herramienta efectiva para monitorear, evaluar y planificar las diversas estrategias de conservación de la calidad de las aguas subterráneas y superficiales. El ICA se calcula empleando los principales parámetros de una muestra de agua, es decir incluye los cationes y aniones mayores, así como el pH, STD, F^- y NO_3^-, asignándoles un factor de peso (w) en función de su influencia en la calidad del agua para consumo, siendo w=1 para HCO_3^- y w=5 para STD y NO_3^- (Jasmin y Mallikarjuna, 2014; Singh y Hussian, 2016).

Una vez definido w_i para cada especie, se calcula su peso relativo (W_i) a través de la siguiente expresión (Krishna et al., 2015):

$$W_i = w_i / \sum w_i \qquad (1)$$

En una segunda etapa, se calcula un factor de calidad (Q_i) para cada parámetro, dividiendo su concentración experimental (C_i) respecto del valor de referencia recomendado (S_i) (Singh y Hussian, 2016):

$$Q_i = (C_i / S_i) \times 100 \qquad (2)$$

En este caso se han empleado los valores de referencia (S_i) de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) y de la Oficina de Normas Indias (BIS, 2012) (tabla 2), siendo más actuales que la NOM-1994 modificada (DOF, 1996).

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos para la evaluación del ICA: factor de peso, peso relativo para cada especie y valores de referencia en unidades de mg/L (Singh y Hussian, 2016).

No.	Parámetro	Factor de Peso, w_i	Peso relativo, W_i	WHO (2011), **BIS (2012)**
1	STD	5	0.1190	600
2	HCO_3^-	1	0.0238	**600**
3	Cl^-	5	0.1190	250
4	SO_4^{2-}	5	0.1190	250
5	NO_3^-	5	0.1190	50
6	F-	5	0.1190	1.50
7	Ca^{2+}	3	0.0714	**200**
8	Mg^{2+}	3	0.0714	**100**
9	Na^+	4	0.0952	200
10	K^+	2	0.0476	**12**
11	pH	4	0.0952	6.5-8.5

Para calcular el índice de calidad del agua, ICA, se evalúa en una etapa previa el subíndice de calidad para cada parámetro (SI_i) mediante la expresión:

$$SI_i = W_i \times Q_i \qquad (3)$$

Calculando el ICA como:

$$ICA = \sum SI_i \qquad (4)$$

De acuerdo al valor del ICA, el agua se puede clasificar en las siguientes categorías (Singh y Hussian, 2016): excelente (ICA <50); buena (50< ICA <100), pobre (100< ICA <200), muy pobre (200< ICA <300) y no favorable para el consumo humano (ICA >300).

Resultados y discusión

Propiedades fisicoquímicas del agua

La temperatura de las muestras de agua en los puntos de recolección varió entre 14 y 17 °C, con valores de pH que van desde 5.88 hasta 9.15 (desde ligeramente ácidos a alcalinos), con una conductividad eléctrica (CE) desde 73 hasta 860 µS/cm y sólidos totales disueltos (STD) en el intervalo de 78 a 595 mg/L. Los principales parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua del acuífero del Valle de Tulancingo se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Valores mínimos (Min), máximo (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Des) para los parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras del Acuífero del Valle de Tulancingo, Hgo.

PARÁMETROS	**Min**	**Max**	**Prom**	**Des**
Temperatura (°C)	14.0	17.0	15.30	1.06
pH	5.88	9.15	7.27	0.83
CE (µS/cm)	73.0	860.0	328.40	208.18
STD (mg/L)	78.0	595.0	312.10	135.83
Dureza (mg/L)	10.0	300.0	100.04	79.11
COMPONENTES MAYORES (mg/L)				
Na^+	7.08	56.10	24.48	14.52
K^+	2.90	17.67	8.28	4.18
Mg^{2+}	0.83	30.94	10.30	7.99
Ca^{2+}	2.39	67.39	20.79	17.84
$SiO_{2\,(ac)}$	47.13	105.70	70.06	20.55
CO_3^{2-}	0.00	43.28	4.32	13.69
HCO_3^-	28.14	180.56	116.65	54.04
Cl^-	8.51	111.04	27.63	29.83
SO_4^{2-}	3.13	19.87	16.74	23.31
COMPONENTES TRAZA (mg/L)				
Al^{3+}	0.28	1.16	0.43	0.26
Fe^{3+}	0.00	0.06	0.006	0.02
As^{3+}	0.09	0.40	0.18	0.09
Ag^+	1.72	1.74	1.72	0.04
Pb^{2+}	0.03	0.07	0.05	0.01
NO_3^-	0.00	28.15	3.05	8.83
PO_4^{3-}	0.07	3.93	1.20	1.18
%E	-3.67	4.06	-1.13	2.74

Respecto de la composición química del agua, se observó que los cationes dominantes del sistema son Ca^{2+} y Na^+, en tanto que las concentraciones de HCO_3^- y Cl^- fueron superiores al resto de los aniones. Destaca la presencia de SiO_2 acuosa en concentraciones que van desde 47.13 hasta 105.70 mg/L. Aunque los principales componentes traza fueron NO_3^-, Ag^+ y PO_4^{3-}, las concentraciones de Al^{3+}, As^{3+} y Pb^{2+} en la mayoría de las muestras se encuentran por encima de los valores recomendados para agua de consumo humano en la Norma Oficial Mexicana (DOF, 1996) y por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011). De manera general, los parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua respecto de los componentes mayores se encuentran dentro de la clasificación de aguas subterráneas dulces (Griffoen, 2004).

Características hidroquímicas

La naturaleza del agua en el acuífero del Valle de Tulancingo es principalmente atmosférica-litotrófica, donde la precipitación pluvial y la interacción con las unidades litológicas definen su comportamiento químico, tal y como se puede apreciar en la figura 2, donde se han correlacionado las concentraciones de Ca^{2+} y Cl^- con la conductividad eléctrica en el diagrama de van Wirdum (1980).

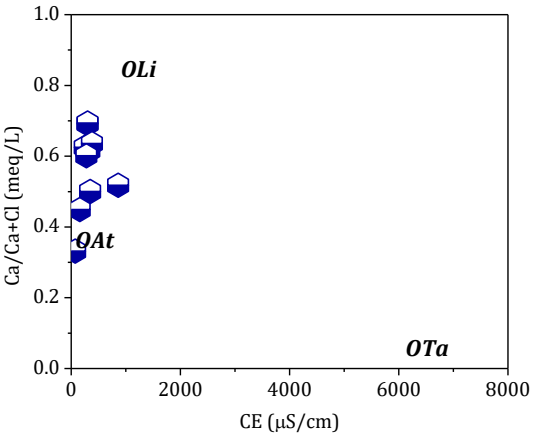


Figura 2. Clasificación de las muestras de agua en el diagrama de van Wirdum (1980). **At** corresponde a agua atmosférica, **Li** litotrófica y **Ta** talasotrófica.

La correlación entre las concentraciones de ($Na^+ + K^+$) y ($Cl^- + SO_4^{2-}$) permitió establecer el tipo de flujo que domina en el acuífero empleando el diagrama de Mifflin (1968). De manera general las muestras corresponden a un sistema de flujo local, con excepción de la muestra del pozo Benito Juárez (BJ) que se ubica en la región de flujo intermedio (Figura 3).

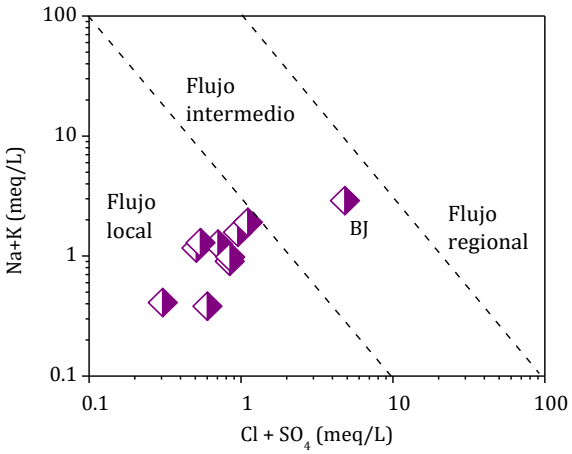


Figura 3. Diagrama de Mifflin (1968) empleado para definir el tipo de flujo en el acuífero.

El flujo local implica que las aguas presentan una menor evolución química y se relacionan con aguas subterráneas recientes dominadas por bicarbonato de calcio y magnesio, mientras que aquellas con mayor tiempo de residencia (flujos regionales) tienden a enriquecerse con cloruros. Los flujos intermedios o de evolución química intermedia presentan características intermedias entre estos dos extremos.

Para definir el mecanismo que controla la química del agua subterránea se utilizó el diagrama de Gibbs (1970), el cual correlaciona la concentración de Na^+, K^+ y Ca^{2+}, así como de Cl^- y HCO_3^- con los sólidos totales disueltos (STD). De acuerdo a esta representación, la composición química del agua está dominada por la interacción agua-roca, es decir por la disolución, intercambio iónico y precipitación de los minerales de las unidades litológicas que conforman el acuífero (Figura 4).

Las facies hidroquímicas determinadas para el grupo de muestras se dividen en tres categorías de acuerdo a su clasificación en el diagrama de Chadha (1999): aguas Ca-Mg-HCO_3 (muestras ACH, MC, PT, Al, ZU, NA y VE), aguas Na-K-HCO_3 (muestras SD y CH) y aguas Ca-Mg-Cl-SO_4 (muestra BJ), siendo mayoritaria la facie Ca-Mg-HCO_3 (figura 5). Las facies bicarbonatadas son congruentes con la naturaleza y tipo de flujo determinado en el acuífero, siendo aguas con una menor evolución química y tiempos de residencia de algunas decenas de años, con un flujo activo de baja salinidad.

La evaluación del índice de saturación de un mineral (IS) permite obtener una aproximación en la identificación de los minerales que interactúan con las aguas subterráneas. El IS se calcula a partir del producto de las actividades iónicas de las especies en solución, así como de la constante del producto de solubilidad (Drever, 1997). Un valor del IS negativo se relaciona con una condición de insaturación del acuífero respecto de una fase propuesta. Para valores de IS positivos se considera que el sistema esta sobresaturado con respecto a la fase cristalina y únicamente cuando IS es igual a cero se asume un sistema en equilibrio.

En la figura 6 se han representado los valores del índice de saturación (IS) respecto de los sólidos totales disueltos. Entre los principales minerales que presentan sobresaturación en el sistema se encuentran albita $NaAlSi_3O_8$, calcedonia SiO_2, cuarzo SiO_2 y eventualmente talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Las fases que presentaron insaturación fueron anhidrita $CaSO_4$, aragonita $CaCO_3$, calcita $CaCO_3$, dolomita $CaMg(CO_3)_2$, yeso $CaSO_4 \bullet 2H_2O$ y halita NaCl.

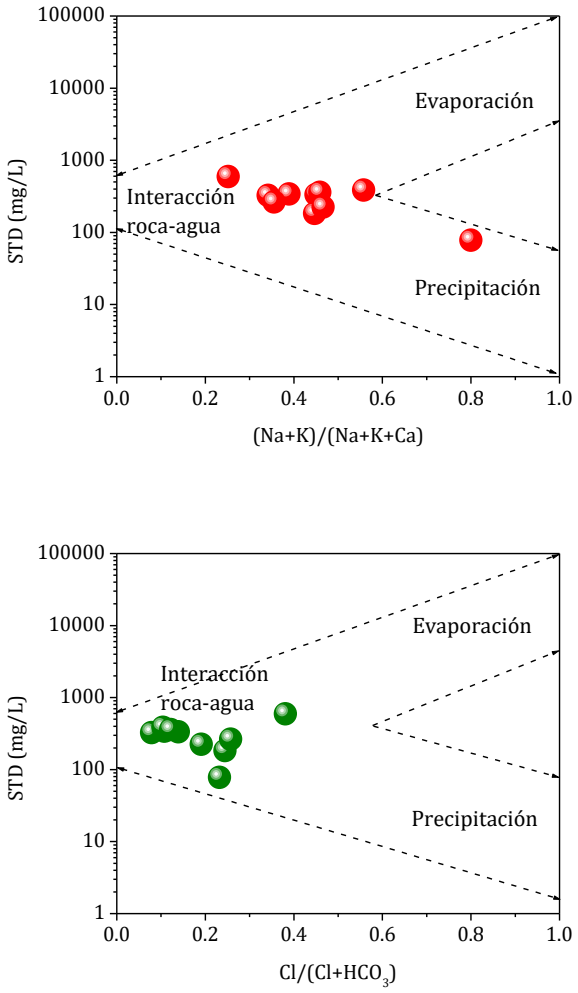


Figura 4. Mecanismos que definen la composición química del agua de acuerdo al diagrama de Gibbs (1970).

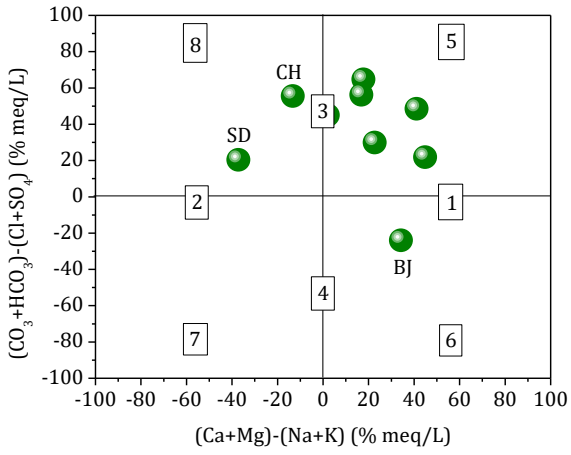


Figura 5. Determinación de las facies hidroquímicas en el diagrama de Chadha (1999).

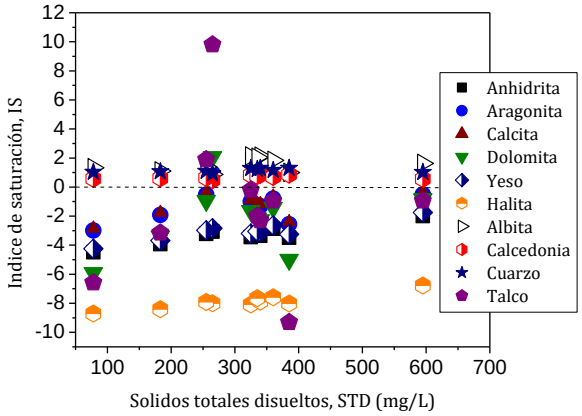


Figura 6. Variación del **índice** de saturación de las principales fases minerales presentes en el acuífero del Valle de Tulancingo respecto de los sólidos totales disueltos.

Siendo las unidades basálticas las principales rocas que confinan el acuífero del Valle de Tulancingo, es probable que las características hidroquímicas del acuífero estén relacionadas con la disolución de las plagioclasas y piroxenos que constituyen los basaltos (Langmuir, 1997). De esta manera, la disolución de plagioclasas como anortita $CaAl_2Si_2O_8$ y albita $NaAlSi_3O_8$, así como piroxenos tipo augita $(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$ incorporarían al acuífero precipitados de caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, iones como Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Fe^{2+} y HCO_3^-, así como SiO_2 acuoso (ácido orto silícico, H_4SiO_4). La posterior disolución de caolinita daría origen a gibbsita $Al(OH_3)$ y H_4SiO_4 adicional, el cual es uno de los componentes más abundantes en el acuífero. Congruentemente, lo anterior explicaría no solo la presencia de las facies hidroquímicas dominantes Ca-Mg-HCO_3 y Na-K-HCO_3, sino también las elevadas concentraciones de H_4SiO_4 disueltas, así como la presencia de cantidades traza de aluminio y hierro.

Calidad del agua

La clasificación de las muestras del acuífero del Valle de Tulancingo en el diagrama de Li et al. (2014) permitió establecer que la mayoría corresponde a aguas dulces suaves, sin embargo, la muestra del pozo Benito Juárez (BJ) se clasificó como agua dulce dura (Figura 7).

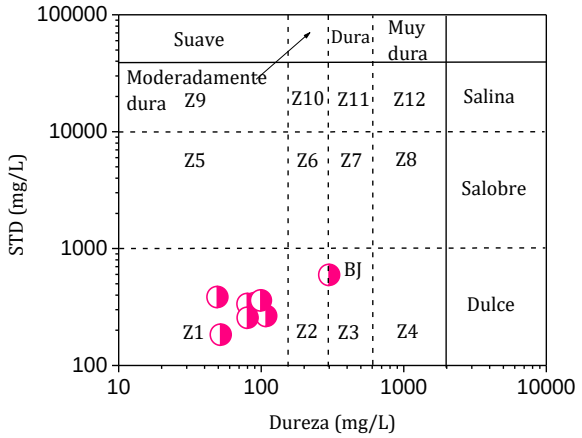


Figura 7. Diagrama de Li et al. (2014) indicando las diferentes clases de agua en relación a su dureza y STD.

De acuerdo con los valores del índice de calidad del agua (ICA) determinados para las muestras, se considera que su calidad varía de excelente a buena para propósitos de consumo humano (Tabla 4).

Tabla 4. Índice de calidad del agua (ICA) para los diferentes sitios seleccionados en el acuífero del Valle de Tulancingo.

No.	Sitio	Clave	ICA	Calidad
1	Pozo Alcholoya	ACH	22.5207	Excelente
2	Manantial La Cueva	MC	23.4866	Excelente
3	Pozo El Transformador	PT	24.1322	Excelente
4	Manantial Almoloya	AL	16.4708	Excelente
5	Pozo Benito Juárez	BJ	51.8374	Buena
6	Manantial San Dionisio	SD	12.9275	Excelente
7	Pozo Chautenco	CH	22.0766	Excelente
8	Laguna Zupitlán	ZU	23.8351	Excelente
9	Manantial Napateco	NA	27.2968	Excelente
10	Manantial Ventoquipan	VE	21.8440	Excelente

Es importante mencionar que, aunque los valores del ICA para la mayoría de las muestras del acuífero del Valle de Tulancingo son inferiores a 50 (excepto para el pozo Benito Juárez), la presencia de nitratos representaría una perturbación antropogénica. En el acuífero se han detectado bajas concentraciones de NO_3^- en las muestras del pozo el Transformador, en el manantial Almoloya, en el pozo Benito Juárez y en el manantial Napateco, sin que se haya observado este componente en el resto de los sitios de muestreo. La distribución de NO_3^- en el acuífero del Valle de Tulancingo (Figura 8) indica que la zona de mayor concentración de esta especie se localiza en el pozo Benito Juárez (28.15 mg/L), análogamente se aprecia este mismo patrón de distribución para los cloruros que alcanzan su máximo en este pozo (Figura 9).

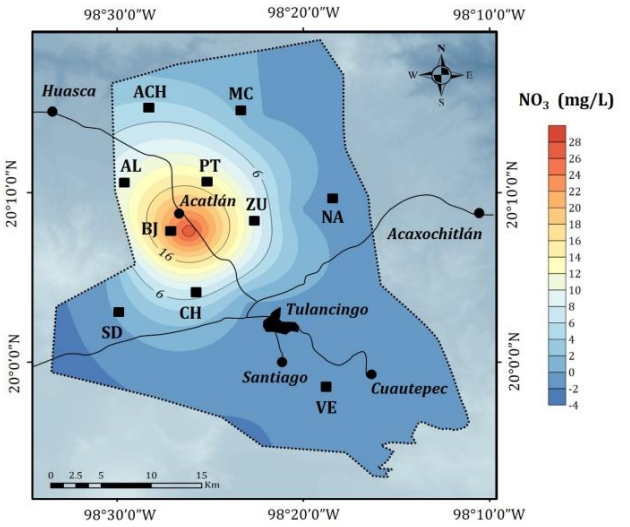


Figura 8. Distribución de NO_3^- en el acuífero del Valle de Tulancingo (Surfer®, Golden Software LLC).

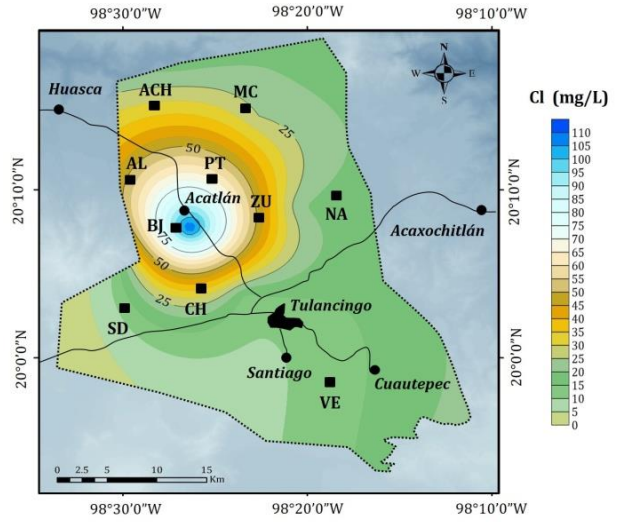


Figura 9. Distribución de Cl^- en el acuífero del Valle de Tulancingo (Surfer®, Golden Software LLC).

Los patrones de distribución de nitratos y cloruros en el acuífero coinciden también con los de fosfatos, todos ellos presentan un máximo en el pozo Benito Juárez, en el municipio de Acatlán, de hecho, los sitios con mayores concentraciones de estas especies se localizan en el mismo municipio. Estas anomalías posiblemente están siendo promovidas por un aumento en la industrialización de la región, particularmente por la incorporación de instalaciones para el procesamiento de lácteos y sus derivados.

Conclusiones

La evaluación hidroquímica del acuífero del Valle de Tulancingo ha permitido establecer que sus características fisicoquímicas están asociadas directamente a la interacción agua-roca, siendo la precipitación pluvial el principal medio de incorporación de agua al sistema. Las facies bicarbonatadas dominantes (Ca-Mg-HCO_3 y Na-K-HCO_3) son características de tiempos de residencia relativamente cortos con aguas de poca evolución química, en un sistema de flujo dinámico.

La composición química de este acuífero se relaciona directamente con la disolución de las rocas basálticas y particularmente con minerales como plagioclasas y piroxenos, que gradualmente incorporan Na^+, Ca^{2+}, HCO_3^-, H_4SiO_4 y elementos traza como Al^{3+}, Fe^{3+} (incluso podrían aportar Pb^{2+}, Ag^+ y As^{3+} los cuales son comunes en los basaltos). Debido a su baja salinidad, el acuífero se ha clasificado con una calidad de agua para consumo humano que va de buena a excelente como lo indican los valores del índice de calidad del agua.

La presencia de algunos elementos traza como aluminio, hierro, plomo y arsénico, aunque se encuentran en concentraciones ligeramente superiores a los establecidos en las normas de agua para consumo humano, se asumen como una parte de la propia naturaleza del acuífero. Desafortunadamente la presencia de nitratos refleja la incorporación de aguas residuales o descargas no controladas en la región de Acatlán.

Aunque la concentración de NO_3^-, Cl^- y PO_4^{3-} se encuentra, de manera general, por debajo de las recomendaciones para agua de consumo humano, es importante establecer estrategias de evaluación permanente, mitigación y prevención para evitar una mayor afectación a la principal fuente de agua dulce en los municipios que conforman el Valle de Tulancingo.

Agradecimientos

A la Q. Verónica García Hernández del Laboratorio de Absorción atómica e ICP del AACTyM por su valioso apoyo en el trabajo analítico.

Referencias

APHA, American Public Health Association. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. APHA, AWWA, WEF, p. 1-45

BIS, Bureau of Indian Standards. (2012). Indian standard drinking water specification IS: 10500:2012. New Delhi.

CNA, Comisión Nacional del Agua. (2008). Estadísticas del agua en México. Edición 2008. México: Comisión Nacional del Agua. Recuperado el 23 de Octubre de 2019. http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM_2008.pdf

CNA, Comisión Nacional del Agua. (2018a). Estadísticas del agua en México. Edición 2018. México: Comisión Nacional del Agua. Recuperado el 30 de Octubre de 2019 de http://201.116.60.25/publicaciones/EAM_2018.pdf

CNA, Comisión Nacional del Agua. (2018b). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero del Valle de Tulancingo (1317), Estado de Hidalgo. Publicado en el Diario Oficial de la Federación en Enero de 2018. Recuperado el 15 de Noviembre de 2019. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103066/DR_1317.pdf

Chadha D.K. (1999). A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeol. J.*, 7, 431-439.

del Villar K.E. (2014). Agua, Estudio Hidrológico: Problemática y soluciones en la Cuenca de la región de Tulancingo (Tomo 1). Confederación de Organismos Agropecuarios del Estado de Hidalgo-Universidad Politécnica de Tulancingo, p. 17-25

DOF, Diario Oficial de la Federación. (1996). Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. México: Secretaría de Salud. Consultado el 7 de Octubre de 2019. http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html

Drever J.I. (1997). The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments. 3rd Ed. Prentice Hall, p. 1-13; 24-26.

Gibbs R.J. (1970). Mechanism controlling world water chemistry. *Science*, 170 (3962), 1088-1090.

Griffoen J. (2004). Groundwater quality. In V.S. Kovalevsky, G.P. Kruseman, & K.R. Rushton (Eds.). Groundwater studies: an international guide for hydrogeological investigations. IHP-VI, *Series on groundwater No. 3*. Paris: UNESCO, p.43-66.

Jasmin I., Mallikarjuna P. (2014). Physicochemical quality evaluation of groundwater and development of drinking water quality index for Araniar River Basin, Tamil Nadu, India. *Environ. Monit. Assess.*, 186, 935-948.

Krishna K.S., Logeshkumaran A., Magesh N.S., Godson P.S., Chandrasekar N. (2015). Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part Chennai City, Tamil Nadu, India. *Appl. Water Sci.,* 5, 335-343.

Langmuir D. (1997). Aqueous Environmental Geochemistry. 1st Ed. Prentice-Hall, p. 231-247.

Lesser I.J.M., Arellano I.S., González P.D., Lesser C.L.E. (2006). Balance y modelo del acuífero del Valle de Tulancingo. Resumen ejecutivo. Recuperado 20/06/2019 de: http://www.lesser.com.mx/files/07.1-Tulancingo_ Lesser.pdf

Li P., Wu J., Qian H. (2014). Hydrogeochemistry and quality assessment of shallow groundwater in the southern part of the Yellow River alluvian plain (Zhongwei Section), Northwest China. *Earth. Sci. Res. J.* 18 (1), 27-38.

Mifflin M.D. (1968). Delineation of groundwater flow systems in Nevada: University of Nevada-Reno, Desert Research Institute, Technical Report Series H-W, Hydrology and Water Resources Publication 4. Nevada: Desert Research Institute, University of Nevada-Reno.

ONU. Organización de las Naciones Unidas (2015). Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible. Organización de las Naciones Unidas. Consultado: 23/11/2019,https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2018/06/la-agenda-de-desarrollo-sostenible-necesita-un-impulso-urgente-para-alcanzar-sus-objetivos/

Ortega G.F., Mitre S.L.M., Roldán Q. J., Aranda G.J.J., Morán Z.D., Alaniz A.S.A., Nieto S. (1992). Texto explicativo de la quinta edición de la carta geológica de la República Mexicana escala 1:2'000,000. UNAM, Instituto de Geología, SEMIP y COREMI, p. 42

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999). User´s guide to PHREEQC (ver. 2): A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water Resources Investigation Report, 99, 4259.

Rodier J., Legube B., Merlet N. (1998). Análisis del agua. Omega S.A., p. 180

Sadzawka R. A. (2006). Métodos de análisis de aguas para riego. Serie Actas INIA No. 37. Instituto de Investigaciones Agropecuarias.

Singh S., Hussian A. (2016). Water quality index development for groundwater quality assessment of Greater Noida sub-basin, Uttar Pradesh, India. *Cogent Engineering*, 3 (1177155), 1-17.

van Wirdum G. (1980). Description of water-quality changes in a hydrological cycle for the purpose of nature conservation. In J.C. Hooghart (Ed.). Water quality in groundwater-flow systems. The Hague, The Netherlands: Commission for Hydrological Research TNO. Reports and notes 5, p. 118-143

Weiner E.R. (2013). Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide. 3rd Ed. CRS Press, p. 74-94.

WHO, World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4th Ed. WHO Press, p. 307-442.

Yta M.J., Galván C.R., Esparza C. (1999). Carta Metalogénica–Geológica–Estructural del Estado de Hidalgo. Consejo de Recursos Minerales, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Aguas superficiales para consumo humano tratadas con luz ultravioleta

Flores Valverde Erasmo*, López Hernández Gabriela, Pérez Alva Adán Oswaldo, Valladares Rodríguez María Rita

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química. Av. San Pablo número 180, Col. Reynosa, Del. Azcapotzalco. Ciudad de México, C.P. 02200, México.

Autor para correspondencia: efv@azc.uam.mx

Recibido:
08/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Potable,
ultravioleta,
microorganismos

Keywords:
Potable,
ultraviolet,
microorganisms

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo la habilitación de agua potable para una comunidad en el estado de México. La materia prima del proyecto corresponde a las aguas superficiales del río el "Puendo", éstas se han caracterizado desde el punto de vista fisicoquímico y microbiológico, conforme a los resultados se ha determinado la factibilidad de obtener agua potable mediante la aplicación de luz ultravioleta a dichas aguas. La metodología se desarrolló utilizando un equipo de haz colimado a una longitud de onda de 254 nm, se determinaron los tiempos de exposición a irradiación en el agua para obtener la curva de luz UV aplicada y respuesta de los microorganismos. Al tratarse de un agua con un bajo contenido de coliformes fecales, se trabajó en un intervalo de dosis de luz UV de 0-1 mJ/cm, obteniéndose el resultado de no detectable para coliformes fecales en volúmenes menores del conjunto de pruebas, con lo cual se cumple con la normatividad vigente en materia de agua potable.

ABSTRACT

The objective of this research is to provide drinking water to a community in the state of Mexico. The raw material of the project corresponds to the surface waters of the "PUENDO" river, These have been characterized from the physicochemical and microbiological point of view. According to the results, the feasibility of obtaining drinking water has been determined by applying ultraviolet light to said waters. The methodology was developed using a collimater beam equipment at a wavelength of 254 nm. The exposure and irradiation times in the water were determined to obtain the applied UV light curve and the response of the microorganisms. This water have a low content of fecal coliforms, we worked in a UV light dose range of 0-1 mJ / cm, obtaining the result of not detectable for fecal coliforms in smaller volumes of the test set, which complies with current regulations of drinking water.

Introducción

El agua limpia y potable es absolutamente esencial para la salud pública, debemos por tanto disponer de métodos para conseguir agua de calidad potable, así como protocolos para valorar la efectividad de los métodos ya sean: físicos, químicos o biológicos empleados para tratar el agua. Desafortunadamente la calidad del agua puede fácilmente alterarse, y esto produce la transmisión de enfermedades infecciosas graves que pueden provocar la muerte.

El agua es fuente de enfermedades infecciosas importantes, por tanto, la potabilización del agua es la medida de salud pública más importante. Los métodos empleados para tratar el agua y conseguir que sea apta para consumo humano incluyen una variedad de tratamientos microbiológicos para eliminar contaminantes junto con tratamientos físicos y químicos de potabilización.

Mientras que la presencia de algunos microorganismos no patógenos en el agua puede ser tolerable, la presencia de organismos indicadores específicos puede alertar que el agua está contaminada con patógenos. Estos organismos indicadores están generalmente asociados con el tracto intestinal; su presencia indica contaminación fecal. Los microorganismos más ampliamente empleados son los coliformes. Estos se usan como indicadores de contaminación en el agua porque se encuentran en gran número en tracto intestinal de humanos y animales (Madigan, 2004).

El presente trabajo se refiere al posible uso de agua potable, procedente de aguas superficiales de río, mediante su tratamiento por medio de la aplicación de luz ultravioleta, asumiendo que las aguas de río no pueden ser usadas como agua potable mientras no se compruebe la ausencia de microorganismos patógenos y constituyentes químicos que registren valores por encima de los límites máximos permitidos en la norma. La necesidad de dotar de agua potable a una población en crecimiento constante obliga, en este caso a la academia, a hacer propuestas viables en este rubro y que ayuden a resolver el problema de la escasez de agua potable; toda vez que el consumo creciente ha llevado a sufrir escasez en la sociedad y sobre todo en los sectores de la población más vulnerables, siendo una de las causas, que al agua potable que se le ha dado un uso, es desechada, siendo invariablemente vertida sin ningún tratamiento a los cuerpos de agua nacionales (ríos, lagos, etc.), contaminándolos irreversiblemente y ocasionando daños en el ambiente, alterando ecosistemas y a su vez un desabasto de este líquido vital (OMS, 2015).

A manera de ejemplo, en el año 2015 México tenía una población de 119, 938, 473 habitantes (INEGI, 2015), cifra que ha aumentado año con año. Anualmente 1,489 000 metros cúbicos de agua de lluvia, de esta agua, se estima que el 71.6% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22.2% escurre por los ríos y arroyos, y el 6.2% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. Generalmente las comunidades se abastecen de agua de ríos y manantiales, así el río el Puendo es una opción para el abastecimiento de agua. Éste se encuentra ubicado en el pueblo de San juan Yautepec, municipio de Huixquilucan, estado de México, se localiza en las coordenadas del sistema de posicionamiento global (GPS): longitud en decimales (DEC): -99.339157 y latitud (DEC) 19.343360 a una altura media de 2800 metros sobre el nivel del mar (Nuestro México.com, 2017). El río el Puendo es un río de aguas perenes con un caudal promedio anual de de 15 m^3 / hora inicia su formación por manantiales que nacen desde el paraje denominado el Toshte , un kilómetro aguas abajo manantiales las truchas y otro kilómetro aguas abajo manantiales el Puendo, hasta esta altura las aguas se conservan poco contaminadas, porque este pequeño río a partir de esta ubicación, empieza a servir de receptáculo de aguas residuales de algunos barrios del pueblo de San Juan Yautepec y a unos tres kilómetros aproximadamente aguas abajo se une al río San Martín, el cual tiene su nacimiento en el parque recreativo la Marquesa, estas aguas contaminadas terminan kilómetros abajo formando parte del río Chico los Remedios dentro de la jurisdicción del municipio de Naucalpan de Juárez, estado de México (IPOMEX, 2008).

Vecinos de la calle Lomas del Puendo se organizaron, contando con el apoyo técnico de investigadores de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, para tomar un volumen menor al 1% del caudal del río para su abastecimiento y consumo, una vez potabilizada el agua. De esta propuesta surge un proyecto que se divide en cuatro etapas a saber: *primera*: determinación de la calidad del agua con la finalidad de conocer la magnitud del problema a resolver y plantear una propuesta para su potabilización; *segunda*: estudios topográficos con la finalidad de conocer el equipo y materiales requeridos para subir y distribuir el agua. El recorrido del agua del cárcamo (a la orilla del rio) al tanque de almacenamiento es de 580 m y la altura a vencer es de 50 m; *tercera etapa*: diseño y construcción de un cárcamo a la orilla del río para contar con suficiente agua para ser bombeada; *cuarta*: construcción de un tanque de almacenamiento y distribución, en la parte más alta de la calle Lomas del Puendo y de ahí distribuir el agua por gravedad. Para la realización del proyecto, la comunidad cubre los costos económicos, y para abatir los costos ejecutan la mano de obra mediante el procedimiento de "faenas". El presente trabajo corresponde a la *primera etapa*, que es la determinación

de la calidad del agua conforme a la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 2000) y planteamiento de una propuesta para su potabilización a nivel biológico, mediante la utilización de luz ultravioleta, planteándose como *objetivo general*: evaluar la eficiencia de la desinfección del agua del río Puendo, mediante su radiación con luz UV, usando los microorganismos coliformes totales y coliformes fecales como indicadores del cumplimiento de los estándares de calidad para agentes biológicos que se establece en la Norma Oficial Mexicana modificada NOM-127-SSA1-1994.

Varias formas de radiación son altamente mutagénicas, la radiación puede dividirse en dos categorías principales, ionizantes, aquellas cuyas longitudes de onda son menores a 400 nm y no ionizantes las mayores a 400 nm de longitud de onda, éstas se muestran mediante el espectro en la Figura 1 (Madigan, 2004) y en la Figura 2, se muestran las cuatro subregiones en que se divide la luz UV (Ponce, 2005).

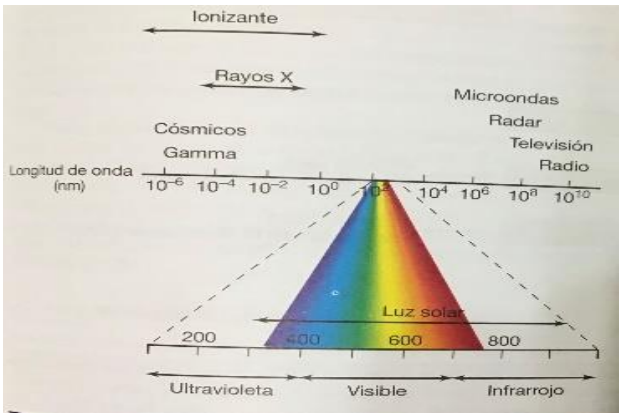


Figura 1. Espectro electromagnético.

UV-Vacío	UV-C	UV-B	UV-A
100-200 nm	200-280 nm	280-315 nm	315-400 nm
Reacción con O_2 y O_3	Máxima absorción del ADN	Síntesis vitamina D	Fluorescencia sustancias
Sin efectos biológicos	Acción germicida	Eritema cutáneo	Pigmentación de la piel

Figura 2. Subregiones en que se divide la luz ultravioleta.

Aunque ambos tipos de radiación se usan en genética microbiana, las radiaciones ionizantes son las que se usaron en el presente trabajo. Las bases púricas y pirimídicas de los ácidos nucleicos DNA y RNA absorben intensamente luz UV en un rango germicida entre 240 y 280 nm y se obtiene la máxima eficiencia desinfectante cerca de los 260 nm. Está bien establecido que la muerte de las células por radiación UV se debe principalmente a su acción sobre el DNA, uno de los efectos bien establecido es la inducción de dímeros de pirimidina en el DNA, un estado en el que dos bases pirimídicas adyacentes (citosina o timina) se unen covalentemente, de manera que se incrementa en gran medida la probabilidad de que, durante la replicación del DNA, la enzima DNA polimerasa inserte un nucleótido en posición incorrecta (Crittenden, 2012).

De acuerdo con el manual de guía de desinfección ultravioleta de la Enviromental Protection Agency EPA, (EPA, 2003) se ha demostrado que cuando se usa la luz ultravioleta para tratar el agua con fines de uso humano, se destruyen patógenos como *Cryptosporodium* (microorganismos resistentes a desinfectantes comunes), teniendo la ventaja de que el agua resultante estará libre de subproductos de desinfección (SPDs) al tratarse de un proceso físico en el que no intervienen sustancias químicas. En el manual de la EPA se establecen los requisitos reglamentarios, como son el diseño y la importancia operacional e incluye los parámetros importantes de control del proceso de desinfección.

Estudios realizados en Venezuela demostraron que la radiación ultravioleta (UV) puede alcanzar un 99.95 % de desinfección, tomando en cuenta algunas características del agua como son: turbiedad y sólidos suspendidos (SST) que son parámetros importantes para que la luz UV penetre en todos los puntos del sistema aplicando valores adecuados como, tiempo de residencia, potencia de la lámpara, intensidad de la lámpara, área de exposición, dosis óptima de radiación UV y el diseño del equipo de desinfección, el cual debe ser un equipo de luz colimada con una lámpara de baja presión, a una longitud de onda de 254 nm (Gutiérrez, 2012).

Conforme a las investigaciones de Calderón (2014) se encuentra que el caudal y el tiempo de exposición están relacionados entre sí y son directamente proporcionales a la eliminación de microorganismos y la eficiencia del proceso de desinfección.

En el agua y en el medio ambiente están presentes microorganismos que la gran mayoría no presentan un riesgo a los seres humanos y a los seres vivos, inclusive convivimos con ellos y son parte de los procesos de la vida. Sin embargo, algunos de ellos, y son pocos, presentan un riesgo a la salud, pudiendo causar incluso la muerte (CONAGUA, 2016).

El mecanismo de desinfección por luz ultravioleta difiere de los desinfectantes químicos, éstos inactivan a los microorganismos destruyendo ó dañando su estructura celular, interfiriendo con el metabolismo, su biosíntesis y crecimiento. La luz ultravioleta inactiva a los microorganismos dañando sus ácidos nucleicos, previniendo que el microrganismo no se replique, así, si el microorganismo no puede replicarse no puede infectar al huésped (EPA, 2003). La desinfección por luz UV es un proceso físico en el cual se transfiere energía electromagnética a la célula de los microorganismos, en

la Figura 3, se ilustra como los fotones penetran la membrana celular y son absorbidos por el material genético de la célula, ADN o ARN, inhibiendo así futuras transcripciones del código genético de la célula (Crittenden, 2012), debido a que no pueden multiplicarse, por lo que no pueden causar enfermedades, aunque todavía están metabólicamente vivas. El grado de inactivación de los microorganismos está determinado por la dosis de UV aplicada (Gutiérrez, 2012). La dosis UV se define como la intensidad de luz UV en un tiempo de exposición determinado y el efecto germicida dependerá de la dosis aplicada.

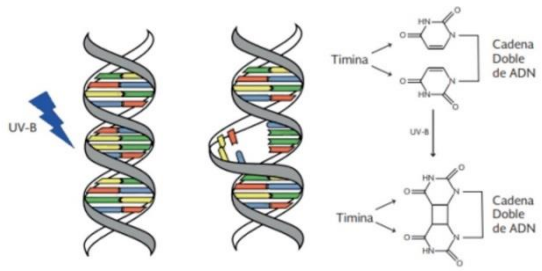


Figura 3. Acción de la luz UV en la formación de dímeros.

Es importante mencionar, que algunos microorganismos (particularmente bacterias) tienen mecanismos de reactivación que pueden reparar las lesiones del dímero de timina en la cadena de ADN causado por la aplicación de luz UV. Algunos virus pueden reactivarse usando las enzimas de reactivación del huésped (Bolton et al., 2008).

Metodología

El proyecto se desarrolló mediante dos etapas que se detallan a continuación.

Etapa 1. En el año 2018 se realizaron muestreos y análisis en tres épocas del año, esto es: marzo, agosto y noviembre, en la Tabla 1. Se muestran los resultados promedio de los tres estudios que se llevaron a cabo, puede observarse que los resultados, de los parámetros fisicoquímicos ninguno queda fuera de norma y los valores registrados están siempre muy por debajo de los límites máximos permisibles, en el caso de los metales solamente el hierro sobrepasa ligeramente el límite permitido, mientras que los parámetros microbiológicos invariablemente quedan fuera de norma. Los tres muestreos y análisis efectuados en el año 2018 se llevaron a cabo siguiendo los protocolos de las normas siguientes. Muestreo del agua en el río el Puendo a la altura de los manantiales el Puendo. Conforme a la NOM-230-SSA1-2002. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo. En campo se determinaron los parámetros: pH, temperatura y sólidos disueltos totales SDT totales. Las muestras se conservaron en hielo y se transportaron al laboratorio para el análisis fisicoquímico y microbiológico, conforme a la MODIFICACIÓN a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (2000). Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. La determinación de coliformes totales y fecales se llevó a cabo conforme a la norma NMX- AA-042- SCFI-2015. Análisis de agua – enumeración de organismos coliformes totales, coliformes fecales (termotolerantes) y *Escherichia coli* – Método del número más probable en tubos múltiples.

Etapa 2. Esta etapa se llevó a cabo en el año 2019, tomando en cuenta la calidad del agua encontrada en el año anterior, resultados que constituyen la Tabla 1. Donde se puede observar que los parámetros fuera de norma son los que corresponden a coliformes totales y coliformes fecales. Tomando en consideración los resultados de la Tabla 1, se hace la propuesta para realizar el proyecto donde las aguas del río el Puendo se sometan a un proceso de desinfección mediante radiación con luz UV. Para esta prueba se usó el equipo de luz colimada de la planta de tratamiento de aguas residuales de la UAM-A y se siguió el procedimiento descrito por, González, A. (2007). La sensibilidad de los microorganismos es determinada usando una prueba de haz colimado, donde una suspensión de muestra de los microorganismos es expuesta a la luz UV usualmente en una caja Petri abierta y esterilizada en un aparato de haz colimado donde la muestra es expuesta a rayos UV (Bolton y Cotton, 2008). El procedimiento más común para determinar la dosis UV requerida para la inactivación de los microorganismos implica el uso de un haz colimado y un pequeño reactor al que se le aplica una dosis UV conocida (EPA, 2003). En la Figura 4, se muestra un aparato de haz colimado. Con el uso de una lámpara monocromática de baja presión y baja intensidad el aparato de haz colimado permite la caracterización de la intensidad UV aplicada. Para la prueba de irradiación el equipo de haz colimado, cuenta con una lámpara de baja presión, a una longitud de onda de 254nm, colocada horizontalmente, la cual ha sido operada por un período de al menos 100 horas para garantizar la estabilidad de la radiación emitida por la lámpara, el equipo se colocó en una superficie plana y sin movimiento para evitar lecturas erróneas, el volumen de muestra fue de 50 mL, la dosis de "irradiación media en el agua" fue de 0.5 mJ/cm y un tiempo de exposición de 20 segundos (González, 2007).

Tabla 1. Resultados promedio de la calidad del agua obtenidos en tres muestreos efectuados en los meses de marzo, agosto y noviembre de 2018, conforme a la modificación de la NOM-127-SSA1-1994.

Parámetro	Norma o método	Valor (promedio)	Límite Máximo Permitido
pH (unidades de pH)	NMX-AA-008-SCFI -2016	6.81	6.5 – 8.5
Color (Unidades PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	7	20
Olor y sabor	NMX-AA-083-SCFI-1982	Agradable	Agradable
Turbiedad (UTN)	NMX-AA-038-SCFI-2001	1	5
Arsénico (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	<0,02	0.05
Cadmio (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	<0.0008	0.005
Cianuro (mg/L)	NMX-AA-058-SCFI-2001	<0.005	0.07
Cloro residual libre (mg/L)	NMX-AA-108-SCFI-2001	N. D	0.2-1.5
Cloruros (mg/L)	NMX-AA-073-SCFI-2001	4.5	250
Cobre (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	<0.030	2
Cromo Total (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	<0.007	0.05
Dureza Total (mg/L)	NMX-AA-072-SCFI-2001	7	500
Fenoles (mg/L)	NMX-AA-050-SCFI-2001	<0.0004	0.001
Fierro (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	0.32	0.30
Fluoruros (mg/L)	NMX-AA-077-SCFI-2001	0.18	1.50
Manganeso (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	0.02	0.15
Nitrógeno de nitratos (mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	1	10
Nitrógeno de nitritos (mg/L)	NMX-AA-099-SCFI-2006	<0.025	1.0
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	NMX-AA-026-SCFI-2010	<0.01	0.50
Plomo (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	<0.003	0.01
Sodio (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2016	3	200
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2015	160	1000
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2015	7	No se indica*
Sulfatos (mg/L)	NMX-AA-074-SCFI-2014	2.2	400
Sustancias Activas al Azul de Metileno (mg/L)	NMX-AA-039-SCFI-2001	0.05	0.50
Zinc (mg/L)	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.2	5.00
Coliformes totales (NMP/100 mL)	NMX-AA-102-SCFI-2006	10	N.D.
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	NMX-AA-102-SCFI-2006	4	N.D.

N.D. No detectable
*Parámetro no contemplado en la norma

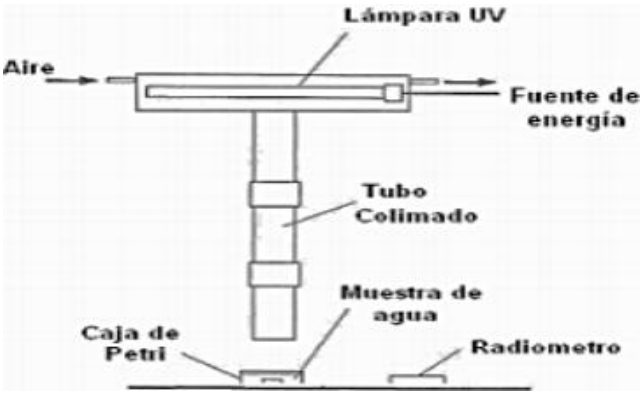


Figura 4. Aparato de haz colimado.

En esta etapa entre los meses de marzo a agosto de 2019, se tomaron muestras, siguiendo los lineamientos descritos en las normas mencionadas en la etapa 1. Los parámetros que se seleccionaron para evaluar el proceso son: coliformes totales y coliformes fecales, debido a que son los parámetros que invariablemente se encontraron fuera de norma en los análisis de calidad del agua que se efectuaron en el año 2018 y por tal razón son los que interesa cumplan con la norma para que el agua mejore de calidad y cumpla con la normatividad vigente. La determinación de estos parámetros se llevó a cabo por triplicado antes y después de someter la muestra al proceso de radiación con luz UV. los resultados se pueden ver en las tablas 2 a la 15 de los resultados.

Resultados y discusión

Tabla 2. Fecha del análisis, 13 de marzo de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M. P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	8	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	4	Ausencia

Tabla 3. Fecha del análisis, 13 de marzo de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M. P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 4. Fecha del análisis, 23 de abril de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	10	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	3	Ausencia

Tabla 5. Fecha del análisis, 23 de abril de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 6. Fecha del análisis, 20 de mayo de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	12	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	2	Ausencia

Tabla 7. Fecha del análisis, 20 de mayo de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 8. Fecha del análisis, 12 de junio de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C.Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	10	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	4	Ausencia

Tabla 9. Fecha del análisis, 12 de junio de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 10. Fecha del análisis, 10 de julio de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	14	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	4	Ausencia

Tabla 11. Fecha del análisis, 10 de julio de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 12. Fecha del análisis, 20 de agosto de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	14	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	6	Ausencia

Tabla 13. Fecha del análisis, 20 de agosto de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Tabla 14. Fecha de análisis, 26 de septiembre de 2019. Antes de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	16	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	6	Ausencia

Tabla 15. Fecha del análisis, 26 de septiembre de 2019. Después de la radiación.

Parámetro	Norma/Método	Resultado	L.M.P
C. Totales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia
C. Fecales NMP/100mL	NMX-AA-042-2015	Ausencia	Ausencia

Conforme a los resultados se observa que la contaminación por coliformes totales y fecales de las aguas estudiadas en los primeros cuatro meses (de marzo a junio) que corresponden a los meses de estiaje se registran valores similares con poca variación estos valores presentan similitud con los reportados en la Tabla 1. Los cuales fueron obtenidos en el año 2018, se puede decir que los resultados tienen ese comportamiento porque en los meses mencionados las aguas brotan y corren con bastante quietud y no son alteradas en su composición, por ejemplo, con aguas de lluvia, tierra, hojas que generalmente son arrastradas por la lluvia. Puede observarse que en los meses de julio a septiembre los valores de los organismos estudiados aumentan ligeramente, en este caso hay que considerar que ya son meses lluviosos y que las aguas de los manantiales y ríos son fácilmente alterados en su composición debido a que reciben contaminación por lo que implica el fenómeno de la lluvia.

En cuanto a los resultados de la población microbiológica de coliformes totales y fecales de las aguas sometidas a desinfección con luz UV de longitud de onda de 254 nm, se encuentra que las muestras irradiadas en todos los casos el resultado de los microorganismos mencionados es ausente ó no detectable, por lo que las aguas estudiadas cumplen con la normatividad vigente para uso y consumo humano. Conforme a dichos resultados se puede decir que la metodología aplicada es una opción adecuada para la desinfección de las aguas superficiales del río el Puendo.

Conclusiones

Es importante aclarar que ésta investigación debe considerarse como un proceso eficiente en la desinfección de aguas superficiales para emplearse para uso y consumo humano, sin embargo, hay que tomar en cuenta que las muestras irradiadas se realizaron con volúmenes de 50 ml y para que el agua ya potabilizada pueda ser suficiente para una población, aunque ésta sea pequeña, habrá que realizar más experimentación y adaptar una metodología que satisfaga las necesidades de agua potable de la población. De todas formas, los resultados obtenidos en el presente trabajo son una guía para futuras investigaciones (Beltrán, 2017).

Referencias

Beltrán Z. N. (2006). *Aplicación de luz ultravioleta para la desinfección de efluentes secundarios con alto contenido de patógenos.* Tesis pregrado, Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ingeniería, México.

Bolton J.R., Cotton C.A. (2008). The ultraviolet disinfection handbook. Unites States of America: American water works association. First edition.

Calderón L.G. (2014). Diseño y construcción del prototipo en línea de un sistema de tratamiento de aguas residuales a base de luz ultravioleta. Tesis. Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador. Recuperado el 2017 de febrero de 2018, de https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/7256/1/UPS-CT004152.pdf

CONAGUA (2016). Capítulo 5. Luz ultravioleta. En Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Desinfección para sistemas de agua potable y saneamiento (pág. 181). Ciudad de México

Crittenden J.C. (2012). MWH´s Water Treatment Beginning and Desing. New Jersey: WILEY.

EPA (2003). Unites States Environmental Protection Agency. Ultaviolet disinfection guidance manual. Cap 2. Overview of UV disinfection. Recuperado el 19 de Junio de 2019, de https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/901T0000.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000+Thru+2005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=

González A.A. (2007). Evaluación del proceso combinado Ácido Perácetico-Luz Ultravioleta para desinfección de agua residual tratada para utilizarse en riego de áreas verdes. (Tesis de pregrado, Maestria), Universidad Autónoma Metropolitana.

Gutiérrez E.S. (2012). Diseño de un equipo de desinfección por luz ultravioleta para el tratamiento de aguas residuales con fines de reutilización. TECNOCIENTÍFICA URU (2), 9.

IPOMEX. (2008). Información Pública de Oficio Mexiquense. Recuperado el 20 de Febrero de 2018, de http://www.ipomex.org.mx/ipo/archivos/downloadAttach/104477.web;jsessionid=B72AA911320521F709B032C6F0474F79

Madigan T.M. (2004). Biología de los microorganismos. p-926-942. Pearson Educación, S. A. Madrid.

OMS (2015). Organización Mundial de la Salud. Recuperado el 14 de Enero de 2019, de https://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp-2015-key-facts/es/

Ponce O. E. (2005). Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada. Tesis de pregrado, licenciatura, Universidad de las Américas Puebla., Escuela de ingeniería, Cholula, Puebla.

SEMARNAT (2012). Capítulo 6 Agua. Sección disponibilidad del agua. México, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales

Rittmann B.E. (2001). Biotecnología del Medio Ambiente Principios y Aplicaciones. p-539-632. Mc Graw Hill, Madrid.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Remoción de Cu (II) en efluentes acuosos utilizando hidrotalcita Mg/Fe

Leyva Cruz Edgar Oswaldo[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1], Valladares Rodríguez María Rita[1], Flores Valverde Erasmo[1], López Medina Ricardo[2], 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]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
10/diciembre/2020

Palabras clave:
Remoción,
cobre,
hidrotalcita

Keywords:
Removal,
copper,
hydrotalcite

RESUMEN

Debido al incremento de la contaminación en efluentes acuosos generado por algunos iones metálicos como son: Cu(II), Hg(II) y Cd(II), que en general provienen de actividades humanas e industriales, es necesario buscar metodologías para la remoción de estos contaminantes, ya que existe evidencia que muestra que la contaminación originada por el Cu(II), alcanza concentraciones de hasta 13.8 mg/l y es sabido que en la NOM-127-SSA1-1994 se establece que la concentración límite permisible en el agua potable no debe superar el 2 mg/l para cobre. En el presente trabajo se utilizó de manera exitosa un compuesto tipo hidrotalcita Mg/Fe sintetizado por la técnica de precipitación, en la remoción de iones de Cu(II) de soluciones acuosas partiendo de concentraciones de entre 15 y 30 ppm, logrando la remoción del 90% de dichos iones.

ABSTRACT

Due to the increase in pollution in aqueous effluents generated by some metal ions such as: Cu (II), Hg (II) and Cd (II), which generally come from human and industrial activities, it is necessary to seek methodologies for the removal of these pollutants, since there is evidence that shows that pollution caused by Cu (II), reaches concentrations of up to 13.8 mg / l and it is known that in the NOM-127-SSA1-1994 it is established that the permissible limit concentration in water drinking should not exceed 2 mg / l for copper. In the present work, a Mg / Fe hydrotalcite compound synthesized by the precipitation technique was successfully used in the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions starting at concentrations between 15 and 30 ppm, achieving the removal of the 90% of these ions.

Introducción

Con el rápido desarrollo de la industria moderna y el aumento de ciertas actividades humanas, el ambiente, los ecosistemas y la salud humana están seriamente amenazados por múltiples contaminantes como son: compuestos orgánicos, metales pesados, oxianiones, radionúclidos, etc.

Considerando que de manera histórica el ser humano ha usado los metales para la fabricación de la gran mayoría de sus estructuras, equipos y la generación de sustancias químicas, el incremento en la generación de residuos metálicos en diferentes formas, tales como metales en su estado elemental o especies en solución como iones, ha sido un tema de gran importancia entre los científicos desde hace varios años, ya que trae como consecuencia contaminación en ecosistemas como el agua y el suelo. Muchas especies metálicas son liberadas al ambiente y al no ser biodegradables, pueden ser acumuladas por animales y plantas comestibles, y de esta manera entrar en los seres humanos a través de la cadena alimenticia.

En el presente trabajo se estudió la remoción de la especie Cu (II) de agua con concentraciones variadas, pues se ha documentado la contaminación originada por el Cu (II), mediante la detección de concentraciones de este ion en el agua desde 3.9 mg/L (Méndez & Armienta, 2012) hasta 13.8 mg/L (Rivera & Corral, 2014), cuando la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece 1.5 mg/L como la concentración máxima aceptable de este metal en el agua potable debido a su toxicidad. Mientras que en México la NOM-127-SSA1-1994, establece concentraciones de 2 mg/L como límite máximo, por otro lado, la EPA (Agencia de Protección Ambiental, U.S) establece un valor de 1.3 mg/L máximo para agua de consumo humano.

El cobre es un metal de gran interés en la calidad de agua de consumo humano porque tiene un doble carácter, pues es un metal esencial para el ser humano y puede, tanto por deficiencia como por exceso, producir efectos perjudiciales en la salud. El carácter esencial del cobre deriva de su incorporación a un gran número de proteínas con fines catalíticos y estructurales. Su toxicidad bioquímica, cuando supera el control homeostático, deriva de sus efectos en la estructura y función de variadas biomoléculas. Los principales efectos graves del cobre en el cuerpo humano son la hipertensión arterial, frecuencia respiratoria alta, la insuficiencia hepática, renal y convulsiones(Awual, 2017).

Ante la problemática causada por la ingesta de iones metálicos como el Cu (II), se han implementado diferentes metodologías de remoción de esta clase de contaminantes, uno de los principales métodos actuales es la adsorción mediante materiales con capacidad de adsorción de especies químicas.

Las arcillas son consideradas como buenos candidatos a remover contaminantes de origen orgánico o inorgánico por su versatilidad, bajo costo, fácil disponibilidad, y por contar con varios mecanismos de adsorción y al mismo tiempo porque resulta fácil su regeneración después de ser usadas. Un ejemplo de estos materiales son los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como hidrotalcitas (HT), o arcillas aniónicas, los materiales de tipo microporoso como son las zeolitas o mesoporosos como las familias de MCM y SBA. Este tipo de materiales generalmente tienen un área superficial alta y tienen propiedades de adsorción buenas.

La hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] \bullet 4H_2O$, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares (HDL). La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente con seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales.

Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+}, se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua.

El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. En la Figura 1 se muestra una representación de la estructura laminar de la hidrotalcita.

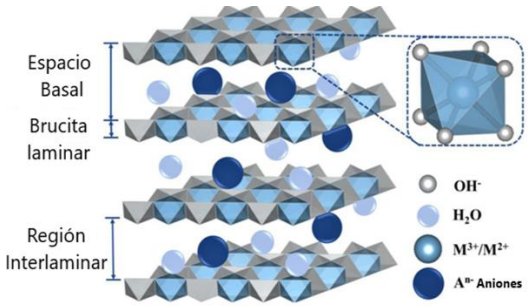


Figura 1. Estructura laminar de una hidrotalcita (Zhang et al., 2020).

Los iones Cu^{2+} y Zn^{2+}pueden sustituir hasta un 45% de los iones Mg^{2+}, y los iones Ni^{2+} pueden sustituir a todos los iones Mg. Los iones de Al^{3+} pueden ser sustituidos por otros iones trivalentes tales como Fe^{3+}, Cr^{3+} y V^{3+}.

Las hidrotalcitas se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción de organismos, como bacterias (E. *coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas (Jin et al., 2007); aniones, específicamente fluoruros y yoduros; así mismo los materiales tipo hidrotalcita han sido empleados en la remoción de iones metálicos o metaloides presentes en medio acuoso, Cu (II) (Puzyrnaya et al., 2020), As(III) y As(V) (Hernandez et al., 2017), Cr (VI) (Yue et al.,2016).

Metodología

Síntesis de hidrotalcita Mg/Fe

Se preparó una solución de 0.13 moles $Mg(NO_3)_2 \bullet 9H_2O$ (Aldrich, 98%) y 0.04 moles de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, 98%) en 50 ml de agua destilada, esta solución se agregó gota a gota bajo agitación vigorosa a una solución que contenía 0.09 moles de Na_2CO_3 (Mallinckrodt, R.A.) y 0.28 moles de NaOH (Mayer, 97%) en 50 ml de agua destilada, dentro de un recipiente de teflón.

Durante el proceso de coprecipitación, se mantuvo un pH constante de 10 mediante la adición de una solución 3 M de NaOH. La suspensión se mantuvo durante 24 h a 75°C para su maduración en una estufa y luego se filtró. El material obtenido se lavó con agua destilada, el sólido se secó durante 24 h a 80°C (Abdelkader et al., 2011).

Remoción de Cu (II) con hidrotalcita Mg/Fe

En matraces Erlenmeyer de 50 ml se colocaron soluciones de Cu (II) de la siguiente manera: Se prepararon soluciones de Cu (II) por dilución partiendo de una solución madre de 50 ppm de sulfato de cobre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ para obtener concentraciones finales de 15, 20, 25,30 y 50 ppm de Cu (II).

Se realizaron series de experimentos para seis tiempos de contacto diferentes entre el material y las soluciones de cobre, estos tiempos fueron de: 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 150 minutos respectivamente.

El volumen de las soluciones se estableció en 50 ml y la temperatura se mantuvo en 30°C. La cantidad de hidrotalcita Mg/Fe empleada fue de 0.010 g. Los experimentos se llevaron a cabo con una agitación de 700 rpm.

Pasado el tiempo de cada experimento se filtró el sólido y la solución remanente se guardó para ser analizada por espectrofotometría de absorción atómica para conocer la concentración de Cu (II). Para esto se empleó el Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca GBC, modelo Explora (Laboratorio de Tratamiento de Aguas, edificio W, UAM-A).

Caracterización de la hidrotalcita Mg/Fe seca antes y después de su uso en remoción de Cu (II)

Difracción de rayos X

El sólido obtenido fue un material tipo hidrotalcita Mg/Fe con una relación molar 3:1 cristalina, este mineral también recibe el nombre de piroaurita con un código de referencia ICDD 00-014-0293 con fórmula $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, se observó un ligero desplazamiento a la derecha de los dos primeros picos, sin embargo, tanto la posición como la intensidad de todos los picos corresponden al mineral piroaurita con estructura octaédrica (difractograma rojo, Figura 2).

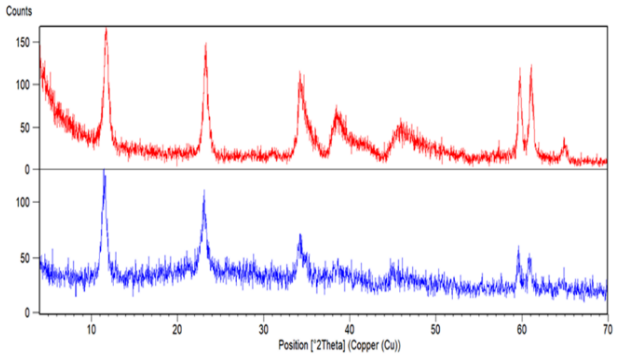


Figura 2. Difractograma de la hidrotalcita Mg/Fe y Mg/Fe recuperada con relación molar 3:1.

El difractograma del material después de la remoción del ion en solución (difractograma azul) en la imagen 2 se observa una disminución de la intensidad de los picos, así como la desaparición de los picos en 2θ de 40 y 45, sin embargo, la estructura base del material se conserva después de la remoción de Cu (II).

Microscopía electrónica de barrido y análisis químico (SEM-EDS)

El análisis de microscopía electrónica de barrido y el análisis químico se llevaron a cabo en el material antes de su uso y al finalizar los experimentos de remoción de Cu (II). En las Figuras 3 y 4 se muestra la hidrotalcita Mg/Fe antes de utilizarse en los experimentes de remoción del ion metálico, en las que se puede observar la morfología del material constituida por pequeños cristales aglomerados, así como, en ciertas zonas la estructura laminar típica de un material tipo hidrotalcita.

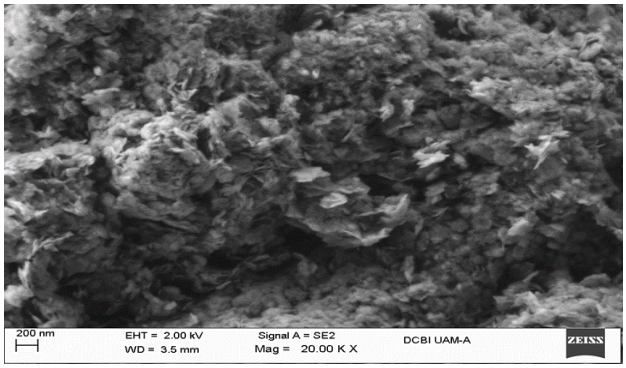


Figura 3. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Fe 20,000 aumentos.

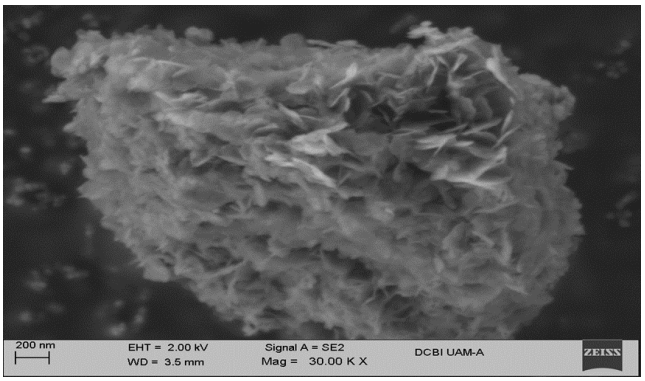


Figura 4. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Fe 30,000 aumentos.

En la tabla 1 y Figura 5, se muestra el análisis químico realizado por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, en el que se puede ver que no existe presencia de cobre antes de ser usado como adsorbente, ya que los únicos metales presentes son Mg y Fe, los cuales forman parte de la estructura del material.

Tabla 1. Análisis elemental por EDS de la hidrotalcita Mg/Fe.

Elemento	% Wt
C	9.01
O	54.02
Mg	20.05
Fe	16.93
Total	100.00

Por otro lado, en las Figuras 6 y 7 se muestra la hidrotalcita Mg/Fe recuperada de los experimentos de remoción de Cu (II), en las cuales se observa que no existe un cambio en la morfología del material comparado con el mismo antes de su uso para la remoción.

En la tabla 2 y Figura 8, se muestra el análisis químico obtenido por EDS de la hidrotalcita Mg/Fe recuperada en la cual se puede observar la presencia de cobre Cu (II) en el material.

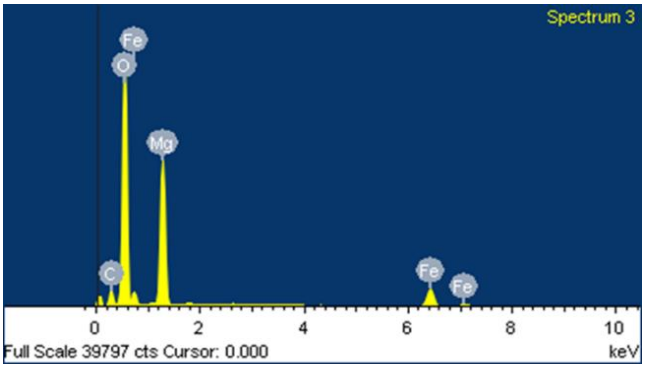


Figura 5. Espectro de emisión de la hidrotalcita Mg/Fe.

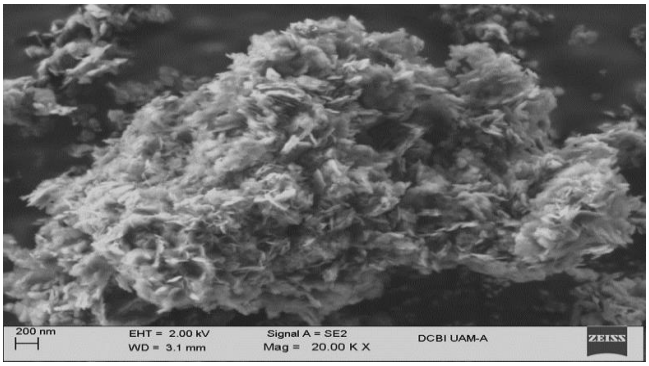


Figura 6. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Fe recuperada a 20,000 aumentos.

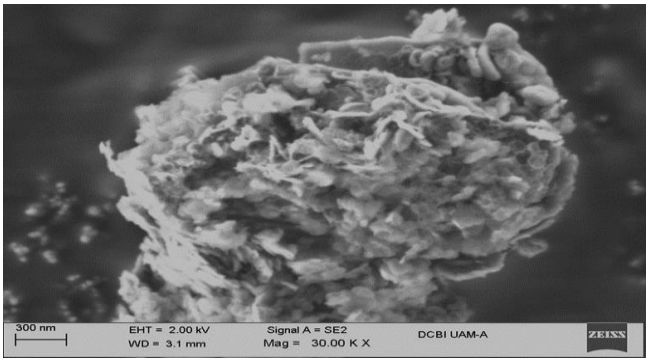


Figura 7. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Fe recuperada a 30,000 aumentos.

Tabla 2. Análisis elemental por EDS de la hidrotalcita Mg/Fe recuperada.

Elemento	% Wt
C	5.02
O	51.42
Mg	14.78
Si	1.18
S	0.34
Fe	10.14
Cu	17.14
Total	100.0

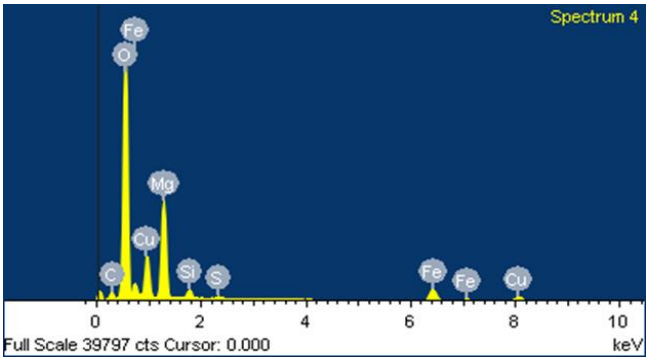


Figura 8. Espectro de emisión de la Hidrotalcita Mg/Fe recuperada.

Espectroscopía de UV-Visible

El análisis de espectroscopía de UV- visible se realizó en la hidrotalcita Mg/Fe antes y después de su uso en la remoción de Cu (II), Figura 9.

Al comparar ambos espectros se aprecia un aumento del valor de absorbancia para la hidrotalcita Mg/Fe recuperada a partir de una longitud de onda de 600 y hasta 800 nm, este rango de longitud de onda es asociado a la especie Cu (II), lo cual es evidencia que se ha adsorbido en la superficie de la hidrotalcita Mg/Fe.

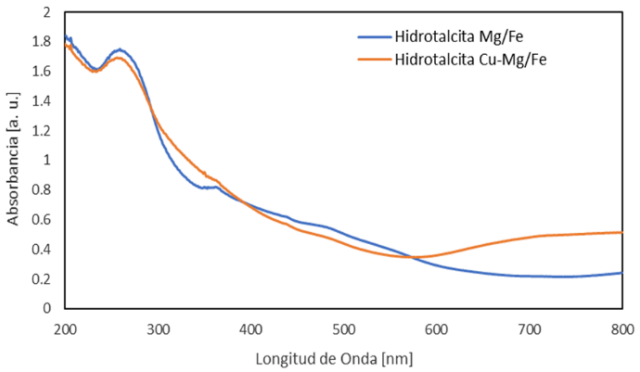


Figura 9. Análisis de UV-Vis de la hidrotalcita antes y después de la remoción de Cu (II).

Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de la hidrotalcita Mg/Fe, muestran una nueva banda en la región entre 1145 y 1115 cm^{-1}, también existe una disminución en la intensidad de la banda en 1355 cm^{-1} y la desaparición de la banda en 1482 cm^{-1}, estos cambios aparecen en el espectro de la hidrotalcita Mg/Fe recuperada (espectro rojo), lo cual se asocia a la incorporación del Cu (II) en la hidrotalcita, Figura 10.

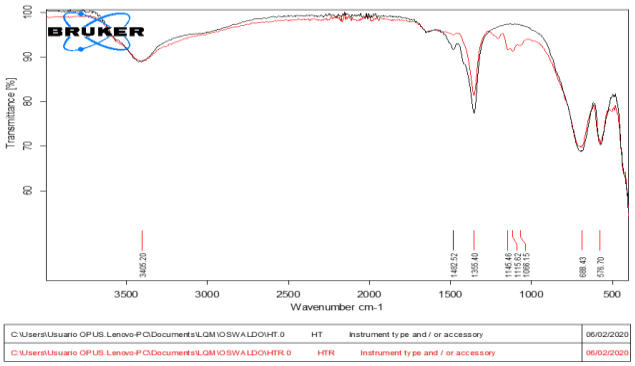


Figura 10. Espectro de infrarrojo de la hidrotalcita Mg/Fe antes (negro) y después (rojo) de la remoción de Cu (II).

Resultados y discusión

En la Figura 11, se muestra un seguimiento de remoción de Cu (II) de las concentraciones usadas.

Para las curvas presentadas, los datos de concentración fueron tratados usando los modelos cinéticos de Ho y McKay.

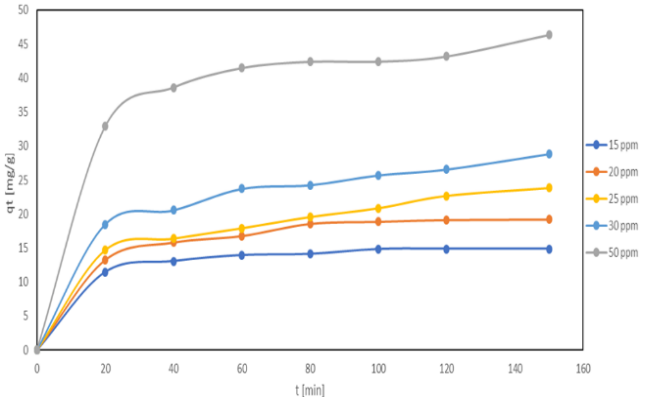


Figura 11. Curvas de valores de equilibrio de adsorción para Cu (II)en HT-Mg/Fe.

Cinética de adsorción de Cu (II) sobre hidrotalcita Mg/Fe

Para realizar el seguimiento cinético se calculó q_e, que representa la cantidad de analito adsorbido en el adsorbente [$mg\ g^{-1}$], ecuación 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \qquad \textit{Ec. 1}$$

Donde "V" es el volumen de la solución empleada en [L], "W" es el peso de adsorbente en [g] y ¨C_0¨ y ¨C_e¨ concentración inicial y de equilibrio respectivamente [mg/L].

Las ecuaciones de los modelos cinéticos empleados son descritos a continuación (Ho Y. S., 1999).

Para el modelo de pseudo primer orden se usa la ecuación 2.

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad \textbf{Ec. 2}$$

Para el pseudo segundo orden se emplea la ecuación 3.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \textbf{Ec. 3}$$

Al usar las ecuaciones 2 y 3 para establecer la cinética del proceso de adsorción de Cu (II) en la hidrotalcita Mg/Fe, se obtuvo que la cinética puede ser descrita por el modelo de pseudo segundo orden.

Por otro lado, la remoción para cada concentración utilizada fue de al menos 92% Cu (II) a 30°C, obteniendo una capacidad de remoción máxima para la hidrotalcita Mg/Fe de 46.29 mg/g.

Al comparar la concentración de Cu (II) remante en el agua al finalizar la remoción se obtuvieron valores por debajo del establecido como máximo por la NOM-127-SSA1-1994 de 2 mg/L, con la única excepción de la concentración de 50 mg/L, con la que la concentración remanente es de 3.5 mg/L.

Conclusiones

Se sintetizó el material hidrotalcita tipo Mg/Fe con relación molar 3:1, mediante el método de coprecipitación, la cual se caracterizó mediante las técnicas de difracción de rayos X, SEM-EDS, espectroscopía de UV-Visible y espectroscopía de infrarrojo, antes y después de su uso en remoción mostrando presencia del Cu (II) adsorbido, la remoción de Cu (II) se llevó a cabo de manera exitosa en muestras controladas usando concentraciones de entre 7.5 y 25 veces el valor máximo establecido en la NOM-127-SSA1-1994, pues el valor de concentración remanente del ion metálico en el agua usada se encuentran en su mayoría dentro de lo establecido por la misma norma. Finalmente se estableció una cinética de pseudo segundo orden en la adsorción de Cu (II) en la hidrotalcita Mg/Fe.

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca de estudios de maestría de EOLC, al SNI por los estímulos de GNS, RLM y DAB, a los Laboratorios de Análisis y Tratamiento de Aguas, Divisional de Microscopía y de Difracción de Rayos X de la UAM-Azcapotzalco. Al Programa Especial de Apoyo a la Investigación de la UAM.

Referencias

Abdelkader N.B., Bentouami A., Derriche Z., Bettahar N., Ménorval L.De. (2011). Synthesis and characterization of Mg – Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal, 169*(1–3), 231–238. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.019

Awual R. (2017). New type mesoporous conjugate material for selective optical copper (II) ions monitoring & removal from polluted waters. *Chemical Engineering Journal, 307,* 85–94. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.110

Hernandez E.J., Angeles D., Contreras J.L. (2017). Efecto de la relación Mg / Al y Mg / Fe en hidrotalcitas para la remoción de arsénico en agua de consumo humano.

Ho Y. S., M. G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry, 34*(6), 451–465. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090

Jin S., Fallgren P.H., Morris J.M., Chen Q., Jin S., Fallgren P.H., … Chen Q. (2007). Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Science and Technology of Advanced Materials, 8,* 67–70. https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.09.003

Méndez M., Armienta M.A. (2012). Distribución de Fe, Zn , Pb , Cu , Cd y As originada por residuos mineros y aguas residuales en un transecto del Río Taxco en Guerrero , México. *Revista de Ciencias Geológicas, 29*(2), 450–462.

Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Zub V.Y., Zuy,O.V. (2020). Removal of Cu(II), Co(II) and Cd(II) from water solutions by layered-double hydroxides with different [Mg(II)]/[Fe(III)] molar ratios. *Bulletin of Materials Science, 43*(1). https://doi.org/10.1007/s12034-019-1969-z

Rivera M.D.L., Corral N. (2014). Percepciones y realidades de la contaminación en la comunidad minera San José de Avino , Durango. *Tecnología y Ciencias Del Agua, 5*, 125–140.

Yue X., Liu W., Chen Z., Lin Z. (2016). Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg-Al-Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences, 53*(Ii), 16–26. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.015

Zhang R., Ai Y., Lu Z. (2020). Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 8*(4), 103908. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103908

Química de suelos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Fitorremediación de suelo contaminado con arsénico, cobre y plomo empleando *Echeveria elegans* y *Crassula ovata*

Guzmán Guerrero Alexis[1]*, Bautista García José Alfredo[1], Vaca Mier Mabel[1], Rojas Valencia María Neftalí[2]

[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, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: aleguzgue@gmail.com

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Fitoextracción,
factor de bioconcentración,
factor de translocación

Keywords:
Phytoextraction,
bioconcentration factor,
translocation factor

RESUMEN

Se realizó la evaluación del proceso de fitorremediación (fitoextracción) en un suelo contaminado con As, Cu y Pb, proveniente de una industria del sector metal mecánico, mediante el uso de 2 especies vegetales: Echeveria (*Echeveria elegans*) y Árbol de jade (*Crassula ovata*). El objeto de estudio fue determinar los factores de bioconcentración (FBC) de As, Cu y Pb y los factores de translocación (FT) de las especies vegetales. Las concentraciones de metales iniciales fueron: 2471.40 mg/kg de As, 3847.15 mg/kg de Cu, y 20,690.14 mg/kg de Pb, las cuales sobrepasan los límites máximos permisibles de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. La concentración de metales después de 3 meses para Echeveria fue: 1655.06 mg/kg de As, 2029.50 mg/kg de Cu, 10,410.27 mg/kg de Pb. Asimismo, para Árbol de jade fue: 2120.84 mg/kg de As, 2958.59 mg/kg de Cu, 10,811.71 mg/kg de Pb. Los FBC y FT determinados para cada especie vegetal fueron menor a 1, por lo que se consideran tolerantes.

ABSTRACT

We assessed the phytoremediation process (phytoextraction) in a soil contaminated with As, Cu and Pb, which is from an industry of the mechanical metal sector, through 2 plant species: Echeveria (*Echeveria elegans*) and Jade plant (*Crassula ovata*). We aimed to determine Bioconcentration Factors (BCF) of As, Cu and Pb and the Translocation Factors (TF) of these species. The initial metal concentrations were: 2471.40 mg/kg As, 3847.15 mg/kg Cu, and 20,690.14 mg/kg Pb, which exceed the maximum permissible limits of Mexican normativity NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. After 3 months, we found metal concentration in Echeveria, which were: 1655.06 mg/kg As, 2029.50 mg/kg Cu, 10,410.27 mg/kg Pb. Also, we found metal in the Jade plant, which were: 2120.84 mg/kg As, 2958.59 mg/kg Cu, 10,811.71 mg/kg Pb. The BCF and FT determined for each plant specie were less than 1, so they are considered tolerant.

Introducción

La contaminación del suelo por metales pesados y metaloides es un problema debido al manejo inadecuado de residuos generados por la industria y a su persistencia en el suelo por años, ya que no son biodegradables, pero pueden mantenerse de un estado de oxidación a otro (Garbisu y Alkorta, 2003; Shah y Daverey, 2020), movilizándose en el ambiente, provocando efectos toxicológicos para plantas y animales, así como problemas de salud en poblaciones aledañas a áreas contaminadas (Donati et al., 2018). Los metales pesados y metaloides como Pb, Hg, Cr, As, Se y Sb son altamente tóxicos para los humanos incluso en pequeñas cantidades y algunos son considerados como sustancias muy peligrosas (Ullah et al., 2015).

En México un suelo está contaminado si la concentración de As y Pb es mayor a 260 mg/kg y 800 mg/kg respectivamente, conforme a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (SEMARNAT, 2007). En el caso del Cu no está regulado.

La fitorremediación es una técnica de biorremediación que utiliza una gran variedad de especies de plantas (pastos, arbustos y árboles) en asociación con microorganismos para remediar el ambiente (suelo, agua y aire) a través de la degradación, acumulación y estabilización de contaminantes (metales pesados, contaminantes orgánicos, etc.), logrando ser una alternativa rentable y amigable con el ambiente (Ali et al., 2013; Gomes, 2012; Pilon-Smits, 2005; Rajkumar et al., 2012). Las especies *Echeveria elegans,* y *Crassula ovata* pertenecen a la familia Crassulaceae, poseedora de un Metabolismo Ácido de las Crasuláceas (MAC), correlacionado con diversas características morfológicas que minimizan la pérdida de agua, como vacuolas con gran capacidad de almacenamiento de agua (suculencia) (Cushman, 2001), en las cuales pueden acumular contaminantes (Pilon-Smits, 2005).

El objetivo del presente estudio fue evaluar el proceso de fitoextracción de As, Cu, y Pb de las especies *Echeveria elegans,* y *Crassula ovata.* Se evaluaron las especies mediante el factor de bioconcentración (FBC), que indica la eficiencia de una especie vegetal para acumular un metal o metaloide en sus tejidos provenientes del suelo, y el factor de translocación (FT), indica la eficiencia de la planta para transportar un metal o metaloide acumulado en la raíz a la parte aérea (Ali et al., 2013).

Metodología

Muestra de suelo y fitorremediación

El suelo se obtuvo de una industria metal mecánica, el cual estaba contaminado con metales pesados y metaloides (As, Cu y Pb). Se consiguieron plántulas de las especies vegetales (Tabla 1). Se aclimataron durante cuatro semanas en un invernadero. Las plántulas de ambas especies se trasplantaron a macetas con 500 g de suelo cada una. Se regaron una vez a la semana de acuerdo con la capacidad de campo del suelo. Se realizaron muestreos destructivos (por triplicado) cada 30 días, durante 90 días.

Tabla 1. Especies vegetales.

Especie	Familia, Género	Imagen
Echeveria elegans	Crassulaceae, *Echeveria*	
Crassula ovata	Crassulaceae, *Crassula*	

Análisis de Suelo y Plantas

Se realizó la caracterización física y química del suelo conforme a la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2002). Así mismo, se obtuvo la concentración inicial de los metales en el suelo de acuerdo con lo descrito posteriormente. Para la determinación de metales y metaloides, se secó el suelo a temperatura ambiente, mientras que las especies (raíz y parte aérea) se colocaron en una estufa a 50°C durante 3 días. Posteriormente se trituraron las especies y se tomó una muestra representativa de suelo, raíz y parte aérea para llevar a cabo su digestión ácida por microondas utilizando los métodos descritos en EPA 3051ª (U.S. EPA, 2007; NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004; SEMARNAT, 2007). Finalmente, para determinar Cu y Pb se procedió a analizar las digestiones obtenidas (suelo, raíz y parte aérea de las especies) por el método por espectrometría de absorción atómica por flama (aspiración directa), mientras que el método analítico por generación de hidruros se utilizó para determinar As.

Factores de bioconcentración y translocación

Los factores de bioconcentración y translocación se obtuvieron mediante las siguientes operaciones (Ali et al., 2013):

$$FBC = \frac{\text{Concentración en planta}}{\text{Concentración en suelo}}$$

$$FT = \frac{\text{Concentración en parte aérea}}{\text{Concentración en raíz}}$$

Análisis estadístico

Las concentraciones de As, Cu y Pb en las especies vegetales se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) y cuando fue necesario se compararon ambas plantas mediante el método de diferencia mínima significativa (LSD).

Resultados y discusión

Características del suelo

Las características del suelo se pueden apreciar en la Tabla 2, el pH 7.46 es neutro en el cual las especies vegetales pueden desarrollarse y ser modificado por la presencia de exudados de la raíz (ácidos orgánicos) y materia orgánica (Gonzaga et al., 2009; Zeng et al., 2011). La biodisponibilidad y fitodisponibilidad de metales pesados y metaloides en el suelo, dependen de factores como la fisiología de la planta, características del suelo y la interacción planta/microorganismo (Yadav et al., 2018). La concentración de Pb (20,690 mg/kg) era ocho veces mayor a la concentración del As (2,471 mg/kg), y cinco veces mayor a la concentración de Cu (3,847 mg/kg). Las concentraciones de As y Pb, sobrepasaban el límite máximo permisible establecido en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 (SEMARNAT, 2007). El Cu no está incluido en la normatividad mexicana.

Tabla 2. Caracterización y concentración inicial del suelo.

Parámetro	Resultado
pH	7.46 ± 0.02
Densidad aparente (g/ml)	1.51 ± 0.02
Densidad real (g/ml)	2.44 ± 0.07
Porosidad (%)	38.38 ± 0.87
Humedad (%)	28.36 ± 0.81
Humedad a capacidad de campo (%)	39.68 ± 5.35
Textura	Franco arcilloso arenoso
Carbono (%)	2.3 ± 0.31
Materia orgánica (%)	3.9 ± 0.53
Nitrógeno total (%)	0.19 ± 0.10
Nitrógeno inorgánico (%)	0.0039 ± 0.0005
Fósforo aprovechable (%)	0.014 ± 0.001
Cuenta microbiológica (UFC/g)	$3x10^4 \pm 5x10^3$
Concentración de As (mg/kg)	2,471 ± 132
Concentración de Cu (mg/kg)	3,847 ± 266
Concentración de Pb (mg/kg)	20,690 ± 538

Concentración de As, Cu y Pb en el suelo y las especies vegetales

Durante el proceso de fitorremediación del suelo, se apreció una disminución de concentración de los metales a lo largo del tiempo (Figura 1). Se logró una concentración de 1,655 mg/kg de As, 2,029 mg/kg de Cu y 10,410 mg/kg de Pb con la *Echeveria elegans.* Asimismo, 2,120 mg/kg de As, 2,958 mg/kg de Cu y 10,811 mg/kg de Pb con la *Crassula ovata*. A pesar de la gran concentración de metales pesados y metaloides en el suelo, su absorción está influida por la fracción biodisponible (Vamerali et al., 2010). Los metales pesados y metaloides pueden causar toxicidad severa en plantas por inhibición de enzimas, alterando el mecanismo de defensa como resultado de la producción de especies reactivas del oxígeno (ROS proveniente del inglés *Reactive Oxygen Species*), causantes de estrés oxidativo (Babula et al., 2009; Chaffai y Koyama, 2011; Van Assche y Clijsters, 1990). Según Hu et al, (2012) para afrontar la toxicidad, se incrementa la actividad de enzimas antioxidantes (Peroxidasa y Superóxido dismutasa) de las plantas.

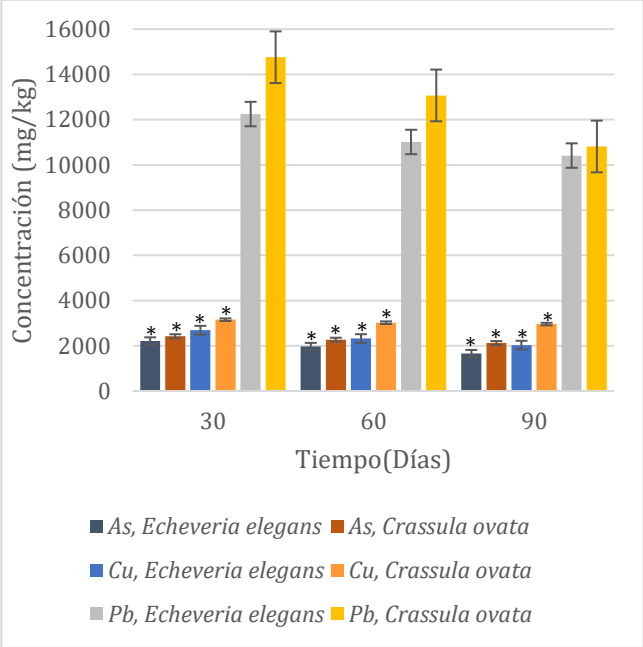


Figura 1. Concentración de As, Cu y Pb en el suelo durante el proceso de fitorremediación. El asterisco representa una diferencia (LSD).

En la Figura 2 se muestra la concentración de As, Cu y Pb en las raíces, donde *Echeveria elegans* absorbió 537 mg/kg de As, 416 mg/kg de Cu y 492 mg/kg de Pb, mientras que *Crassula ovata* absorbió 1,065 mg/kg de As, 630 mg/kg de Cu y 597 mg/kg de Pb en 90 días. El contenido de As, Cu y Pb en las especies vegetales se concentró en las raíces, no hubo gran translocación hacia

la parte aérea. Anteriormente se ha observado esta misma tendencia en las especies *Aloe vera L.* para el As, *Sedum plumbizincicola* para el Cu, y *Ricinus communis L.* para el Pb (Bian et al., 2018; Elhag et al., 2018; Romeiro et al., 2006).

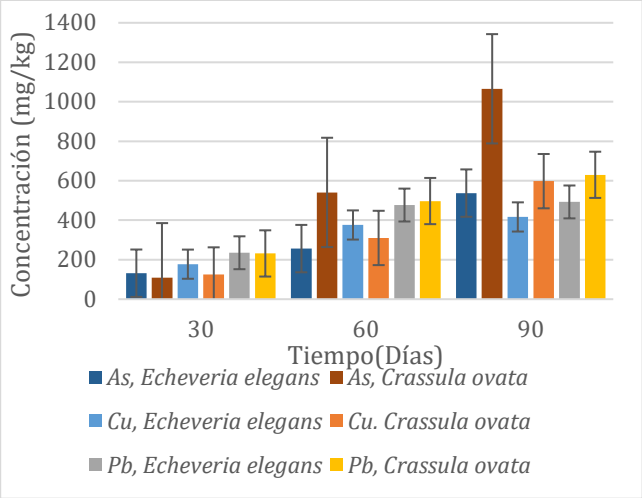


Figura 2. Concentración de metales en la raíz de las especies vegetales.

Durante los primeros 30 días las especies vegetales no transportaron Pb hacia la parte aérea (Figura 3). Posteriormente se observaron las concentraciones de 140 mg/kg de As, 104 mg/kg de Cu y 148 mg/kg de Pb en *Echeveria elegans*, y respecto a *Crassula ovata* 101 mg/kg de As, 90 mg/kg de Cu y 179 mg/kg de Pb a los 90 días de contacto. De acuerdo a Koeppe et al. (1977) la translocación depende de la fisiologia de la especie. En las especies la baja capacidad de translocar As, Cu y Pb es un mecanismo de defensa para minimizar la fitotoxicidad (Schmoger et al., 2000).

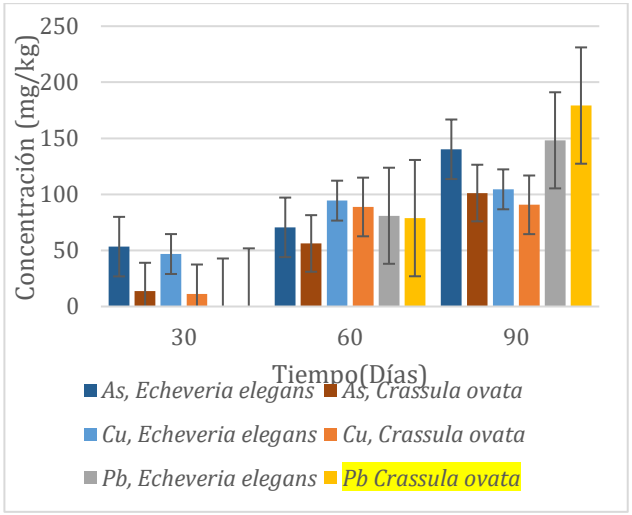


Figura 3. Concentración de metales en la parte aérea de las especies vegetales.

Biomasa generada por las especies vegetales

La generación de biomasa (Figura 4) por *Echeveria elegans* fue de 1.61 g mientras que *Crassula ovata* generó 1.45 g al término del tiempo de exposición. Los valores indican una inhibición de crecimiento al compararlos con su respectivo blanco (especie en suelo sin contaminantes al inicio de la experimentación). Bajo estrés oxidativo es probable que se inhiba el crecimiento y se obtenga un bajo rendimiento de biomasa de la planta (Rehman et al., 2017).

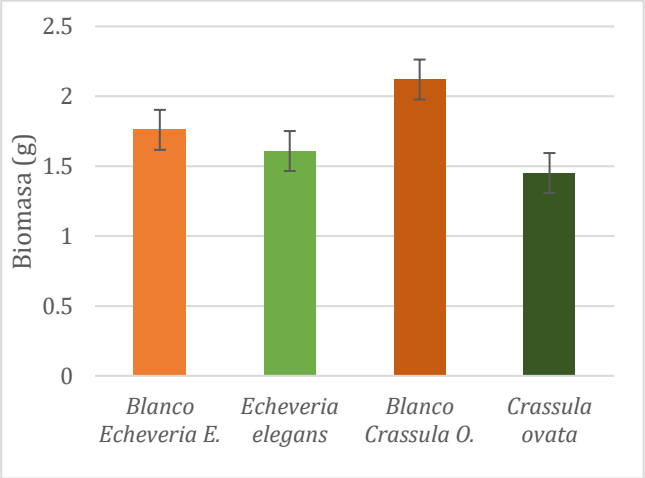


Figura 4. Biomasa generada por las especies vegetales.

Factores de bioconcentración y translocación

Los valores de FBC y FT calculados son menores que 1 (Tabla 3). *Crassula ovata* muestra el más alto FBC para el As de 0.47, mientras que *Echeveria elegans* de 0.27. También es importante mencionar que cuando la concentración de metales pesados y metaloides en el suelo es alta se puede obtener un FBC <1 (Ali et al., 2013). Por otro lado, los valores de FT más altos fueron para el Pb, en la *Echeveria elegans* se obtuvo de 0.30 y 0.28 para *Crassula ovata.* Las plantas con FBC y FT >1 tienen potencial para la fitoextracción, en contraste con las especies con FT <1 y FBC >1 tienen potencial para ser fitoestabilizadoras (Mendez y Maier, 2008; Yoon et al., 2006).

Tabla 3. Factor de bioconcentración y Factor de translocación.

Especie vegetal	Metal / Metaloide	FBC	FT
Echeveria elegans	As	0.27 ± 0.11	0.26 ± 0.41
	Cu	0.14 ± 0.06	0.25 ± 0.17
	Pb	0.03 ± 0.01	0.30 ± 0.12
Crassula ovata	As	0.47 ± 0.30	0.09 ± 0.19
	Cu	0.18 ± 0.15	0.15 ± 0.10
	Pb	0.04 ± 0.01	0.28 ± 0.15

La importancia de estas especies suculentas es que son tolerantes a la sequía y a varios metales pesados y metaloides (Zhang et al., 2015), a pesar de los factores de bioconcentración y de translocación arrojados en este estudio.

Conclusiones

Este estudio expone que las dos especies vegetales *Echeveria elegans* y *Crassula ovata* son tolerantes a altas concentraciones de As, Cu y Pb, debido a la reducción de la concentración de metales pesados y metaloides en el suelo. Los resultados observados del FBC indican que *Crassula ovata* es más eficiente para extraer As, Cu y Pb del suelo que *Echeveria elegans.* Estas especies pueden ser útiles para la fitoestabilización de As, Cu y Pb. Además, son especies suculentas capaces de resistir en suelos con altos niveles de salinidad y poca agua disponible.

Agradecimientos

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Referencias

Ali H., Khan E., Sajad M.A. (2013). Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. *Chemosphere, 91*(7), 869–881.

Babula P., Adam V., Opatrilova R., Zehnalek J., Havel L., Rene K. (2009). Uncommon Heavy Metals, Metalloids and Their Plant Toxicity: A Review. In Organic Farming, *Pest Control and Remediation of Soil Pollutants*, 276–299.

Bian F., Zhong Z., Wu S., Zhang X., Yang C., Xiong X. (2018). Comparison of heavy metal phytoremediation in monoculture and intercropping systems of *Phyllostachys praecox* and *Sedum plumbizincicola* in polluted soil. *International Journal of Phytoremediation, 20*(5), 490–498.

Chaffai R., Koyama H. (2011). Heavy metal tolerance in Arabidopsis thaliana. *In Advances in Botanical Research (1st ed., Vol. 60).* Elsevier Ltd.

Cushman J.C. (2001). Crassulacean Acid Metabolism. A Plastic Photosynthetic Adaptation to Arid Environments. Plant Physiology. American Society of Plant Biologists.

Donati E.R., Lima M.A., Urbieta M.S. (2018). Heavy metals in the environment Microorganisms and Bioremediation. In E. R. Donati & N. U. of La Plata (Eds.), Taylor & Francis Group (pp. 3–14). CRC Press Taylor & Francis Group.

Elhag M., Al-Ghamdi A.A.M., Galal H.K., Dahlan A. (2018). Evaluation of aloe vera l. As phytoremediator of heavy metals contaminated soils in arid environments. *Applied Ecology and Environmental Research, 16*(5), 6033–6045.

Garbisu C., Alkorta I. (2003). Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3*(1), 58–66.

Gomes H.I. (2012). Phytoremediation for bioenergy: challenges and opportunities. *Environmental Technology Reviews, 1*(1), 59–66.

Gonzaga M.I.S., Ma L.Q., Santos J.A.G., Matias M.J.S. (2009). Rhizosphere characteristics of two arsenic hyperaccumulating *Pteris ferns*. *Science of the Total Environment, 407*(16), 4711–4716.

Hu R., Sun K., Su X., Pan Y.X., Zhang Y.F., Wang X. P. (2012). Physiological responses and tolerance mechanisms to Pb in two xerophils: *Salsola passerina* Bunge and *Chenopodium album* L. *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 131–138.

Koeppe D. E. (1977). The uptake, distribution, and effect of cadmium and lead in plants. Science of the Total *Environment, The, 7*(3), 197–206.

Kumar Yadav, K., Gupta N., Kumar, A., Reece L.M., Singh N., Rezania S., Ahmad Khan, S. (2018). Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects. *Ecological Engineering, 120*(May), 274–298.

Mendez M.O., Maier R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives, 116*(3), 278–283.

Pilon-Smits, E. (2005). Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology, 56*, 15–39.

Rajkumar M., Sandhya S., Prasad M.N.V., Freitas H. (2012). Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation. *Biotechnology Advances, 30*(6), 1562–1574.

Rehman M.Z., Rizwan M., Ali S., Ok Y.S., Ishaque W., Saifullah, … Waqar, M. (2017). Remediation of heavy metal contaminated soils by using *Solanum nigrum*: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 143*(January), 236–248.

Romeiro S., Lagôa A.M.M.A., Furlani P.R., De Abreu C.A., De Abreu M.F., Erismann N.M. (2006). Lead uptake and tolerance of Ricinus communis L. *Brazilian Journal of Plant Physiology, 18*(4), 483–489.

Schmoger M.E. V., Oven M., Grill E. (2000). Detoxification of arsenic by phytochelatins in plants. *Plant Physiology, 122*(3), 793–801.

SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana. NOM-021-SEMARNAT-2000 que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario ofical de la Federación (2002).

SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana. NOM- 147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación (2007).

Shah V., Daverey A. (2020). Phytoremediation: A multidisciplinary approach to clean up heavy metal contaminated soil. *Environmental Technology and Innovation, 18*, 100774.

U.S. EPA. (2007). EPA 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Washington, DC.

Ullah A., Mushtaq H., Ali H., Munis M.F.H., Javed M.T., Chaudhary H.J. (2015). Diazotrophs-assisted phytoremediation of heavy metals: a novel approach. *Environmental Science and Pollution Research, 22*(4), 2505–2514.

Vamerali T., Bandiera M., Mosca G. (2010). Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters, 8*(1), 1–17.

Van Assche F., Clijsters H. (1990). Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant, Cell & Environment, 13*(3), 195–206.

Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment, 368*(2–3), 456–464.

Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., Zhang G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution, 159*(1), 84–91.

Zhang C., Sale P.W.G., Clark G.J., Liu W., Doronila A.I., Kolev S.D., Tang C. (2015). Succulent species differ substantially in their tolerance and phytoextraction potential when grown in the presence of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn. *Environmental Science and Pollution Research, 22*(23), 18824–18838.

Química verde

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Obtención de bioetanol a partir de residuos de fruta obtenidos de sitios urbanos

Ramírez Quirós Yara[1]*, Ángeles Mondragón Roberto[1], Navarrete López Alejandra Montserrat[1], Salazar Peláez Mónica Liliana[1], Ortiz Romero Vargas María Elba[1], Contreras Larios José Luis[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 Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

Recibido:
01/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Bioetanol,
proceso,
obtención

Keywords:
Bioethanol,
process,
obtaining

RESUMEN

El presente proyecto plantea la posibilidad de obtener bioetanol a partir de los residuos orgánicos generados en sitios urbanos, efectuando la fermentación anaeróbica en condiciones normales de presión y temperatura y, evaluando el rendimiento del bioetanol obtenido a partir de los muestreos efectuados para verificar la viabilidad del procedimiento, y en su caso se pueda considerar la aplicación del mismo a nivel industrial generando un valor agregado a los residuos urbanos después de su transformación en biocombustible.

ABSTRACT

The present project raises the possibility of obtaining bioethanol from organic waste generated in urban sites, when making performing anaerobic fermentation under normal pressure and temperature conditions, and evaluating the yield of bioethanol obtained from the samplings carried, out to verify the viability of the procedure, and where appropriate, the application of the same at an industrial level can be considered, generating an added value to urban waste after its transformation into a biofuel.

Introducción

El continuo incremento de las poblaciones de las ciudades inevitablemente genera un incremento en la generación de residuos sólidos, los cuáles en la actualidad no son aprovechados en su mayoría, situación que permite el desarrollo de sistemas o procesos de reciclaje.

Los residuos generados en la Ciudad de México; de acuerdo a datos de la Secretaría del Medio ambiente, en 2013 se estima que aproximadamente ascienden a 12,816 toneladas diarias (Ambiente, 2013), de éstas el 48% son productos del sector doméstico, el 10% corresponde a mercados, el 15% a comercios y el resto corresponde al sector de servicios entre otros.

Gracias al programa de separación que existe en la ciudad, se sabe que el 13.49% de la totalidad de residuos corresponde a materia orgánica; equivalente a 1,729 toneladas diarias (Ambiente, 2013). Si consideramos que el 50% de este valor puede corresponder a residuos con alta concentración de azúcares, es decir residuos de fruta, podríamos buscar el aprovechamiento de aproximadamente 864.5 toneladas diarias de material, con lo cual se esperaría la obtención de por lo menos 4300 litros de alcohol. El rendimiento esperado se contempla a partir de la eficiencia media esperada en la transformación anaeróbica de azúcares a alcohol por medio de levaduras (Asturias, Fajardo, y Roberto, 2006).

Como propuesta para reducir la cantidad de residuos urbanos, en este proyecto se busca obtener bioetanol a partir de los desechos urbanos de fruta, utilizando la levadura comercial, dado su bajo costo y funcionalidad para el proceso. El rendimiento del producto dentro del proceso dependerá únicamente de la concentración de azúcar que pueda ser recuperada de los desechos. Para la sustentabilidad del proceso se recomendará la optimización de los recursos necesarios para la ejecución del mismo y la eficiencia en el desarrollo de cada una de las etapas que se requieren para la conformación del producto final dentro de la planta.

Metodología

Se ensamblaron cuatro reactores homogéneos idénticos, de volumen máximo de tres litros que contaron con un sensor termopar tipo k conectado a un equipo Datalogger U-603 de dos canales, para verificar que el sistema trabaje en condiciones normales de temperatura, y con un escape continuo de gas anclado a una trampa de agua para mantener la presión constante dentro del reactor y evitar el ingreso de agentes contaminantes al sistema, se verificaron que las condiciones de presión y temperatura del reactor se encuentren dentro de condiciones normales (P y T constantes) durante el proceso.

Se colocó a cada reactor una adaptación para la toma de muestras para emplearlas en la lectura de concentración mediante una cánula de cierre hermético normalmente usada para venoclisis, de tal manera que no fuera necesario abrir el reactor para poder extraer las muestras y el proceso continuara sin interrupciones ni contaminantes.

Para todos los casos, las lecturas de concentración de azúcares se efectuaron mediante la técnica de medición de concentración en grados Brix haciendo uso del refractómetro.

Una vez que se tuvieron todas las herramientas reunidas y los reactores ensamblados se preparó un reactor patrón con una solución 50% m/m de azúcar estándar/agua para evaluar la velocidad de conversión de azúcar a etanol, al cual se le efectuó una lectura directa para determinar su concentración inicial mediante un refractómetro Bausch y Lomb modelo 33.45.71 y se le añadieron 19.9998 gramos de levadura comercial, posteriormente se efectuaron las subsecuentes lecturas de concentración para verificar el consumo de azúcares de acuerdo al proceso establecido en el proyecto.

Durante el experimento se observó que la concentración de azúcar estándar empleado en el reactor patrón 1, pese a que obtuvo una reducción en la concentración, ésta fue mínima lo que representa que el medio de reacción al encontrarse saturado, no proporcionó un medio adecuado para la propagación de la levadura por lo que se procedió a ejecutar un segundo reactor patrón empleando 1 kg de azúcar comercial aforado a 2.5 litros con agua y empleándose 50 gramos de levadura comercial; este segundo reactor mostró un mejor desempeño por lo cual los reactores de las muestras fueron tratados con la misma cantidad de 50 gramos de levadura para continuar con el proceso.

La recolección de los residuos orgánicos para la elaboración del proyecto se realizó en las instalaciones del mercado Martínez de la Torre, en la colonia Guerrero Ciudad de México, y se contó con el apoyo de los locales 269, 304, 305, 306 que proporcionaron la materia prima fundamental para el proyecto.

El primer muestreo se constituyó de limón, mango, sandía y manzana con un peso total de 8.384 kilogramos de los cuales 2.35 kilogramos corresponden a hueso de mango el cual no fue procesado debido a sus características; mientras que el segundo muestreo se componía principalmente de sandía, piña y plátano con un peso total de 11 kg previo al tratamiento.

Una vez recolectadas y pesadas las muestras, se separan los residuos no deseables o no procesables (restos de huesos, restos de plástico, etc.) debido a que dentro del

trabajo se busca contar con las condiciones más afines a un procesamiento industrial estándar.

Procesamiento de materia prima

Los residuos fueron procesados mediante un lavado en caliente a una temperatura de 97°C. Al mismo tiempo se generó la trituración de las muestras para que posteriormente la biomasa resultante pueda ser filtrada, de esta manera se obtuvo el fluido principal que contiene los azúcares de trabajo.

La filtración de la biomasa se realizó mediante presión y extrusión de tal manera que la mayor cantidad de líquido sea extraída y separada de los residuos sólidos y una vez separados fue posible cuantificar el peso del material seco y libre de agua, de esta manera se planteó determinar sus posibles usos alternativos.

El líquido resultante se mantuvo en ebullición con la finalidad de reducir su volumen y aumentar la concentración de azúcares presentes en la mezcla de tal manera que se redujo a un volumen de 2.5 litros; posteriormente a la reducción del volumen de líquido, se generaron las lecturas respectivas de concentración de azúcares iniciales en la mezcla mediante lectura directa, empleando un refractómetro calibrado cuyos valores se expresan en grados Brix.

Evaluación del efluente sólido

El material sólido obtenido al término de la extracción fue pesado y valorado, en el caso de la muestra uno representaba un 30.65% del peso total original, mientras que en el caso de la muestra dos el material representó un 3.43%. En ambos casos el material obtenido funge perfectamente con material de compostaje, combustible para horno pirolítico o en su defecto sustrato para recuperación de suelos ya que no presenta azúcares importantes u otros derivados que pudiesen generar metano u otros subproductos como lixiviados, ya que en su proceso de descomposición presentó una mayor velocidad de asimilación en el sustrato.

Obtención de bioetanol

Una vez que la solución quedó reducida a un volumen de 2.5 litros, se trasladó el líquido resultante al reactor correspondiente tomando la lectura inicial de concentración de azúcares y posteriormente se le agregaron 50 gramos de levadura comercial que corresponde a la cepa *Sacchanomyces cerevisiae* a cada reactor, se verificó que las condiciones de operación se mantuvieran en estándar normal, es decir presión ambiente y temperatura ambiente, mediante el uso de termopares tipo k, y los datos del monitoreo de la presión atmosférica se obtuvieron por medio del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México promovido por la Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México, quien pone a disposición de los usuarios las bases de datos públicas para controles estadísticos.

Para mantener la presión en condiciones normales, en cada uno de los reactores, se conectó cada uno de ellos a una trampa de agua que permitió la liberación de los gases generados (CO_2) durante el proceso de fermentación de tal manera que la presión interior del reactor y la presión exterior se mantuvieran en un equilibrio y evitando el ingreso de cualquier agente contaminante al interior de cada reactor.

Una vez concluido el proceso de fermentación de cada uno de los reactores, se transfirió el contenido a un matraz esférico de 2 litros para la etapa de destilación. Para este paso se realizó la destilación simple empleando un baño maría con aceite mineral para alcanzar la temperatura de 96 °C. El destilado, que contenía agua por formar un azeótropo, fue transferido a la etapa de análisis y cuantificación para determinar el rendimiento real del etanol obtenido. El remanente de los reactores, que todavía contiene azúcares, podría ser sujeto a un reprocesamiento para de esta manera generar mayor cantidad de etanol.

Para la identificación y caracterización de los productos obtenidos se emplearon las técnicas de espectroscopia infrarroja en un equipo Bruker Alpha FT-IR y de resonancia magnética nuclear protónica, en un equipo Bruker Avance III HD de 400 MHz.

Resultados y discusión

Las características de las muestras empleadas durante el proceso son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de los muestreos realizados en campo.

	Muestra 1	Muestra 2
Composición de residuos	Limón, Mango, Sandía, Manzana.	Sandía, Piña, Plátano
Peso del material húmedo (Kg)	8.38373	10.78
Peso seco (Kg)	2.57	0.37
% de humedad	69.3453868	96.567718
% residuo sólido	30.6546132	3.432282

En la Tabla 2 se presentan las lecturas de concentración de azúcares durante el proceso de fermentación.

Tabla 2. Lecturas de concentración de azúcares durante el proceso.

Lectura	Tiempo horas transcurridas	Patrón 1 °Brix	Patrón 2 °Brix	Reactor 1 °Brix	Reactor 2 °Brix
0	0	59.8	35.6	18.2	16.6
1	1	59.8	35.6	18.2	16.6
2	12	59.6	35.6	16.4	13.42
3	24	59.2	35.4	14	12.8
4	36	59.1	35.4	13.6	12.6
5	48	58.8	35.2	11.45	12.5
6	50	58.6	35.12	11.2	12.45
7	72	58.4	33.8	10.8	12.4
8	80	58.4	32.3	10.8	11.8
9	82	58.4	31.9	10.6	11.8
10	100	58.4	29.6	10.3	10.9
11	120	58.4	28.8	10	10.8
12	142	58.4	28.5	9.5	10.6
13	160	58.4	27.3	8.8	10
14	182	58.4	25.5	8.8	10
15	202	58.4	25.5	8.8	10
16	224	58.4	25.5	8.8	10

Debido al comportamiento respecto a la desaparición de azúcares dentro del reactor patrón 1, se decidió descartarlo para el resto de los análisis ya que en las condiciones en que se trabajó dicho reactor el medio no fue lo suficientemente propicio para el desarrollo de las levaduras por la sobresaturación de azúcares, mientras que el comportamiento del reactor patrón 2 fue óptimo para los análisis y para emplearlo como referencia, por lo que en los siguientes resultados sólo figura el reactor patrón 2 y los reactores 1 y 2 con las muestras de campo obtenidas.

Finalmente, después del proceso de destilación para obtener el etanol, se realizaron los análisis correspondientes para la identificación y caracterización de los productos mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja y de resonancia magnética nuclear protónica, con la finalidad de demostrar la presencia de etanol como resultado del proceso de fermentación.

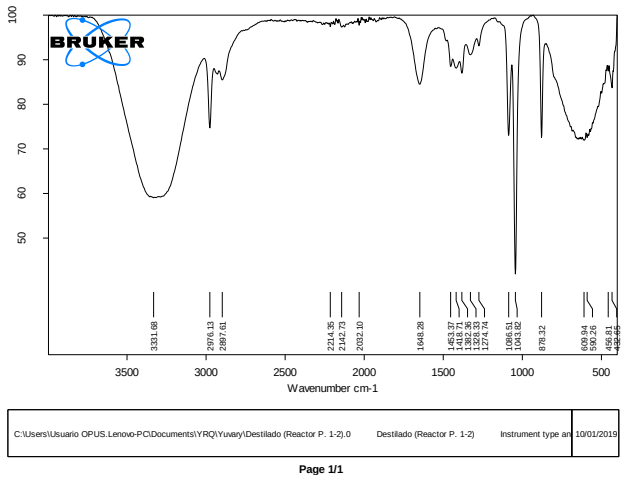


Figura 1 Espectro infrarrojo. Se muestran las bandas correspondientes al análisis de infrarrojo del reactor patrón 2.

En los espectros de infrarrojo de las Figuras 1 y 2, los valores más relevantes se encuentran en la banda de 3331.68 cm^{-1} que corresponde a la presencia de grupo O-H y la banda ubicada en 1043.82 cm^{-1} correspondiente a la unión C-O, ambas representativas de los alcoholes; también se presentan algunas otras señales correspondientes a posibles subproductos residuales que fueron arrastrados durante la destilación simple. Se realizó una corrida adicional retirando el ruido del agua excedente para poder visualizar de mejor manera las bandas representativas de los alcoholes.

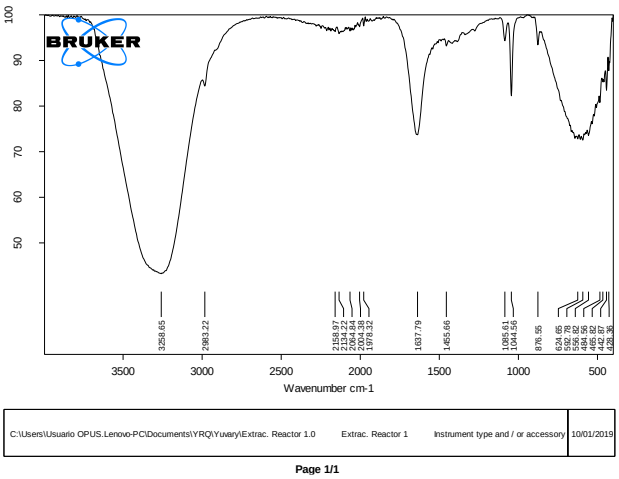


Figura 2. Espectro infrarrojo. Se muestran las bandas correspondientes al análisis de infrarrojo del reactor 1.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica, obtenido mediante un experimento de supresión de agua, mostró en 3.50 ppm un cuarteto que integró para 2 protones correspondiente al grupo metileno (CH_2) del etanol y en 1.03 ppm una señal tripe que integró para 3 protones correspondiente al metilo (CH_3).

Etanol obtenido:

- Reactor patrón 1: N/A
- Reactor patrón 2: 123.75 ml
- Reactor 1: 112.75 ml
- Reactor 2: 69.25 ml

En el caso del reactor patrón 2 sólo reaccionaron 208.5 gramos de los 1000 gramos disponibles de azúcar estándar, lo que indica un rendimiento del 20.85% de conversión en las condiciones de trabajo efectuadas.

Para el reactor 1 los gramos de azúcar disuelta que reaccionaron fueron 190.16 gramos de los 428.75 gramos extraídos, que corresponden al 44.35% de conversión.

Finalmente, para el reactor 2 reaccionaron 116.6 gramos de los 384.5 gramos disponibles lo que representa un 30.32% de conversión.

Es decir, que para la muestra 1, cuyo peso fue de 8.38 Kg, la cantidad de azúcar extraída corresponde al 22.69% del peso original mientras que para la muestra 2, que poseía un peso original de 11 Kg, los azúcares extraídos corresponden a un 34.95%.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos a lo largo del presente proyecto, podemos asumir la viabilidad para la obtención de bioetanol a partir de los residuos orgánicos de sitios urbanos, debido a que al efectuar esta recuperación en materiales ricos en azúcares, nos permite obtener un producto de utilidad para la población, a su vez, se observa que una vez procesados los desechos, el volumen de los residuos es reducido considerablemente por lo que se demuestra un impacto favorable para el medio ambiente.

A su vez, el material sólido remanente presenta una diversidad de posibles usos ya que puede ser empleado en recuperación de suelos contaminados o en su defecto como material de compostaje, otra opción que se observa en el material sólido es que puede ser empleado como combustible dentro de hornos pirolíticos para su uso en calderas.

Evaluando los resultados obtenidos los rendimientos obtenidos, y debido a que estos son superiores al 20% de conversión nos permite considerar el proceso como aceptable a causa de las condiciones de operación, a su vez los remanentes de las soluciones aún poseen altas concentraciones de azúcares disueltos lo que permite recircularlos para reprocesarlos e incrementar el porcentaje de conversión.

Basados en los datos analizados se puede decir que realizando una extracción eficiente de los azúcares de los residuos orgánicos se podría reducir de un 20% a un 30% el tonelaje de residuos orgánicos, y los azúcares extraídos pueden ser empleados para la obtención de biocombustibles. Por otro lado, el remanente sólido oscilaría entre un 3% a un 30% del peso original, y puede ser empleado para procesos de recuperación de suelos o composteo, claro que esto dependerá de las características de los residuos colectados y procesados debido a que pueden variar de acuerdo a la temporada.

Se puede ejecutar sin mayor complejidad un proceso industrial siguiendo los pasos propuestos en el presente trabajo, y para que dicho proceso sea más eficiente es recomendable colocar recirculaciones en las etapas de evaporación y destilación, para aprovechar tanto los fluidos obtenidos como los intercambios de calor que se emplean en las distintas etapas.

Referencias

Aguilar G.U. (2011). Aislamiento y Selección de Levaduras para la Producción de Etanol durante la Fermentación Espontánea de Jugo de Sorgo Dulce. México: Unidad de investigación y desarrollo de alimentos, SAGARPA.

Ambiente S., d. (2013). Inventario de Residuos Sólidos de la Ciudad de México 2013. México: Papel Procedente de Fuentes Responsables FSC.

Asamblea Legislativa del Distrito Federal, VI Legislatura. (22 de abril de 2003). Recuperado el 15 de octubre de 2015, de http://www.metro.df.gob.mx/transparencia/imagenes/fr1/normaplicable/2014/4/lrsdf_151 02014.pdf

Asturias R., Fajardo C. E., Roberto L. (2006). Producción de etanol directamente de caña de azúcar en diferente estado de desarrollo. *Revista de la Universidad del Valle de Guatemala (*17), 56-59.

David L. Nelson M.M. (2009). Lehninger Principios de Bioquímica Quinta Edición. España: Ediciones Omega.

Departamento de Química; Facultad de Ingeniería; Universidad del Valle. (10 de 2013). Academia. Recuperado el 13 de octubre de 2015, de https://www.academia.edu/6922745/Caracterizaci%C3%B3n_de_alcoholes_analizando_su_comportamiento_qu%C3%ADmico

EL INFORMADOR. (19 de 03 de 2010). Convirtiendo la basura en etanol. Obtenido de Informador.mx: https://www.informador.mx/Tecnologia/Convirtiendo-la-basura-en-etanol-20100319- 0045.html

Gobierno de la Ciudad de México. (22 de 12 de 2018). Sistema de Monitoreo Atmosférico de la CDMX., de http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=aKBhnmM=

González A.O. (2014). Producción de etanol a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos. Ciudad de México, Ciudad de México, México.

Guarnizo, A.F., P., M.N. (2000). Experimentos de química orgánica, con enfoque en ciencias de la vida. Colombia: Elizcom.

Romanelli D.M. (2017). Universidad Nacional de la Plata. Obtenido de Química de la biomasa y los biocombustibles:http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/59392/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1

Levenspiel O. (1986). Ingeniería de las Reacciones Químicas. Barcelona: Reverté.

McMurry J. (2004). Química Orgánica Sexta edición. México: Thomson.

Moreno S., Ximena D. (2005). Guía para la elaboración de néctares, mermeladas, uvas pasas y vinos. Bogotá: CAB, Ciencia y Tecnología.

Paez V.E. (2010). Bebidas fermentadas. Cali-Colombia: Universidad del Valle.

PCE Ibérica S.L. (2017). https://www.pce-iberica.es/. Obtenido de Manual de instrucciones PCE-Oe: https://www.pceinstruments.com/french/slot/4/download/92648/manual-pce-oe.pdf

Ramírez N. G., F., P. F. (2001). Desarrollo de una fermentación alcohólica a pH regulado y temperatura de 25°C en el biorreactor BIOFLO 3000 M1227 y estudio inicial de fermentaciones en sistema continuo. Bogotá: Universidad de la Sabana.

Secretaría del Medio Ambiente. (2013). Temas Ambientales. (Gobierno del Distrito Federal) Recuperado el 19 de octubre de 2015, de http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/index.php/temas-ambientales/programas- generales/residuos-solidos

Tejada L.P., Villabona A., Alvear M.R., Castillo R.C., Henao D.L., Marimón W., Tarón A. (2010). Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña. *Educación para Ingeniería, 10*, 120-125.

Velásquez Arredondo H.I. (28 de 02 de 2010). Sistema Nacional de Bibliotecas SINAB. Obtenido de http://bdigital.unal.edu.co/12040/1/70876905.2010.pdf

Vioque J., Clemente A., Bautista J., Millán F. (2000). Jornada internacional sobre proteínas alimentarias. España: Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones.

Wade L.G. (2004). Química Orgánica, 5ta ed. Madrid: Pearson.

Residuos peligrosos y sólidos urbanos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Impactos ambientales de biorrefinería integrada con etapa de sacarificación ácida

Sotelo Navarro Perla Xochitl[1]*, Poggi Varaldo Héctor Mario[2], Ponce Noyola María Teresa[2], Chargoy Amador Juan Pablo[3], Sojo Benítez Amalia[3], Espinosa Valdemar Rosa María[4]

[1]Cátedra CONACYT-Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Doctorado Transdisciplinario en Desarrollo Científico y Tecnológico para la Sociedad, Apdo. Postal 14-740, 07000, CDMX, México.
[2] Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Grupo de Biotecnología Ambiental y de Energías Renovables, DCTS y DBB, Apdo. Postal 14-740, 07000, CDMX, México.
[3]Centro de Análisis de Ciclo de Vida y Desarrollo Sustentable, CADIS, Av. Convento de Actopan 24, Habitacional Jardines de Santa Mónica, 54050 Tlalnepantla de Baz, México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía, Área de Tecnologías Sustentables

*Autor para correspondencia: r4cepe@yahoo.com; perla.sotelo@conacyt.mx

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Biorrefinería,
sacarificación,
impacto ambiental

Keywords:
Biorefinery,
saccharification,
environmental impact

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar los impactos ambientales producidos en una biorrefinería que procesa la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos para la obtención de bioenergías y productos de valor agregado tales como concentrado de ácidos orgánicos y solventes, concentrado de enzimas celulolíticas y xilanolíticas conocida como HMZS. Se utilizó la técnica de Análisis de Ciclo de Vida. La etapa S de sacarificación consistió en la hidrólisis ácida de residuos donde se desdobla los polisacáridos a azúcares reductores dando licores hidrolizados (HL). Se encontró que el uso de carbón activado en la detoxificación de los HL de la sacarificación contribuyó notablemente a los impactos ambientales. A su vez, esos impactos se relacionaron también con la minería de carbón y su procesamiento para convertirlo en carbón activado. Desde el punto de vista energético global, la biorrefinería resultó deficitaria en carga térmica y productora neta de energía eléctrica.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the environmental impacts of a biorefinery that processes the organic fraction of municipal solid waste. The biorefinery is known as HMZS. This is crucial because it can produce bioenergy's and value-added products such as organic acids, solvents, cellulolytic, and xylanolytic enzymes. The Life Cycle Analysis technique was used. Stage S consisted of acid hydrolysis of residues where the polysaccharides are splitted into reducing sugars giving hydrolyzed liquors (HL). It was found that the use of activated carbon in the detoxification of HL contributed significantly to environmental impacts. In turn, these impacts were also related to coal mining and its processing into activated carbon. From the overall energy point of view, the biorefinery was found to be deficient in thermal load and net producer of electrical energy.

Introducción

La falta de aprovechamiento de los residuos sólidos urbanos en México puede comprometer la calidad ambiental, la salud humana y la pérdida de recursos secundarios. Dicha falta de aprovechamiento se refleja en la manera de disponer los residuos (relleno sanitario, incineración). Si embargo, se puede dar gran importancia a la obtención de bioenergías tomando con sustrato de alimentación a los residuos.

Biorrefinería (BRF) se define como procesamiento sostenible de biomasa para producir un amplio espectro de productos comerciales que puede incluir materiales, productos químicos, alimentos, alimentos animales, y energía (Fava et al., 2015; Poggi-Varaldo et al., 2014). La opción de BRF de residuos orgánicos (no de cualquier biomasa), a su vez, se basa en el aprovechamiento de dichos residuos para la obtención de bioenergías y productos de valor agregado.

Un análisis previo ha demostrado que una biorrefinería que procesa FORSU en un esquema H-M-Z-S, con sacarificación enzimática, supera al relleno sanitario para las condiciones de México (Escamilla-Alvarado et al., 2017). Interesantemente, también se demostró que esta BRF contribuye muy poco con el efecto invernadero.

La evaluación del ciclo de vida (LCA) es una herramienta que evalúa e identifica los impactos ambientales y los puntos críticos más relevantes durante el ciclo de vida de cualquier producto o proceso (ISO, 2006a).

El objetivo de este trabajo fue evaluar los impactos ambientales producidos en una biorrefinería que procesa la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos para la obtención de bioenergías y productos de valor agregado tales como concentrado de ácidos orgánicos y solventes, concentrado de enzimas celulolíticas y xilanolíticas conocida como HMZS. Se utilizó la técnica de Análisis de Ciclo de Vida. La etapa S de sacarificación consistió en la hidrólisis ácida de residuos donde se desdobla los polisacáridos a azúcares reductores dando licores hidrolizados (HL).

Metodología

Definición de objetivo y alcance

El objetivo de este trabajo fue evaluar los impactos ambientales producidos en una biorrefinería que procesa la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos para la obtención de bioenergías y productos de valor agregado tales como concentrado de ácidos orgánicos y solventes, concentrado de enzimas celulolíticas y xilanolíticas conocida como HMZS.

Unidad Funcional

Según la norma ISO 14040, la unidad funcional (UF) proporciona un punto de referencia para las entradas y salidas en un estudio de LCA (ISO, 2006b). En el presente estudio, se tomó como UF la gestión del tratamiento de 1000 kg de FORSU con humedad típica de 35% en una biorrefinería HMZS.

Límite del sistema

La BRF consistió en 5 grandes etapas: H-M-E-Z-S, aunque en la denominación abreviada se omite la E (etapa de extracción de ácidos orgánicos y solventes de bajo peso molecular) y típicamente se la refiere como BRF H-M-Z-S.

El agua para el acondicionamiento de la FORSU al principio de la BRF es agua residual doméstica (o efluentes internos recirculados al acondicionamiento); esta agua residual se considera disponible sin costo de material ni de transporte (tubería y válvulas cercanas a o en la BRF).

Para este análisis, se consideró el destino de ciertas corrientes selectas de salida de materiales orgánicos generados en la BRF (por ejemplo, sólidos de la sacarificación a relleno sanitario, etc.).

Inventario de Ciclo de vida

Los datos requeridos para el ICV de este trabajo fueron obtenidos de diferentes artículos experimentales y teóricos. Todos los balances de masa y energía fueron ajustados a la unidad funcional. También se llevó a cabo la asignación a los procesos que así lo requirieron (Escamilla-Alvarado et al., 2013a; Escamilla-Alvarado et al., 2015; Escamilla-Alvarado et al., 2014; Escamilla-Alvarado et al., 2013b; Escamilla-Alvarado et al., 2012).

La Figura 1 muestra el diagrama de flujo general de biorrefinería tipo HMZS que convierte la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) en bioenergía y bioproductos tales como: bioH_2, metano, enzimas y sacarificados con sacarificación ácida.

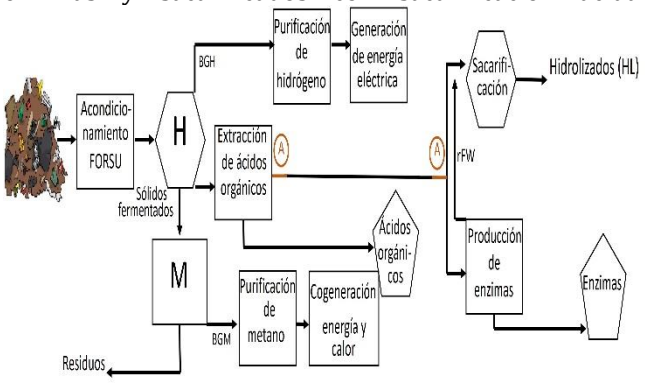


Figura 1. Diagrama de la biorrefinería HMZS.

La Figura 2 muestra el diagrama específico para la etapa de sacarificación ácida, es importante resaltar esta etapa ya que algunos estudios pueden trabajar con sacarificación enzimática. Tal como fue abordado por Escamilla-Alvarado et al., 2017, donde se demostró que una biorrefinería que procesa FORSU en un esquema H-M-Z-S, con sacarificación enzimática, supera al relleno sanitario para las condiciones de México (Escamilla-Alvarado et al., 2017). Interesantemente, también se demostró que esta BRF contribuye muy poco con el efecto invernadero.

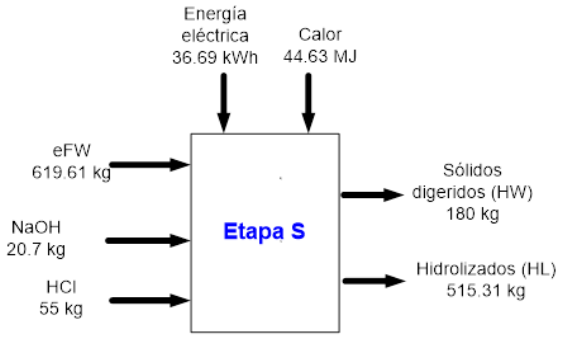


Figura 2. Diagrama de flujo de la etapa S (Sacarificación ácida).

Evaluación de impacto del ciclo de vida

La evaluación ambiental se realizó de acuerdo con los factores de caracterización reportados en el método de punto medio ReCiPe (World-H) 2016 utilizando el software Simapro 9 LCA. Las categorías de impacto evaluadas fueron potencial de calentamiento global (GWP) (kg $CO_{2\text{-eq.}}$), Potencial de agotamiento del ozono (ODP) (kg CFC11eq.), Potencial de radiación ionizante (IRP) (kBq Co-60eq.), Acidificación terrestre potencial (TAP) (kg $SO_{2eq.}$), potencial de eutrofización de agua dulce (FWEP) (kg Peq.), potencial de ecotoxicidad de agua dulce (FEP) (kg 1,4-DCBeq.), potencial de ecotoxicidad marina (MEP) (kg 1,4-DCB eq.), Potencial de toxicidad humana (HTP) (kg 1,4-DCB eq.) Y potencial de uso de la tierra (LUP) (m 2 por cultivo eq.).

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los principales impactos debidos a la BRF-HMZS de las 18 categorías de impacto evaluadas en la que se puede apreciar que la etapa Z de producción de enzimas tiene una mayor contribución en 11 de las 18 categorías evaluadas, seguida de la etapa de extracción de solventes y ácidos con tres, la etapa de obtención de metan con 2 y sacarificación y etapa H con 1 cada una. Cabe destacar que la contribución atribuida a la etapa de sacarificación se encuentra en la categoría de radiación ionizante con lo un 51 % de contribución por lo que se recomienda hacer un análisis de proceso para identificar la fuente de esta contribución. Se encontró que el uso de carbón activado en la detoxificación de los HL de la sacarificación contribuyó notablemente a los impactos ambientales. A su vez, esos impactos se relacionaron también con la minería de carbón y su procesamiento para convertirlo en carbón activado.

Tabla 1. Identificación de asuntos significativos por cada categoría de impacto.

Categoría de impacto	Unidades	BRF-ETAPA EXT.	BRF-ETAPA H	BRF-ETAPA M	BRF-ETAPA SACARIF.	BRF-ETAPA Z	TOTAL
Calentamiento global	%	5.78	21.65	27.3	16.16	29.12	100.
	kg CO2 eq	33.79	126.64	159.73	94.53	170.34	585.03
Agotamiento del ozono estratosférico	%	0.21	44.2	42.84	4.09	8.67	100.
	kg CFC11 eq	0.0000	0.0010	0.0009	0.0001	0.0002	0.0022
Radiación ionizante	%	4.53	12.19	4.11	50.8	28.37	100.
	kBq Co-60 eq	0.65	1.75	0.59	7.30	4.08	14.37
Formación de ozono, salud humana	%	60.74	9.1	6.86	8.72	14.58	100.
	kg NOx eq	1.21	0.18	0.14	0.17	0.29	1.997
Formación de partículas finas	%	1.79	30.4	48.64	8.2	10.98	100.
	kg PM2.5 eq	0.05	0.76	1.22	0.21	0.28	2.52
Formación de ozono, ecosistemas terrestres	%	70.21	6.77	5.07	6.45	11.5	100.
	kg NOx eq	1.91	0.18	0.14	0.18	0.31	2.73
Acidificación terrestre	%	0.66	32.89	59.01	2.58	4.87	100.
	kg SO2 eq	0.11	5.40	9.68	0.42	0.80	16.41
Eutrofización de agua dulce	%	4.54	19.6	5.57	27.9	42.38	100.
	kg P eq	0.01	0.02	0.01	0.04	0.05	0.13
Eutofización Marina	%	0.58	3.62	1.11	5.86	88.84	100.
	kg N eq	0.000	0.002	0.001	0.003	0.050	0.06
Ecotoxicidad terrestre	%	40.12	10.1	3.4	9.74	36.64	100.
	kg 1,4-DCB	272.23	68.50	23.10	66.06	248.57	678.46
Ecotoxicidad de agua dulce	%	5.8	13.85	3.83	16.95	59.58	100.
	kg 1,4-DCB	0.36	0.87	0.24	1.06	3.73	6.26
Ecotoxicidad marina	%	3.81	15.79	4.4	19.26	56.74	100.
	kg 1,4-DCB	0.30	1.23	0.34	1.50	4.41	7.77
Toxicidad humana cancerigena	%	2.12	5.14	1.57	8.92	82.25	100.
	kg 1,4-DCB	0.60	1.44	0.44	2.51	23.14	28.13
Toxicidad humana no cancerigena	%	4.4	20.67	5.86	22.23	46.85	100.
	kg 1,4-DCB	6.03	28.30	8.02	30.43	64.15	136.93
Uso de suelo	%	0.28	6.06	0.78	1.12	91.76	100.
	m^2a crop eq	0.11	2.45	0.32	0.46	37.17	40.5
Escasez de recursos minerales	%	0.22	0.94	0.05	0.63	98.16	100.
	kg Cu eq	0.00	0.02	0.00	0.01	1.73	1.77
Escasez de recursos fósiles	%	14.56	15.6	4.53	20.69	44.62	100.
	kg oil eq	16.91	18.11	5.27	24.03	51.83	116.14
Consumo de agua	%	10.97	23.28	5.01	17.3	43.44	100.
	m^3	0.97	2.05	0.44	1.52	3.83	8.81

Cabe destacar que la etapa Z tiene una contribución por arriba del 80 % en las categorías de uso de suelo, toxicidad humana cancerígena, escasez de recursos minerales y eutrofización marina, todo lo anterior se atribuye a las necesidades del proceso de materiales para conformar el medio mineral, la cantidad de calor requerido para esterilizar el medio, así como para mantener el proceso a un temperatura de 30 °C por un periodo de 5 d, también puede estar relacionado con la emisión de un efluente importante a la planta de tratamiento de aguas residuales.

Para tratar de visualizar las categorías de impacto más afectadas se llevó acabo la normalización de los datos. Notablemente las categorías con mayor impacto normalizado son las correspondientes a ecotoxicidad y toxicidad, como lo muestra la Figura 3, es evidente que la etapa Z es la que representa la mayor proporción de efecto osbre estas categorías.

Emerge en la parte inferior impactos modestos en la categoría de acidificación terrestre, en este sentido la etapa M es la que representa la mayor parte de este efecto. Esto posiblemente está relacionado con las subetapas de purificación de metano (que emite CO_2 y H_2S) y cogeneración de calor y energía eléctrica a partir del metano purificado.

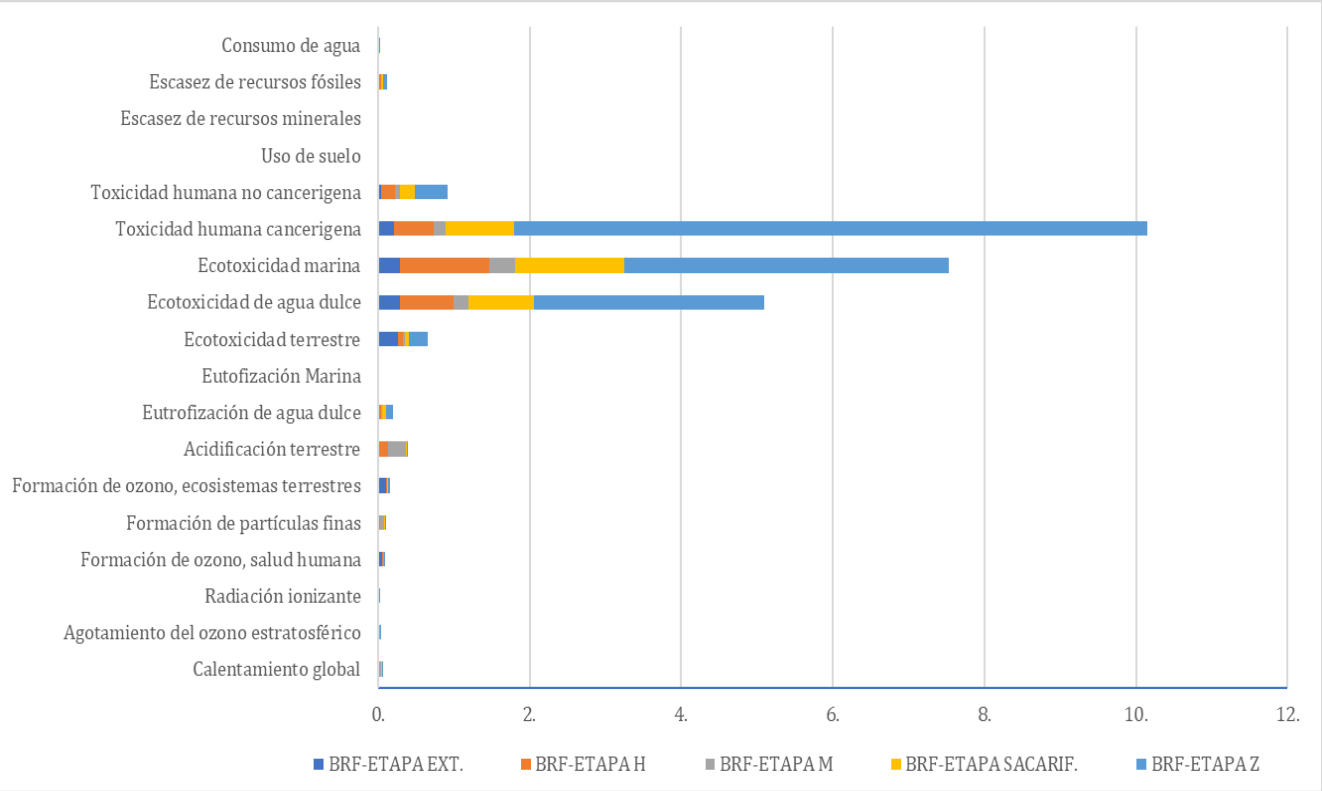


Figura 3. Tendencias de los efectos normalizados en puntos medios de las etapas de la BRF H-M-Z-S sobre las categorías de impactos.

Conclusiones

Se encontró que el uso de carbón activado en la detoxificación de los HL de la sacarificación contribuyó notablemente a los impactos ambientales. A su vez, esos impactos se relacionaron también con la minería de carbón y su procesamiento para convertirlo en carbón activado. Desde el punto de vista energético global, la biorrefinería resultó deficitaria en carga térmica y productora neta de energía eléctrica.

Se encontró que la etapa Z de la BRF tiene una mayor contribución en 11 de las 18 categorías de impacto por lo que se siguiere una evaluación exhaustiva de la etapa para identificar si los productos obtenidos compensan el impacto de esta etapa en la BRF global.

Agradecimientos

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

Referencias

ISO (2006a). Organizacion Internacional de Normalizaci on, 2006. ISO 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines.

ISO (2006b). Organizacion Internacional de Normalizaci on ISO-norm, I.S.O., 2006. Environmental Management-Life Cycle Assessment-Principles and Framework ISO 14040: 2006. ISO, Geneva, Switzerland.

Escamilla-Alvarado C., Poggi-Varaldo H.M., Ponce-Noyola M.T. (2017). Bioenergy and bioproducts from municipal organic waste as alternative to landfilling: a comparative life cycle assessment with 14 prospective application to Mexico. *Environ. Sci. Pollution Res. 24* (33): 25602–25617

Escamilla-Alvarado C., Poggi-Varaldo H.M., Ponce-Noyola M.T. (2013 a). Use of organic waste for the 16 production of added-value holocellulases with Cellulomonas flavigena PR-22 and Trichoderma reesei MCG 80. *Waste Manage Res 31* (8): 849-858 18

Escamilla-Alvarado C., Poggi-Varaldo H.M., Ponce-Noyola T., Rıos-Leal, E., Robles-Gonzalez, I., Rinderknecht-Seijas, N. (2015). Saccharification of fermented residues as integral part in a 20 conceptual hydrogen-producing biorefinery. *I. J. of Hydrogen Energy 40*:17200-17211. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.164. 22

Escamilla-Alvarado C., Ponce-Noyola M.T., Poggi-Varaldo H.M., Ríos-Leal E., García-MenaJ., Rinderknecht-Seijas N. (2014). Energy analysis of in-series biohydrogen and methane 24 production from organic wastes. *International Journal of Hydrogen Energy 39*(29): 16587-16594.

Escamilla-Alvarado, C., Ponce-Noyola, M.T., Ríos-Leal, E., Poggi-Varaldo, H.M. (2013 b) A multivariable 26 evaluation of biohydrogen production by solid substrate fermentation of organic municipal wastes in semi-continuous and batch operation. ,(28): 12527-28 12538. ISSN: 0360-3199

Escamilla-Alvarado, C., Ríos-Leal, E., Ponce-Noyola, M.T., Poggi-Varaldo, H.M. (2012). Gas biofuels 30 from solid substrate hydrogenogenic–methanogenic fermentation of the organic fraction of municipal solid waste. *Process Biochemistry 47*: 1572–1587 32

Fava F., Totaro G., Diels L., Reis M., Duarte J., Carioca O.B., Poggi-Varaldo, H.M. Ferreira B.S. (2015). Biowaste biorefinery in Europe: opportunities and research & development needs. *New 34 Biotechnology 32* (1): 100-108. DOI 10.1016/j.nbt.2013.11.003

Huijbregts M.A.J., Steinmann Z.J., Elshout P.M.F., Verones F., Vieira M.D.M., Hollander A., Zijp M., Zelm., Stam G., (2017). ReCiPe 2016-A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level Report I: Characterization RIVM Report 2016-0104. National Institute for 38 Public Health and the Environment P.O. *Box 1 | 3720 BA Bilthoven* the Netherlands www.rivm.nl/en

PRé various authors (2019). SimaPro Database Manual Methods Library. *Report v 4.14.*2, PRé 40 Sustainability, Amersfoort, The Netherlands.

Poggi-Varaldo H.M., Munoz-Paez K.M., Escamilla-Alvarado C., Robledo-Narváez P.N., Ponce-Noyola 42 M.T., Calva-Calva G., Ríos-Leal E., Galíndez-Mayer J., Estrada-Vázquez C., Ortega-Clemente A., Rinderknecht-Seijas N.F. (2014). Biohydrogen, biomethane and bioelectricity as crucial components 44 of biorefinery of organic wastes: A review. *Waste Management & Research 34* (1): 1–13.

Rojas-Rejón O.A., Poggi-VaraldoH.M., Cristiani-Urbina E., Alfredo Martínez A., Ramos-46 Valdivia C., Torre M., Ponce-Noyola T. (2016). Enzymatic saccharification of sugar cane bagasse by continuous xylanase and cellulase production from Cellulomonas flavigena PR-22. *48 Biotechnol Progress* DOI 10.1002/btpr.2213

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Valorización energética de los residuos sólidos mediante la tecnología de gasificación por plasma

Briseño Escalante Juana de Lourdes[1]*, Felipe Mendoza Carlos[2], López Sánchez Felipe[1], Lima Muñoz Enrique[3]

[1]Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, ESIA ZACATENCO, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional, Av. Miguel Bernard s/n, Col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.
[2]Departamento de Biociencias e Ingeniería, CIIEMAD, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de junio de 1520, s/n, Col. La Laguna Ticoman, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07340, México.
[3]Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: jbrisenoe1900@alumno.ipn.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Residuos sólidos urbanos, valorización energética, gasificación por plasma

Keywords:
Municipal solid waste, waste-to-energy, plasma gasification

RESUMEN

Actualmente el problema de los residuos sólidos es una dificultad ambiental, no menos importante que el agua, el aire, el suelo, etc. Por lo tanto, periódicamente se deberían evaluar los métodos de tratamiento y nuevas tecnologías térmicas en la disposición final, con el objetivo de aprovechar la riqueza de los residuos sólidos como fuente alternativa de energía renovable. La conversión térmica de los residuos sólidos (WtE) es una alternativa tecnológica prometedora al futuro del manejo y disposición final, en especial la gasificación por plasma debido a que maximiza la combustión y minimiza la contaminación, generando productos primarios amigables con el ambiente como el syngas (gas de síntesis) y el slag (residuo sólido vitrificado).

ABSTRACT

This work proposes an overview of thermal conversion of solid waste to recovering energy from waste (WtE) by gasification process. Nowadays, solid waste management is very acute, complicated and difficult problem because of population growth and increase in the consumption of goods and services. Furthermore, waste generation will outpace that we need to take urgent action on, about of new thermal technologies as methods of treatment. Those technologies not only treat all types of waste, but also produces many useful byproducts and electricity. On the other hand, the continuing growth in demand for fossil fuel has necessitated the search for alternative sources of renewable energy. Therefore, solid waste are one alternative of recovering energy to electricity but at the present time has not been given adequate attention.

Introducción

Desde que los humanos habitan la tierra, se han producido y desechado todo tipo de residuos, de manera que en la actualidad se han convertido en un problema universal molesto, afectando y contaminando a nivel global el agua, el suelo y el aire (Melosi et al., 2004).

A través de los años, la sociedad ha desarrollado la cultura del consumo de productos de un solo uso, provocando el despilfarro de recursos y poniendo en riesgo su futuro. Como consumidores, la sociedad no ha aprendido a reutilizar y a confinar los residuos.

Los residuos, el ruido, el aire contaminado y las aguas residuales aparecen por diversas causas y requieren soluciones específicas separadas. Por lo tanto, el estudio de la contaminación por residuos sólidos es un proceso que demanda de los mejores esfuerzos de los sectores: científico, industrial, sociocultural y político.

Por largo tiempo y alrededor del mundo, los residuos han representado un problema ambiental serio difícil de manejar pues son abundantes, contaminantes y molestos. En México de manera particular, los métodos actuales de disposición final de residuos sólidos más utilizados están basados en los rellenos sanitarios controlados y no controlados, los tiraderos a cielo abierto y el reciclaje (Kaza et al., 2018).

Por otro lado, el incremento poblacional y la industrialización han aumentado el volumen de residuos generados y la demanda de energía eléctrica. Para satisfacer este creciente requerimiento de energía, hoy en día el 80% de la producción energética mundial proviene de combustibles fósiles, ocasionando agotamiento de recursos, así como graves problemas ambientales (Irfan et al., 2019).

El continuo incremento en la demanda de combustibles fósiles ha obligado a la búsqueda de fuentes alternativas de energías renovables. Una fuente de energía renovable, a la cual no se le ha dado la atención adecuada, son los residuos, especialmente los residuos sólidos.

Claramente la sociedad no debe continuar con la demanda creciente de energía eléctrica y la generación de residuos, sin aprovechar la riqueza de éstos. De ahí ha surgido como alternativa tecnológica renovable de los rellenos sanitarios, la conversión térmica de los residuos sólidos (WtE). En dicho proceso, se reduce el volumen de los residuos, se genera calor y electricidad.

Por otro lado, la tecnología de gasificación es un proceso térmico casi tan antiguo como el de combustión, pero no se desarrolló tanto durante la industrialización debido a la abundante presencia de fuentes de carbono, petróleo y gas natural. Sin embargo, recientemente se ha renovado el interés por estudiar la gasificación por ser una fuente de energía renovable y localmente viable, pues además se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero y se evita la incertidumbre económica provocada por las fluctuaciones e incrementos en los precios de petróleo (Prabir, 2010).

Metodología

La conversión de los residuos sólidos a combustibles líquidos o gaseosos se puede realizar mediante procesos bioquímicos y/ó termoquímicos, ver figura 1 (Prabir,2010).

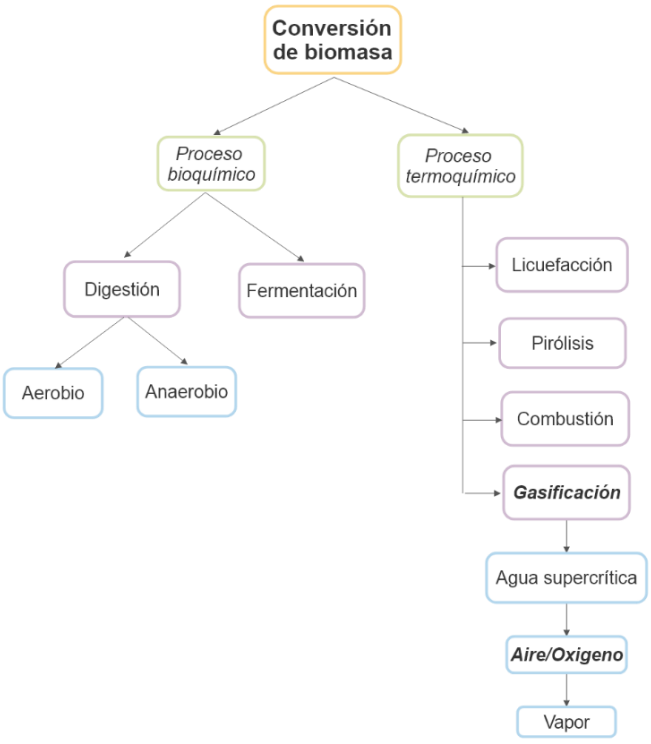


Figura 1. Conversión de biomasa a combustible (Prabir,2010).

La gasificación es un proceso químico que transforma compuestos de carbono como biomasa, en un combustible gaseoso, llamado gas de sínntesis (syngas) rico en CO, H_2 y algunos hidrocarburos saturados, principalmente metano; que pueden ser utilizados como materia prima para la generación de calor o electricidad, a través de un motor de combustión interna, turbina de gas o caldera de vapor en condiciones de oxígeno excedente, ver figura 2.

La gasificación es una técnica energéticamente eficaz para reducir el volumen de los residuos sólidos y recuperar energía.

Esencialmente es el término global utilizado para describir el proceso de combustión parcial de un combustible carbonoso, en el que un combustible es quemado a propósito con menos aire que el estequiométrico. Aunque el proceso se descubrió en el siglo XIX, sólo recientemente se han aplicado para el procesamiento de residuos sólidos.

La combustión también convierte material con carbono en gases pero existen algunas diferencias importantes, por ejemplo: los gases generados de la combustión no alcanzan un valor de calentamiento útil mientras que el gas de la gasificación es de mayor utilidad.

El proceso de gasificación acumula los paquetes de energía en los enlaces químicos mientras que la combustión libera esa energía.

La gasificación se lleva a cabo en un ambiente reductor (deficiencia de O_2) requiriendo calor para su proceso, mientras la combustión se lleva a cabo en un ambiente oxidante desprendiendo calor durante su proceso.

El objetivo de la gasificación y pirólisis no es solo la conversión a energía, sino también es importante el generar un gas de sintésis que se pueda utilizar en un proceso secundario de ciclo combinado.

Sin embargo, la gasificación por plasma es un proceso endotérmico, en el cual la corriente de plasma es utilizada para facilitar el contacto completo del gas-sólido, con la finalidad de calentar las partículas sólidas de un material carbonoso y proveer de especies activas, especies excitadas, especies ionizadas y moléculas activas como el O_3 y NO_x que reaccionarán con las partículas sólidas.

La gasificación por plasma se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado de palsma térmico y los electrodos son localizados a lo largo de la cámara, del reactor, conectados a una fuente de alimentación de voltaje de CC o CA, con el objetivo de inducir la descarga eléctrica dentro del reactor a través de las antorchas de plasma, ver figura 3.

A su vez, la fluidización de partículas provoca una mezcla concentrada de gas de plasma y partículas sólidas, distribuidas uniformemente; por lo que la flama de plasma y el lecho fluidizado sirven como medios de reacción entre gas-sólido y sólido-sólido, debido a las temperaturas elevadas, a la transportación física y a la atmósfera química activa formada, ver figura 4 (Du et. al, 2018).

En años recientes, la "gasificación de residuos de petróleo" ha tenido popularidad para la sintesis de hidrocarburos ligeros. Las plantas de gasificación se han dedicado a generar mezclas de carbón y otros hidrocarburos. La hidrogenación o hidrogasificación implica agregar H_2 al carbón y producir un combustible con contenido alto de área de contacto H/C.

Otra opción nueva es la "gasificación supercrítica" y puede ser utilizada con biomasa que contenga humedad.

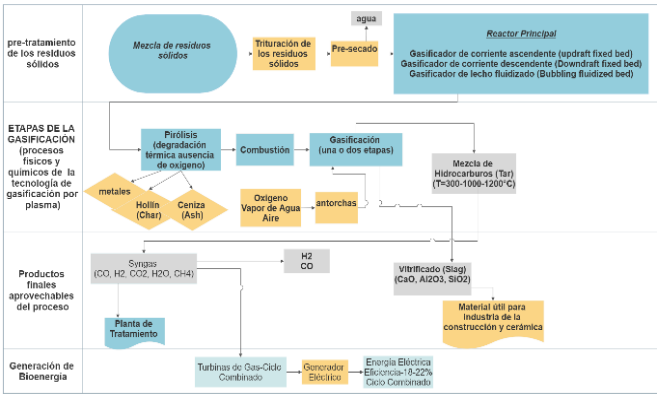


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de gasificación por plasma (fuente propia).

Generadores de plasma por descarga eléctrica gaseosa:

*Tipos de descarga: **corona, luz y arco eléctrico***

Fuentes de energía eléctrica para generación de plasma:

Descarga eléctrica	*Descarga por pulsos*
❑ DC (ver figura 3)	❑ Condensador
❑ AC (ver figura 3)	
❑ RF	
❑ Microondas	

Figura 3. Tipos de generación de plasma (fuente propia).

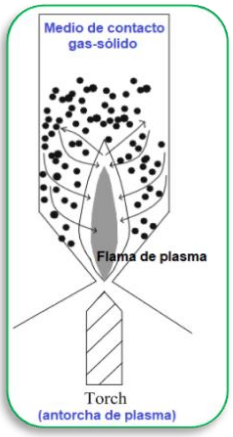


Figura 4. Representación medio de contacto gas-sólido (Du et. al, 2.18).

Tecnologías de gasificación

Los reactores utilizados en la gasificación son clasificados principalmente con base en la interacción que tienen las cargas; en este caso el gas de trabajo y los residuos sólidos alimentados.

El proceso de interacción gas-sólido se lleva a cabo a través de la fluidización, que es un proceso donde se inyecta una corriente gaseosa dentro de un lecho o cama de partículas, las cuales se comportan como un fluido y dependen de la velocidad del gas para mantenerse en movimiento.

Basados en esta configuración los gasificadores son divididos en 3 grupos principales (Prabir,2010):

Lecho fijo

Lecho fluidizado

Lecho arrastrado

Una característica de los gasificadores es la forma en la que el combustible (residuo sólido) entra en contacto con las etapas del proceso (Quaak,1999). En la figura 5 se menciona la clasificación de los gasificadores de acuerdo a cada grupo.

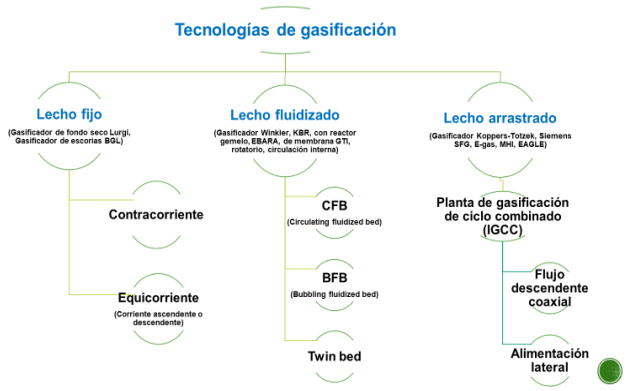


Figura 5. Tecnologías de gasificación y fuentes comerciales (Prabir,2010; Pérez, 2017).

Objetivo del trabajo

Comparar diferentes tecnologías térmicas para el aprovechamiento de los residuos sólidos (urbanos y de manejo especial) y explorar su viabilidad aplicable en México.

Justificación del problema

En el contexto mundial, la demanda de energía se ha incrementado debido al crecimiento poblacional y a la industrialización. Para satisfacer este creciente requerimiento de energía, aproximadamente el 80% de esta demanda está siendo cubierta por combustibles fósiles, ocasionando agotamiento del recurso, así como graves problemas ambientales (Irfan et al., 2019).

Por lo tanto, existe una creciente necesidad de explorar fuentes alternas sustentables para cubrir los requerimientos futuros de energía, la disposición final de los residuos y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. De manera que las tecnologías de tratamiento térmico de residuos, parecen ser un enfoque prometedor para la generación de energía sostenible.

Actualmente una fuente de energía renovable a la que no se le ha puesto atención adecuada, son los residuos, especialmente los residuos sólidos.

En México el tratamiento y disposición final de los residuos se realiza mediante rellenos sanitarios (controlados y no controlados), tiraderos a cielo abierto y el reciclaje. Mientras que en otros países ocupan alguna tecnología térmica para el tratamiento de residuos, tal es el caso de Australia, Austria, Bélgica, Las Bermudas, Islas Vírgenes Británicas, Bulgaria, Canadá, Chile, China, República Checa, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Francia, Alemania, Groenlandia, Hungría, Islandia, Irán, Irlanda, Italia, Japón, Corea del Sur, Lituania, Luxemburgo, Malta, Mónaco, países Bajos, Noruega, Polonia, Portugal, Catar, Rumania, Singapur, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suecia, Suiza, Ucrania, Reino Unido y Estados Unidos (Kaza et al., 2018).

Método de trabajo

Aplicar la investigación cualitativa, evaluando teorías existente en libros, artículos y revistas científicas de acceso abierto, bases de datos indexadas relacionadas con las tecnologías térmicas para el tratamiento de residuos sólidos e indicando ventajas y desventajas de cada proceso.

La metodología de análisis de datos fidedignos ayudará a seleccionar parametros de prueba del sistema y del gasificador, con el fin de optimizar la información que se utilizará en el modelo matemático a través de MATLAB.

La información obtenida en MATLAB se utilizará para la caracterización y simulación del proceso de gasificación por plasma de residuos sólidos. Este modelo de equilibrio para gasificación será simulando mezclas uniformes en el reactor, sin tomar en cuenta parámetros de tiempo y espacio. Optimizando las variables fijas de entrada se obtendrán las variables o parámetros de salida a través del software de *ASPEN PLUS*® (Khuriati, et al., 2006). ver figura 6.



Figura 6. Metodología: Investigación Cualitativa.

Resultados y discusión

Encontrar parámetros óptimos de la literatura científica aplicables al modelo matemático seleccionado y analizado en MATLAB.

Mediante el análisis de ventajas y desventajas de las tecnologías térmicas de residuos, verificar que la gasificación por plasma cuente con mayores beneficios que las otras tecnologías.

Indicar mediante un análisis FODA los beneficios de implementar la gasificación por plasma como una alternativa complementaria del manejo de residuos sólidos.

Encontrar el modelo matemático óptimo para la simulación de variables en el software seleccionado.

Fundamentar que la gasificación por plasma es una tecnología viable, rentable y accesible que puede ser considerada como opción complementaria en el tratamiento de residuos sólidos.

Conclusiones

Con el desarrollo del presente trabajo, se espera demostrar mediante el análisis de ventajas y desventajas, y la simulación en *ASPEN PLUS®* versus la literatura científica que la tecnología de gasificación por plasma, es el proceso tecnológico de conversión térmica de residuos sólidos (WtE) optimo para producir calor y electricidad, con impactos positivos en el ambiente, que puede ser adaptada a los sistemas actuales de tratamiento de residuos sólidos en México.

Por otro lado, se pretende mencionar que las plantas de gasificación por plasma son una opción rentable a largo plazo en el campo de la energía renovable.

Agradecimientos

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de las becas otorgadas para la realización del presente trabajo de investigación.

Referencias

Fabry F., Rehmet C., Rohani V., Fulcheri L. (2013). Waste gasification by thermal plasma: A review. *Waste and Biomass Valorization*, *4*(3), 421–439. https://doi.org/10.1007/s12649-013-9201-7

Díaz Sánchez Hugo (2013). Análisis y simulación de un reactor de gasificación usando dinámica de fluidos computacional. Tesis de maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, México

Du C., Qiu R., Ruan J. (2018). plasma fluidized bed. In Advanced Topics in Science and Technology in China. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5819-6_1

Elías Castells Xavier (2009). Reciclaje de Residuos Industriales, 2 da. Edición, Díaz de Santos, p. 516-996

Elías Castells Xavier (2005). Tratamiento y Valorización Energética de Residuos, Díaz de Santos, p. 1-1217

Grover I. Velma, Kaur Grover Vaneeta, Hogland William, (2002). Recovering Energy from Waste. Various Aspects, Science Publishers, Inc., p. 1-48

Janajreh, I., Raza, S.S., Valmundsson A.S. (2013). Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification. *Energy Conversion and Management*, *65*, 801–809. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.010

Kaza, S., Bhada-Tata P. (2018). Decision Maker's Guides for Solid Waste Management Technologies. *World Bank*. https://doi.org/10.1596/31694

Khuriati A., Purwanto P., Setiyo Huboyo H., Suryono S., Bawono Putro A. (2018). Application of aspen plus for municipal solid waste plasma gasification simulation: Case study of Jatibarang Landfill in Semarang Indonesia. *Journal of Physics: Conference Series*, *1025*(1). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1025/1/012006

Irfan M., Li, A., Zhang L., Javid M., Wang M., Khushk S. (2019). Enhanced H_2 Production from Municipal Solid Waste Gasification Using Ni–CaO–Ti O_2 Bifunctional Catalyst Prepared by dc Arc Plasma Melting . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58*(29), 13408–13419. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01999

Melosi Martin V., (2005). Garbage in the cities. Refuse, reform and the environment. University of Pittsburgh Press, p. 1-320

Prabir Basu (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Elsevir, p. 1-11

Pérez Bayer Juan Fernando (2017). Gasificción de biomasa para generaciíon de energía a pequeña escala. Universidad de Antioquia, Colombia. http://eventos.uanl.mx/energias_renovables/presentaciones/03_juan_fernando_perez.pdf

Quaak Peter, Knoef Harrie, Stassen Hubert (1999). Energy from Biomass. A review of combustion and gasification technologies. The World Bank, p. 26-39

Rojas-Perez F., Castillo-Benavides J.A., Richmond-Navarro G., Zamora E. (2018). CFD Modeling of Plasma Gasification Reactor for Municipal Solid Waste. *IEEE Transactions on Plasma Science*, *46*(7), 2435–2444. https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2844867

Tchobanoglous George (1994). Gestión integral de residuos sólidos, volumen 2, McGraw-Hill, p. 687-751

Zhang Q., Dor L., Biswas A.K., Yang W., Blasiak W. (2013). Modeling of steam plasma gasification for municipal solid waste. *Fuel Processing Technology*, *106*, 546–554. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.026

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Fertilizante orgánico a partir de mezclas de residuos orgánicos de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018

Pérez Ramírez Mayra Cristell[1], Laines Canepa José Ramón[1], Barceló Quintal Icela Dagmar[2], Ávila Lázaro Israel[1]*

[1]Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5. S/N, Entronque a Bosques de Saloya. Villahermosa, Centro, Tabasco. C.P. 86150. 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: ing.avilaisrael@yahoo.com.mx

Recibido:
14/septiembre/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Compostaje, estabilidad, fertilizante

Keywords:
Composting, stability, fertilizer

RESUMEN

El presente trabajo realizó un proceso de compostaje de excreta de borrego (EB) y mezclas con paja y vegetales de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018. Se determino el pH, Conductividad eléctrica (CE), nitrógeno (N), relación C/N, fósforo (P) y potasio (K). Al final del proceso la EB tuvo % de N de 2.27, pH de 8.12, CE 8.34 dS/m, C/N 16.7, % de P de 3.8 y K con 46.87. La mezcla de EB con paja, un pH de 8.12, CE 7.59 dS/m, % de N de 2.22, C/N de 18.2, un % de P de 2.92 y K con 14.58. Para la mezcla EB con vegetales un pH de 7.94, CE 7.92 dS/m, % de N de 2.71, C/N de 13.67, un % de P de 3.14 y K con 21.87. De acuerdo con la NMX se determinaron compostas tipo II y III y se considera un fertilizante orgánico.

ABSTRACT

The present work carried out a composting process of sheep excreta (EB) and mixtures with straw and vegetables in accordance with NMX-AA-180-SCFI-2018. The pH, electrical conductivity (CE), nitrogen (N), C/N ratio, phosphorus (P) and potassium (K) were determined. At the end of the process, the EB had % of N of 2.27, pH of 8.12, EC 8.34 dS/m, C/N 16.7, % of P of 3.8 and K with 46.87. The mixture of EB with straw, a pH of 8.12, EC 7.59 dS/m, % of N of 2.22, C/N of 18.2, a% of P of 2.92 and K with 14.58. For the mixture EB with vegetables a pH of 7.94, EC 7.92 dS/m, % of N of 2.71, C/N of 13.67, a% of P of 3.14 and K with 21.87. According to the NMX, type II and III compost were determined and it is considered an organic fertilizer.

Introducción

Las excretas de los animales manejados inadecuadamente generan impactos negativos ambientales y económicos a nivel mundial. La Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura, (FAO por sus siglas en inglés) reporta que la descomposición de estos residuos sin ningún tratamiento emite gases de efecto invernadero (GEI) y son un problema para la salud humana. A nivel mundial se han desarrollados diversos estudios de investigación sobre la sustentabilidad del compostaje y vermicompostaje. En 2018 se realizó un estudio de vermicompostaje con diferentes mezclas (paja de arroz, estiércol de vaca y desechos de papel) empleando *Eisenia foetida*, lo cual obtuvieron mayor contenido de nutrientes y metales pesados en el vermicompost que en el pre-composteo y una estabilización de la relación C/N al final del proceso (Sharma et al., 2018). El objetivo de este trabajo es evaluar el pre-composteo de EB y mezclas para comparar la calidad de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018 como primera etapa, para después someterlas a vermicompostaje con lombrices de la Especie *Eisenia Foetida* como segunda etapa.

Metodología

Área de estudio

El estudio se realizó en el rancho el "Rodeo". Ubicado en la ranchería Aquiles Serdán, en el municipio de Jalapa, Tabasco, las coordenadas N 17.844261 y O -92.816922 del área.

Pre–compostaje y montaje

La excreta de borrego se sometió a una estabilización, con la finalidad de conseguir las características requeridas para la sobrevivencia de las lombrices durante el vermicompostaje de acuerdo a la norma NMX-FF-109-SCFI-2008. De acuerdo a la cuantificación de la generación de la excreta de borrego se tomó una muestra representativa de 100 kilos para su pre- composteo, lo cual consistió en vaciar los costales de excreta de borrego a la pileta. Aplicando la NOM-021-RECNAT-2000.

Caracterización analítica del sustrato

La muestra de excreta de borrego fue caracterizada, aplicando la NMX-AA-016-1984, para determinar el contenido de humedad se secaron en un horno feliza®, por 24 h a una temperatura de 103 ± 105. Se molieron manualmente, se homogeneizaron y se tamizaron a través de una malla de 1.0 mm de luz, para las determinaciones física y química. Inmediatamente se guardaron en bolsas de plástico etiquetadas.

Determinación del pH y conductividad eléctrica

La determinación de pH se realizó de acuerdo con la técnica AS-02 de la NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2000). la conductividad eléctrica se realizó de acuerdo con el método Soriano y Pons establecido en la técnica AS-18 de la misma NOM. Se pesaron 5 g de cada muestra colocándolo en un vaso precipitado se le adicionó 25 mL de agua destilada y se agitaron durante 10 min. consecutivamente se introdujo los electrodos en la suspensión de la muestra y se procedía anotar la lectura.

Determinación de Nitrógeno

La determinación de Nitrógeno se realizó por el método semi Micro-Kjeldah, donde se pesó 0.1 g. de muestra, se agregó en un matraz de bola, se le adicionó 1.1 g de catalizador de nitrógeno, y 3 mL de Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) seguidamente se llevó a la cámara de digestión hasta que la MO se oxidara y se dejó por 1 h. Posterior a eso se llevó al proceso de destilación, El nitrógeno amoniacal se determinó por titulación con ácido sulfúrico 0.05 N. El punto de equivalencia de la titulación ocurrió cuando la solución vira de verde a rosado.

Determinación de la relación C/N

Este es el parámetro utilizado como control de calidad de los residuos sólidos dentro de un sistema, en base a la NMX-AA-067-1985. La relación C/N está en función del % MO. obtenida de acuerdo a la constante de Jackson y % NT. Para determinar el COT se multiplica el % de MO x 0.58. Dónde: 0.58 = constante dada por Jackson. Por lo tanto, la ecuación para determinar la relación C/N es:

$$(\mathrm{C/N}) = \frac{(\%MO) * (0.58)}{(\%N)} \qquad (\mathrm{C/N}) = \frac{(\%C.O)}{(\%N)}$$

Determinación de Potasio (K)

El potasio, se determinó de acuerdo con el método Determinación de potasio en fotómetro HANNA. Las muestras se colocaron en tubos de centrifuga, se les adicionó 50 mL de agua destilada y se llevaron a una centrifuga marca HERMLE® Z400 a 3500 revoluciones por minuto (rpm) durante cinco minutos se tomaron 2 de mL muestra y se aforó en 48 mL de agua destilada. Las muestras fueron leídas en un fotómetro para el análisis de nutrientes HANNA® HI 83225 utilizando reactivo A HI93750A-0 y reactivo B HI93750B-0.

Estabilización de la relación C/N de la pre-composta de borrego.

Después de un tiempo de 45 días, se realizó una prueba de viabilidad para la supervivencia de las lombrices en la pre-composta de borrego. Esta prueba permite de manera empírica conocer si el material tiene una relación

C/N adecuada y está listo para que las lombrices realicen la degradación del material orgánico. (González-Rosales et al., 2019). Como la prueba de supervivencia de las lombrices en la pre-composta de borrego fue negativa, se realizaron dos mezclas buscando estabilizar la relación C/N: a) una mezcla que contenían excreta de borrego y paja, b) excreta de borrego y vegetales. Debido a que, en la primera mezcla, la prueba de viabilidad las lombrices fueron negativa (Las lombrices no se adaptaron a la mezcla), se composteo durante un tiempo de 45 días. Como la segunda mezcla permitió la adaptabilidad y supervivencia de las lombrices, se procedió a realizar el vermicompostaje inmediatamente. A cada mezcla, se le realizaron los parámetros en base a la norma NMX-FF-109-SCFI-2008 con la finalidad de monitorear las características del compostaje durante el proceso.

Resultados y discusión

Parámetros de control del proceso de pre-composteo en laboratorio: EB

pH

En la Figura 1, se muestran los resultados del comportamiento de pH del pre-composteo. Se observa que el pH máximo de 8.4 fue alcanzado a los 60 días de pre-composteo. Esto se debe, a la pérdida de los ácidos orgánicos y la generación de amoníaco procedente de la descomposición de las proteínas (Sánchez-Monedero, 2001). Se observa que a los 90 días se obtuvo un pH de 8.12, lo cual indica un síntoma de una buena descomposición (Moreno y Moral, 2008).

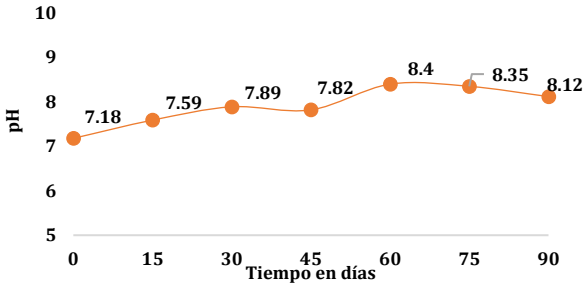


Figura 1. Comportamiento del pH del pre-composteo.

Conductividad eléctrica

En la Figura 2, se muestra el comportamiento de la CE del proceso de pre-composteo a los 90 días. Se observa que en el inicio del proceso fue de 9.44 dS/m. Está se determina por la naturaleza y composición del material de partida, fundamentalmente por su concentración de sales y la presencia de iones amonio o nitrato (Sánchez-Monedero, 2001). Sin embargo, hubo un descenso a los 30 días de 7.78 dS/m, esto se entiende, que cuando ocurre a veces un descenso de la CE durante el proceso, puede deberse a fenómenos de lixiviación provocados por la humectación de la masa. Obteniendo al final del proceso 8.34 dS/m, que generalmente se debe a la mineralización de la materia orgánica (Moreno y Moral, 2008).

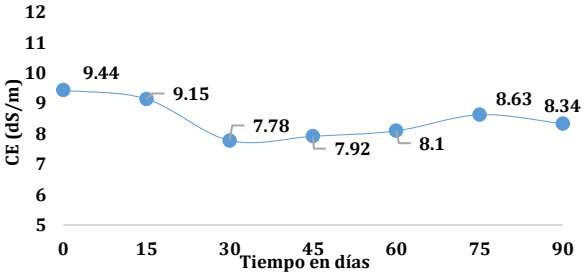


Figura 2. Comportamiento de la CE a los 90 días.

Nitrógeno

En la Figura 3, se muestra el comportamiento de Nitrógeno del proceso de pre-composteo. El nitrógeno es un elemento esencial para la reproducción celular debido a la naturaleza proteica del protoplasma (Díaz et al., 2004). En la figura se observa que en el día 45 se obtiene el valor más alto de N con 2.45 %, por lo tanto, la concentración del N depende fundamentalmente de la naturaleza del material empleado y de la degradación de la materia orgánica, sin embargo, hubo una disminución en los días 75 y 90 con 2.32% y 2.27% respectivamente., Esto se debe a que la concentración de N sufre leves oscilaciones teniendo perdidas por volatilización de amoniaco durante el proceso.

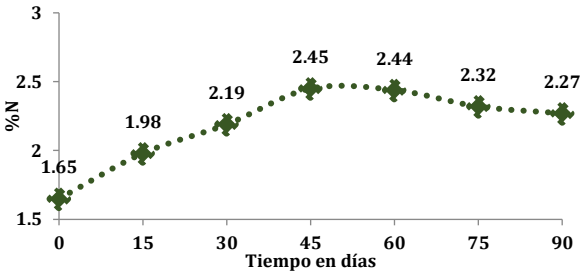


Figura 3. Comportamiento de NT en el proceso de pre-compostaje.

Relación C/N

En La figura 4, muestra el comportamiento respecto al tiempo de la relación C/N en el proceso. En la Figura se observa una relación C/N inicial de 28.5, ya que para un correcto compostaje los microorganismos utilizan 30 partes de C por cada una de N; por esta razón se considera que el intervalo de C/N óptimo para el proceso es de 25-35 (Jhorar et al., 1991). Sin embargo, conforme pasa el tiempo la relación C/N va descendiendo, pero a partir del día 45 se encuentra una estabilización de 16.8 manteniendo esta relación hasta los 90 días. Zhu et al., (2006) consideran que un compost es suficientemente

estable o maduro cuando C/N < 20 aunque esta es una condición necesaria pero no suficiente.

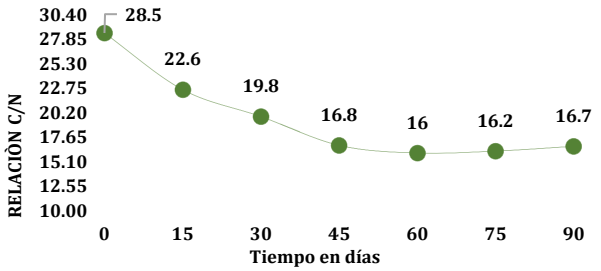


Figura 4. Comportamiento de la Relación C/N a los 90 días del proceso.

Fósforo

En la figura 5, se presentan los valores de la concentración de fósforo disponible en el proceso de pre-composteo. Se observa que el porcentaje más alto de 3.99 % de fósforo se presentó a los 75 días, esto se debe a la disponibilidad de los elementos nutritivos que posee el sustrato a compostear y aunque el fósforo es un nutriente importante debe estar presente en condiciones mínimas para que el proceso se lleve a cabo de manera correcta (Moreno y Moral, 2008).

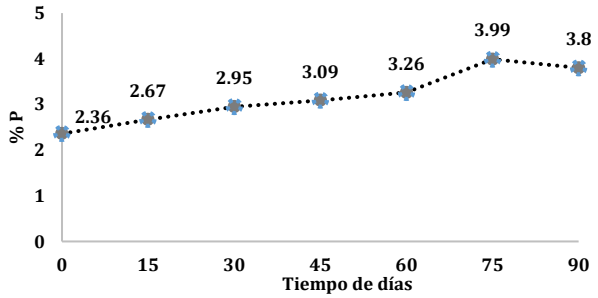


Figura 5. Comportamiento del Fósforo del pre-composteo.

Potasio

En la figura 6, muestran los resultados en porcentajes de potasio en los 90 días. Se observa un incremento considerable a partir de los 60 días de 45.83%, esto se debe que el potasio juega un papel vital en la síntesis de proteínas y de carbohidratos (FAO, 2013), sin embargo, la presencia de cantidades mayores a las estrictamente necesarias podría ser tóxica para los microorganismos implicados en el compostaje (Moreno y Moral, 2008).

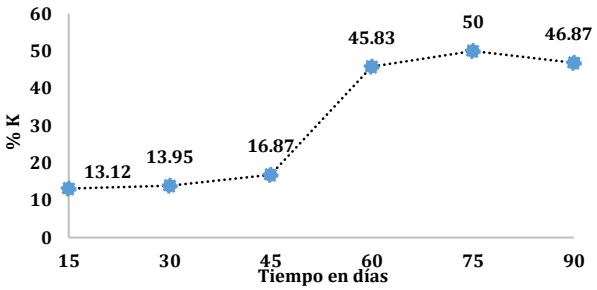


Figura 6. Comportamiento del Potasio del pre-composteo.

Parámetros de control del proceso de pre-composteo en EB con paja

pH

La Figura 7, muestra los resultados del comportamiento de pH de la mezcla en el pre-composteo. Se observa un incremento a través del tiempo, obteniendo al final del proceso un valor de 8.12. Regularmente los procesos con la aireación adecuada conducen a productos finales con un pH de 7 y 8 valores más bajos son indicativos de fenómenos anaeróbicos (Suler et al., 1977).

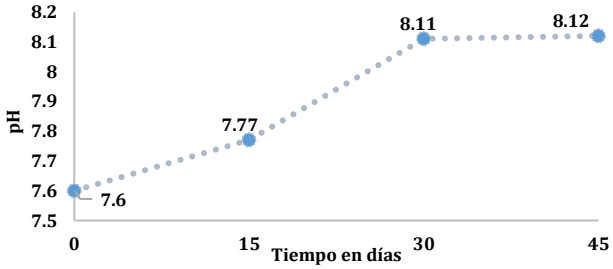


Figura 7. Comportamiento del pH del pre-composteo: paja-EB.

Conductividad eléctrica

En la Figura 8, se muestra el comportamiento de la CE del proceso de pre-composteo en la mezcla a los 45 días. Se puede observar un aumento desde 5.68 dS/m al inicio hasta 7.56 dS/m al final del proceso.

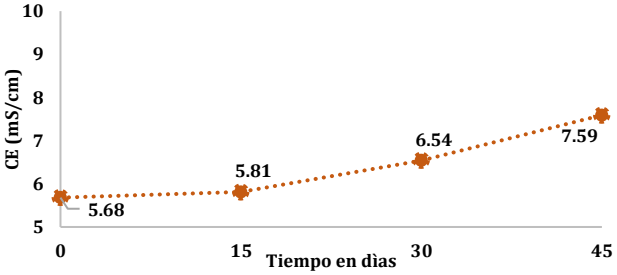


Figura 8. Comportamiento de la CE del pre-composteo: paja-EB.

Nitrógeno

En la Figura 9, se muestra el comportamiento de Nitrógeno del proceso de pre-composteo. En la Figura

siguiente, se observa un inicio de 1.25 % con un incremento al final de 2.22 % de N.

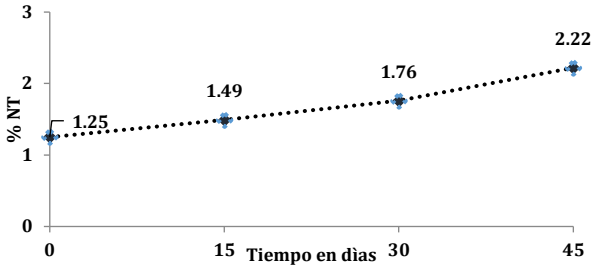


Figura 9. Comportamiento de NT del pre-composteo: paja-EB.

Relación C/N

En la Figura 10, se muestra el comportamiento de la relación C/N en el Pre-composteo de la mezcla con respecto al tiempo. Se observa un descenso en la relación C/N de 36.3 al inicio hasta 18.2 al final.

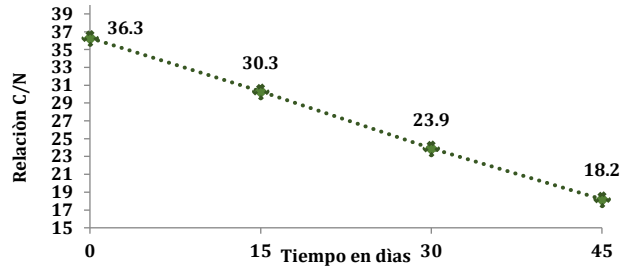


Figura 10. Comportamiento Relación C/N del pre-composteo: paja-EB.

Fósforo

En la Figura 11, se muestran los valores de la concentración de fósforo disponible en el proceso de pre-composteo. Se puede observar un aumento desde 2.28 % al inicio hasta 2.92 % al final del proceso.

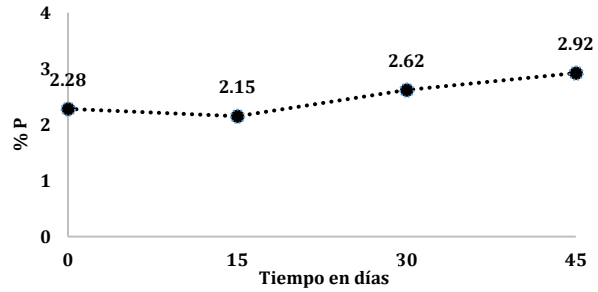


Figura 11. Comportamiento del Fósforo del pre-composteo: paja-EB.

Potasio

La figura 12, muestran los resultados en porcentajes de potasio en el proceso. Se observa que el porcentaje de potasio a los 15 días fue de 14.79, con un incremento desde el inicio de 0.72 % por día. sin embargo, los resultados se mantuvieron con un incremento por día de 0.007 % desde el día 15 hasta el final del proceso.

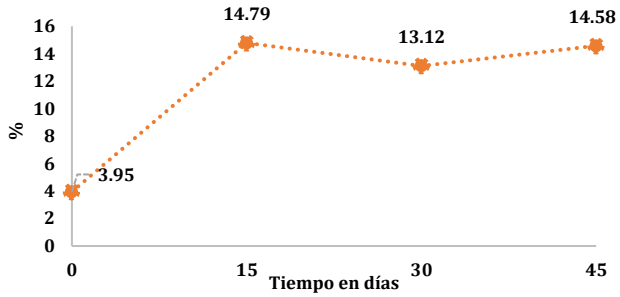


Figura 12. Comportamiento del Potasio del pre-composteo: paja-EB.

Caracterización inicial de la mezcla de EB-vegetales

En este apartado sólo se presenta la caracterización inicial de la mezcla mencionada. No se presentan los valores del análisis de control en campo y laboratorio debido a que se realizó la prueba de viabilidad a la mezcla y se pudo observar que las lombrices se adaptaron y sobrevivieron.

La Tabla 1, muestra las características iniciales de la mezcla de excreta de borrego paja y vegetales. Se observa, que la muestra tiene un porcentaje promedio de materia orgánica (MO) de 63.99, de carbono orgánico (CO) de 37.12, de nitrógeno total (NT) de 2.71, un (pH) de 7.94, una (CE) de 7.92 y una relación de C/N de 74.81.

Tabla 1. Características iniciales de la mezcla:EB-Vegetales.

Parámetro	Unidad	Muestras			
		1	2	3	Promedio
Humedad	%	45.5	44.9	45.7	45.4 ± 0.42
pH		7.9	7.9	7.9	7.9 ± 0.04
CE	dS/m	7.9	7.9	7.9	7.9 ± 0.02
CENIZAS	%	35.6	36.0	36.2	36.0± 0.30
MO	%	64.3	63.9	63.7	63.9 ± 0.24
CO	%	37.3	37.1	36.9	37.1 ± 0.17
NT	%	2.7	2.7	2.6	2.7 ± 0.03
C/N		13.6	13.5	13.8	13.6 ± 0.13

Calidad y tipo de la composta de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018.

La tabla 2 establece las especificaciones donde se establecen tres tipos de compostas (Tipo I, II, y III) de acuerdo con la norma antes mencionada.

La Tabla 3, muestra los resultados del cotejo de los valores del pre-composteo de EB con los valores establecidos en la norma antes mencionada en la Tabla 2. El signo ✔ indica los valores que cumple la composta de

excreta de borrego. Se observan valores que cumplen rangos de los tres tipos de composta de la Norma. Sin embargo, la mayoría de los parámetros están establecidos en la composta de tipo III.

La Tabla 4, muestran los resultados del cotejo de los valores del pre-composteo de la mezcla excreta de borrego-paja con las especificaciones del tipo de composta. Se observa que los resultados de la mezcla corresponden a la composta tipo III sin embargo, también se observa que el valor de la conductividad eléctrica está dentro de los valores de la composta tipo II.

Tabla 2. Especificaciones por tipo de composta por norma.

Parámetros	Valoración de Tipo de composta		
	I	II	III
Humedad (%)	25 - 35		< 35 - 45
pH	6.7 – 8.5		
Conductividad eléctrica (dS/m)	0.5 - ≤ 4	4 - ≤ 8	8 ≤ - 12
Materia orgánica (%)	≥ 50	30 - 50	20 - 30
Carbono orgánico total (%)	Mínimo 10 % debe indicarse en la etiqueta el resultado del último análisis realizado		
Nitrógeno total (%)	3	2	1
Relación C/N (%)	15 - ≤ 20	20 ≤ 25	
Macronutrientes primarios Fósforo (P), Potasio (K) en (%MS)	De 1 % a 3% en cualquiera de ellos y su suma ≤ 7%: debe portar la leyenda "Composta – mejorador de suelo orgánico" si cualquiera excede 3 % o la suma es mayor a 7% debe portar la leyenda "Fertilizante orgánico" y se debe indicar las cantidades para cada macronutriente.		
Granulometría	≤ 10 mm	10 mm ≤ 30 mm	
Fitotoxicidad (Índice de Germinación, IG)	IG > 90%	IG 85% a 90%	IG 80% a 85%
Temperatura medida a una profundidad ≥ 50 cm	25°C – 35°C		36°C – 50°C

Tabla 3. Valoración de la pre-composta de EB.

Parámetros	Valores	Valoración de Tipo de composta		
		I	II	III
Humedad (%)	68.08			✔
pH	8.12			✔
Conductividad eléctrica (dS/m)	8.34			✔
Materia orgánica (%)	63.9	✔		
Carbono orgánico total (%)	37.1			✔
Nitrógeno total (%)	2.27	✔		
Relación C/N (%)	16.7	✔		
Macronutrientes primarios Fósforo (P), Potasio (K) en (%MS)	3.8 46.87	"Fertilizante orgánico"		
Granulometría	-	-	-	-
Fitotoxicidad (Índice de Germinación, IG)	-	-	-	-
Temperatura medida a una profundidad ≥ 50 cm	28 °C		✔	

Tabla 4. Valoración de la pre-composta de EB:paja

Parámetros	Valores	Valoración de Tipo de composta		
		I	II	III
Humedad (%)	45.42			✔
pH	7.94			✔
Conductividad eléctrica (dS/m)	7.92		✔	
Materia orgánica (%)	63.99	✔		
Carbono orgánico total (%)	37.12			✔
Nitrógeno total (%)	2.71	✔		
Relación C/N (%)	13.67	✔		
Macronutrientes primarios Fósforo (P), Potasio (K) en (%MS)	3.14 21.87	"Fertilizante orgánico"		
Granulometría	-	-	-	-
Fitotoxicidad (Índice de Germinación, IG)	-	-	-	-
Temperatura medida a una profundidad ≥ 50 cm	-		✔	

La Tabla 5, muestran los resultados del cotejo de los valores del pre-composteo de la mezcla excreta de borrego-paja-vegetal con las especificaciones del tipo de composta. Se observa que los resultados de la mezcla corresponden a la composta tipo III, sin embargo, también se observa que el valor de la conductividad eléctrica está dentro de los valores de la composta tipo II.

Tabla 5. Valoración de la pre-composta de EB:paja-vegetal

Parámetros	Valores	Valoración de Tipo de composta		
		I	II	III
Humedad (%)	45.42			✔
pH	7.94			✔
Conductividad eléctrica (dS/m)	7.92		✔	
Materia orgánica (%)	63.99	✔		
Carbono orgánico total (%)	37.12			✔
Nitrógeno total (%)	2.71	✔		
Relación C/N (%)	13.67	✔		
Macronutrientes primarios Fósforo (P), Potasio (K) en (%MS)	3.14 21.87	"Fertilizante orgánico"		
Granulometría	-	-	-	-
Fitotoxicidad (Índice de Germinación, IG)	-	-	-	-
Temperatura medida a una profundidad ≥ 50 cm	-		✔	

Conclusiones

Con base en el análisis de resultados y de acuerdo con la NMX-AA-180-SCFI-2018 se determinó que las compostas obtenidas son de tipo II y tipo III y se considera como un fertilizante orgánico.

Se sugiere que todo el material como las excretas de animales deben pasar por un proceso de precompostaje antes de aplicar el vermicompostaje. El factor del tiempo es importante para lograr una composta de calidad.

Agradecimientos

Al laboratorio de Química y Fisicoquímica Ambiental de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Unidad Azcapotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana por la estancia de investigación.

Referencias

Díaz M.J., Madejón E., Cabrera F., Jiménez L., De Bertoldi M. (2004). Using a second-order polynomial model to determine the optimum vinasse/grape marc ratio for in-vessel composting. *Compost Science and Utilization, 12*(3), 273–279. Doi.org/10.1080/1065657X.2004.10702192

FAO (2013). Manual de compostaje del agricultor. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe. Retrieved from http://www.fao.org/3/a-i3388s.pdf

González-Rosales G., Nieto-G.A., Murillo-A.B., Ramírez-S.R., Villavicencio-Floriani E. (2019). Lombricomposta. Guía Para Su Elaboración. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, Ed. Trillas. Trillas. p.96

Jhorar B.S., Phogat V., Malik R. S. (1991). Kinetics of Composting Rice Straw with Glue Waste at Different Carbon: Nitrogen Ratios in a Semiarid Environment. *Arid Soil Research and Rehabilitation, 5*(4), 297–306. Doi.org/10.1080/15324989109381289

Moreno Casco J., Moral Herrero R. (2008). Compostaje. Mundi-Prensa (Mundi-Pren). Madrid, España: Mundi-Prensa.

Sánchez-Monedero M. A., Roig A., Paredes C., Bernal M. P. (2001). Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology, 78*(3), 301–308. Doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00031-1

Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. (1984). NMX-AA-016-1984. Protección al ambiente-contaminación del suelo-residuos sólidos municipales-determinación de humedad. Diario Oficial de La Federación.

Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. (1985). NMX-AA-067-1985- Proteccion Al Ambiente-Contaminacion Del Suelo-Residuos Sólidos Municipales-Determinacion De La Relacion Carbono/Nitrogeno. Diario Oficial de La Federación.

Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. NMX-FF-109-SCFI-2007. Humus de lombriz (lombricomposta) - especificaciones y métodos de prueba, Diario Oficial de la Federación (2008). Retrieved from http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2007/nmx-ff-109-scfi-2008.pdf

Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. (2018). NMX-AA-180-SCFI-2018. Que establece los métodos y procedimientos para el tratamiento aerobio de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial, así como la información comercial y de sus parámetros de calidad de los productos fi. Diario Oficial de La Federación.

SEMARNAT. (2002). NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de La Federación. Retrieved from http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=717582&fecha=31/12/2002

Sharma K., Garg V. K. (2018). Comparative analysis of vermicompost quality produced from rice straw and paper waste employing earthworm Eisenia fetida (Sav.). *Bioresource Technology, 250*(November 2017), 708–715. Doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.101

Suler D. J., Finstein M.S. (1977). Effect of temperature, aeration, and moisture on CO2 formation in bench scale, continuously thermophilic composting of solid waste. *Applied and Environmental Microbiology, 33*(2), 345–350. Doi.org/10.1128/AEM.33.2.345-350.1977

Zhu N. (2006). Composting of high moisture content swine manure with corncob in a pilot-scale aerated static bin system. *Bioresource Technology, 97*(15), 1870–1875. Doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.011

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Residuos sólidos en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco: una estimación y potencial de aprovechamiento

Ávila Lázaro Israel*, Laines Canepa José Ramón, Magaña Magaña Luis Alexis, Sosa Olivier José Aurelio, Hernández Jerónimo Guadalupe, Núñez Rodríguez Edgar

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5. S/N, Entronque a Bosques de Saloya. Villahermosa, Centro, Tabasco. C.P. 86150. México.

*Autor para correspondencia: ing.avilaisrael@yahoo.com.mx

Recibido:
14/septiembre/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Residuos,
universidad,
aprovechamiento

Keywords:
Waste,
university,
use

RESUMEN

La División Académica de Ciencias Biológicas (DACBiol) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) realiza el manejo integral de sus residuos, estos se cuantifican diariamente. Con los datos del 2017 y 2018 se permitió estimar la generación de residuos con respecto a la población total de la UJAT. La universidad cuenta con 12 divisiones académicas y oficinas administrativas, y con base en el 2do y 3er informe de actividades del rector de la Universidad, se obtuvo la población, apoyándose con visitas de campo a las divisiones. Con base en los datos, se estimó la generación de residuos y sus beneficios, de los cuales los residuos valorizables estimados en toneladas serian Materia Orgánica Vegetal con 41.3, PET 34.5, Papel y Cartón 43.6, Tapas de botellas 1.82, Aluminio/Hojalata 7.14, Vidrio 10.7, Fierro 3.25, madera 1.73, Multilaminado 3.19 siendo un total de 169 toneladas en dos años.

ABSTRACT

The Academic Division of Biological Sciences (DACBiol) of the Autonomous Juárez University of Tabasco (UJAT) performs the comprehensive management of its waste, these are quantified daily. With the data from 2017 and 2018, verify the estimation of waste generation with respect to the total population of the UJAT. The university has 12 academic divisions and administrative offices and based on the 2nd and 3rd activities report of the rector of the University, it obtains the population, supporting field visits to the divisions. Based on the data, the generation of waste and its benefits were estimated, of which the estimated recoverable waste in tons per year would be Vegetable Organic Matter with 41.3, PET 34.5, Paper and Cardboard 43.6, PET Lids 1.82, Aluminum / Tinplate 7.14, Glass 10.7, Iron 3.25, wood 1.73, Multilaminate 3.19 for a total of 169 tons in two years.

Introducción

La gestión integral de residuos en instituciones educativas ha ido aumentando en los últimos años. Las universidades y colegios son requeridos por los organismos estatales e internacionales para adoptar estrategias de desarrollo en sus operaciones, para tener un impacto positivo en los aspectos socioeconómicos y ambientales. La revista Times Higher Education ha clasificado a las universidades de todo el mundo en la forma en que se están comprometiendo con algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas y el cual ODS N°12 analiza el consumo y la producción responsables (Rooney, 2018). En este contexto, algunas universidades alrededor del mundo están comenzando a realizar estudios de generación y reciclaje de sus residuos sólidos (Armijo et al., 2008; Fournier 2008; Espinosa et al., 2008). En Estados Unidos, el 75% de las principales universidades reciclan sus residuos de jardinería a través del composteo (Fournier, 2008). En Brasil en la universidad de Campinas, implementaron campañas de minimización de residuos el cual mejoraron el 16.5% el programa de recolección selectiva de residuos sólidos (Fagnani y Guimarães, 2017) y al igual que la Universidad Federal de Itajubá implementando un programa de recolección selectiva, manifestaron que el 90 % de sus residuos valorizables se enviaron a reciclaje (Barros et al., 2013). Por otra parte, en México, los estudios más relevantes son los llevados a cabo por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) (Alcántara et al., 2005), el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, en Mérida (CINVESTAV-Mérida) (Maldonado, 2006), la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) (Espinosa et al., 2008) y la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) (Armijo et al., 2008). Estos estudios coinciden en que los residuos generados por instituciones educativas contienen un alto porcentaje de materiales reciclables (superior al 60%). En consecuencia, en el estado de Tabasco, la División Académica de Ciencias Biológicas (DACBiol), una de las 12 Divisiones Académicas (tabla 2) que conforman la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), ha manejado integralmente sus residuos desde el año 2006, con base en los datos de generación de residuos de los años 2017 y 2018 de DACBiol el presente trabajo pretende estimar la generación de residuos sólidos que generaría la UJAT con sus Divisiones Académicas y el potencial de aprovechamiento que lograrían obtener si gestionaran integralmente sus residuos. Esto permitirá fomentar conciencia ambiental a la sociedad dentro y fuera de la Institución y prevenir contaminación al medio ambiente.

Metodología

Manejo integral de residuos

En la DACBiol, dentro de sus actividades, se generan residuos con características domiciliarias que por su cantidad se consideran de manejo especial: Las fuentes de generación son las aulas, laboratorios, plantas piloto, biblioteca, gimnasio, áreas deportivas, auditorios, áreas administrativas, salas de maestros, oficinas, baños y cafeterías. Los residuos son recolectados y transportados al Centro de Acopio y Tratamiento de Residuos (CATRE) de la misma División Académica. En este lugar, se separan los valorizables, que se envían a los centros de acopio para su posterior reciclamiento. El papel y cartón se reutilizan y los orgánicos son tratados a través de procesos biológicos como el compostaje, vermicompostaje y digestión anaerobia. Los residuos no valorizables, son recolectados por el Sistema de Aseo Urbano del Municipio de Centro, para su disposición final en el sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial como lo especifica la NOM 083- SEMARNAT-2003.

Los datos generados de residuos diariamente a través del pesado se establecen en una bitácora del CATRE. Este proceso de pesado se realizó durante el ciclo febrero-diciembre 2017 y 2018, con estos datos nos permitirá estimar las generaciones de residuos con respecto a las poblaciones de las divisiones.



Figura 1. Centro de Acopio y Tratamiento de Residuos-DACBiol.

Estimación de la generación residuos de la UJAT

De acuerdo con la generación de residuos de la DACBIOL, a partir de los residuos valorizables del 2017 y 2018 se obtuvo la estimación de los residuos generados de las demás Divisiones Académicas, tomando en cuenta la población de cada división y este se multiplico por la generación per cápita de generación total y subproductos.

Determinación de la población de las divisiones académicas

Se investigó la población del 2017 y 2018 de todas las divisiones académicas en base al 2do y 3er Informe de Actividades del rector de la UJAT (Piña, 2018) y con visitas a campo de las divisiones, la población de cada división se adjuntó en una base de cálculo de Excel.

Tabla 1. Nombres y siglas de Divisiones Academicas-UJAT.

DAIS	División Académica de Ingeniería y Sistemas
DAMJM	División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez
DAMRIOS	División Académica Multidisciplinaria de los Ríos
DACA	División Académica de Ciencias Agropecuarias
DACB	División Académica de Ciencias Básicas
DAMC	División Académica Multidisciplinaria de Comalcalco
DACBiol	División Académica de Ciencias Biológicas
DACSyH	División Académica de Ciencias Sociales y Humanidades
DAIA	División Académica de Ingeniería y Arquitectura
DAEA	División Académica de Educación y Arte
DACEA	División Académica de Ciencias Económico Administrativo
DACS	División Académica de Ciencias de la Salud
DIR.ADM.	Direcciones y oficinas administrativas

Estimación del potencial de aprovechamiento

Se investigaron fuentes de información del beneficio ambiental que conlleva el reciclaje de cada residuo que se valoriza en el CATRE-DACBiol. En este contexto siempre se destacan el ahorro de energía, evitar explotación de los recursos naturales, reducción de la contaminación, reducción de espacios en vertederos, compensación económica etc. (ECOCE, 2017). Con los datos obtenidos, se compararon los resultados de beneficios por subproductos (tabla 3) y se tomó una media. El ejemplo más encontrado se reportan los datos de los metales por su facilidad de recuperación, en este caso el aluminio y fierro como se describe en la tabla 2.

Tabla 2. Beneficio del reciclaje del metal Aluminio y Fierro (Hojalata).

Material	Aluminio/ Hojalata
Cantidad a reciclaje	1 t Aluminio/Hojalata
Beneficio del reciclaje	4 t bauxita ahorrada
Autor/ Fuente	Coppel(n.d.), Raam (n.d.), ECOACERO (n.d.)

Tabla 3. Residuos valorizables.

a	Botellas de plástico PET (tn)
b	Materia Orgánica (tn)
c	Papel/ cartón (tn)
d	Aluminio / hojalata (tn)
e	Multilaminado (tn)
f	Fierro
g	Tapas de botellas de PET
h	Botellas de vidrio
i	Madera
j	Textil
k	Lixiviado
l	PVC

Resultados y discusión

En el 2017 la generación de residuos en la DACBiol con una población de 2570 personas fue de 30.4 toneladas totales de residuos, de los cuales 9.71 t fue recuperado y el 20.69 se enviaron a disposición final. Para el 2018, con una población de 2407 personas se generó un total de 24.6 t, el 5.02 t fue recuperado y el 19.58 t se enviaron a disposición final.

Con base a los datos anteriores de DACBiol la generación de residuos valorizables del año 2017 en todas las Divisiones se obtuvo una estimación de un total de 98.12 t. Con respecto a la del año 2018 se obtuvo un total de 70.66 t, de los cuales sumados serian un total de 169 t en dos años.

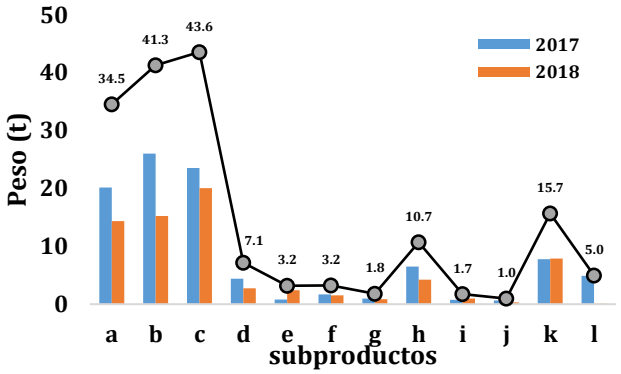


Figura 2. Estimación de la Generacion de residuos valorizables de la UJAT en dos años.

Como se puede observar en la figura 2, el residuo con mayor generación es el papel y cartón con 43.6 toneladas, seguida de Materia Orgánica con 41.3 y Botellas de PET con 34.5. En el caso de los residuos valorizables, se encontraron los siguientes beneficios ambientales: CO_2 ahorrado (t), Etileno ahorrado (t), Agua ahorrada (lts), Barriles de petróleo ahorrado, Ahorro (árboles), Kw ahorrado. Diesel ahorrado (kg), Madera ahorrada, los cuales están indicados en la tabla 6.

Tabla 4. Estimación de la Generación (t) de residuos valorizables de las Divisiones Académicas del 2017.

División	Población	Subproductos*											
		a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**	**i**	**j**	**k**	**l**
DAIS	865	0.52	0.67	0.61	0.11	0.02	0.04	0.02	0.17	0.02	0.02	0.20	0.13
DAMJM	1011	0.61	0.78	0.71	0.13	0.02	0.05	0.03	0.19	0.02	0.02	0.23	0.15
DAMRIOS	1132	0.68	0.88	0.79	0.15	0.03	0.06	0.03	0.22	0.02	0.02	0.26	0.16
DACA	1277	0.77	0.99	0.89	0.17	0.03	0.06	0.04	0.25	0.03	0.03	0.29	0.19
DACB	1817	1.09	1.41	1.27	0.24	0.04	0.09	0.05	0.35	0.04	0.04	0.42	0.26
DAMC	2280	1.37	1.77	1.6	0.3	0.05	0.12	0.07	0.44	0.05	0.04	0.53	0.33
DACBiol	2570	1.54	1.99	1.8	0.34	0.06	0.13	0.07	0.5	0.06	0.05	0.59	0.37
DACSyH	2970	1.78	2.30	2.08	0.39	0.07	0.15	0.09	0.57	0.06	0.06	0.69	0.43
DAIA	3758	2.25	2.91	2.63	0.49	0.09	0.19	0.11	0.72	0.08	0.07	0.87	0.55
DAEA	4074	2.44	3.15	2.85	0.54	0.1	0.21	0.12	0.79	0.09	0.08	0.94	0.59
DACEA	4967	2.98	3.85	3.48	0.65	0.12	0.25	0.14	0.96	0.11	0.10	1.15	0.72
DACS	6555	3.93	5.08	4.59	0.86	0.15	0.33	0.19	1.26	0.14	0.13	1.51	0.95
DIR.ADM.	331	0.20	0.26	0.23	0.04	0.01	0.02	0.01	0.06	0.01	0.01	0.08	0.05
Total	33607	20.16	26.04	23.53	4.41	0.79	1.70	0.97	6.48	0.73	0.67	7.76	4.88

*El significado de letras "**a – l**" son subproductos indicados en la tabla 3.

Tabla 5. Estimación de la Generación (t) de residuos valorizables de las Divisiones Académicas del 2018.

División	Población	Subproductos*											
		a	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**	**i**	**j**	**k**	**l**
DAIS	882	0.37	0.40	0.52	0.07	0.06	0.04	0.02	0.11	0.03	0.01	0.21	0.00
DAMJM	1097	0.46	0.49	0.65	0.09	0.08	0.05	0.03	0.14	0.03	0.01	0.26	0.00
DAMRIOS	1173	0.50	0.53	0.69	0.10	0.08	0.05	0.03	0.15	0.03	0.01	0.27	0.00
DACA	1382	0.59	0.62	0.82	0.01	0.10	0.06	0.03	0.17	0.04	0.01	0.32	0.00
DACB	1841	0.78	0.83	1.09	0.15	0.13	0.08	0.05	0.23	0.05	0.02	0.43	0.00
DAMC	2158	0.91	0.97	1.27	0.18	0.15	0.10	0.05	0.27	0.06	0.02	0.50	0.00
DACBiol	2407	1.01	1.08	1.42	0.20	0.17	0.11	0.06	0.30	0.07	0.02	0.56	0.01
DACSyH	3055	1.29	1.37	1.80	0.25	0.22	0.14	0.08	0.38	0.09	0.03	0.71	0.01
DAIA	3678	1.56	1.65	2.17	0.31	0.26	0.17	0.09	0.46	0.11	0.03	0.86	0.01
DAEA	4212	1.78	1.89	2.48	0.35	0.30	0.19	0.10	0.52	0.12	0.03	0.98	0.01
DACEA	5168	2.19	2.32	3.05	0.43	0.37	0.24	0.13	0.64	0.15	0.04	1.20	0.01
DACS	6566	2.78	2.95	3.87	0.55	0.46	0.30	0.16	0.82	0.19	0.05	1.53	0.01
DIR.ADM.	326	0.14	0.15	0.19	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.08	0.00
Total	33945	14.36	15.24	20.03	2.73	2.40	1.55	0.85	4.23	1.00	0.29	7.91	0.07

*El significado de letras "**a – l**" son subproductos indicados en la tabla 3.

Tabla 6. Datos de Beneficios ambientales del reciclaje.

Subproductos (t)	Beneficios reciclaje* (ahorrado)	unidad	UJAT
PET	CO_2 (t)	2.5	86
	Etileno (t)	1.0	36
	Agua (L)	39,290	1356397
	Barriles de petróleo (158.9L)	16.3	563
Cartón/papel	Árboles	12	523
	Agua (L)	270,000	11762197
	Energía (KW)	7,000	304946
Multilaminados	Energía (KW)	3,000	9546
	Agua (L)	100,000	318204
	Diesel (Kg)	221	678
	Madera (t)	1.5	5
Aluminio y hojalata	Bauxita (t)	4	29
	Energía (KW)	14,000	101403
Tapas de Botellas PET	Energía (KW)	5000	7379
	Barriles de petróleo (158.9L)	16.3	29
	Agua (L)	40000	150143
Vidrio	Material virgen (t)	1.2	13
	CO2 no emitido (Kg)	200	2142
Fierro	SO_2 no emitido (Kg)	8.3	27
	CO2 no emitido (t)	9.8	32
Materia Orgánica	Composta (Kg)	300	12376

* Fuente: Coppel(n.d.), Raam (n.d.), ECOACERO (n.d.), ECOCE (n.d.)

Conclusiones

Con la información recabada, se puede interpretar el potencial que tienen los residuos si se manejan integralmente, aparte de obtener un beneficio económico, detrás de ello se percata datos ambientales al integrarlos de nuevo a los procesos productivos, en este caso los beneficios se estimaron principalmente con base en una calculadora ecológica en línea (ECOCE n.d.).

Con base en DACBiol, se puede comprender que hay un potencial de aprovechamiento económico, social y ambiental que la UJAT no está realizando de sus residuos.

Con los datos de los residuos valorizables, se puede estimar un ahorro de 2260 t de CO_2, 36 t de Etileno, 13586941 L de Agua, 592 Barriles de Petróleo, 523 árboles, 423274 Kw (energía), 678 kg Diésel, 528 t de Madera, 29 t de Bauxita, en materiales vírgenes para hacer vidrio fue de 13 t, 27 kg en emisiones de SO_2 no emitidas y en compost de materia orgánica con 12376 kg.

Aunque son estimaciones, se puede contribuir con base en la literatura datos que pudieran estudiarse a más profundidad y poder hacer estimaciones más precisas.

Agradecimientos

Agradecimiento a todos los estudiantes de servicios social y prácticas profesionales que han colaborado hasta el día de hoy en el CATRE y ayudaron en la investigación.

Referencias

Alcántara V., Cruz I. Santos E. (2005). Caracterización y cuantificación de los residuos sólidos en ciudad universitaria. Memorias. Congreso Interamericano de Residuos. Mérida, Yucatán. 4 al 7 de mayo, 2005. 1-88.

Armijo de Vega C., Ojeda Benítez S., Ramírez Barreto M. E. (2008). Solid waste characterization and recycling potential for a university campus. *Waste Management, 28(SUPPL. 1).* Doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.022

Barros R.M., Filho G.L.T., Moura J.S., Pieroni M.F., Vieira F.C., Lage L.R., … Bastos, A.S. (2013). Design and implementation study of a Permanent Selective Collection Program (PSCP) on a University campus in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling, 80*(1), 97–106. Doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.09.005

Centro de Acopio y Tratamiento de Residuos (CATRE), Bitácora de acopio, Datos 2017 y 2018

ECOACERO. (n.d.). ECOACERO – Asociación Ecológica para el Reciclado de la Hojalata. Retrieved September 10, 2019, from http://www.ecoacero.com/

ECOCE.A.C. 2017. Informe anual. ECOCE 15 AÑOS.

ECOCE, Asociación Ambiental Sin Fines de Lucro. (n.d.). Retrieved December 17, 2020, from https://www.ecoce.mx/calculadora-ecologica.

Espinosa R.M., Turpin S., Polanco G., De laTorre A., Delfín I., Raygoza I. (2008). Integral urban solid waste management program in a Mexican university. Waste Management, 28(SUPPL. 1), 27–32. Doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.023

Fagnani E., Guimarães J.R. (2017). Waste management plan for higher education institutions in developing countries: The Continuous Improvement Cycle model. *Journal of Cleaner Production, 147,* 108–118. Doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.080

Fournier R. Recycle this! A look at campus recycling programs. In: Simpson W, edi- tor. The green campus: meeting the challenge of environmental sustainability. Alexandria, VA: APPA; 2008. p. 191–200.

Maldonado L. (2006). Reducción y reciclaje de residuos sólidos urbanos en centros de educación superior: Estudio de caso Reduction and recycling of urban solid wastes in high education centers: A case study. Revista Ingenieria, 10, 59–68. Retrieved from http://www.revista.ingenieria.uady.mx/volumen10/reduccion.pdf

Patricia Coppel de Kronemeyer E.M.L. (n.d.). Separado No Es Basura Quienes Somos. Retrieved August 17, 2019, from http://www.separadonoesbasura.org/quienessomos.html

Peninsula Sanitary Service Inc. Stanford Recycling Center Hours We Do Not Accept. n.d.

Piña Gutierrez, J.M. (2017). 2do Informe de Actividades. Villahermosa: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

PROTECMED S.L. Protecmed n.d. http://www.protecmed.com/aviso-legal/ (accessed August 17, 2019).

Raam D. (n.d.). Stop Basura – La verdad sobre reciclar. Retrieved 17/08/2019, from https://stopbasura.com/

Rooney K., Writer S., Content F. (2018). These are the world's best universities for recycling and sustainability. World Economic Forum, pp. 1–7. Retrieved from https://www.weforum.org/agenda/2019/10/best-universities-for-recycling-sustainability/

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2003). NOM 083- SEMARNAT-2003: Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.

Simpson W. (2008). The green campus: meeting the challenge of environmental sustainability. APPA.

QUÍMICA DE MATERIALES

Catálisis

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Catalizador de hierro cerovalente y magnetita para la reacción de Fenton

Tolentino Vázquez Sandy, López Martínez Marco Antonio*, Barceló Quintal Icela Dagmar, Solís Correa Hugo Eduardo, García Albortante Julisa

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, Cd. De México

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

Recibido:
26/febrero/2020

Aceptado:
28/octubre/2020

Palabras clave:
Fenton,
heterogéneo,
Fe(0)

Keywords:
Fenton,
heterogeneous,
Fe(0)

RESUMEN

Actualmente se investiga la reacción de producción de radicales HO• a partir de H_2O_2 con el catalizador de Fe^{2+} inmovilizado en un sustrato sólido por impregnación o por Fe^{2+} incluido en óxidos mixtos de Mn, Fe, Co o Ni, Se ha preparado un catalizador muy eficiente mediante la reducción por hidrogenación del hierro presente en la magnetita $FeO.Fe_3O_4$ creando así un sistema de $Fe^0Fe^{3+}Fe^{2+}$. El propósito de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de tipo Fenton de mezclas mecánicas de Fe^0 con magnetita, usando como testigo la degradación del colorante índigo carmín. Se estudió la actividad de los catalizadores preparados con Fe^0 y magnetita en diferentes proporciones, la influencia de la cantidad de peróxido, de la temperatura, de la concentración del ácido y del peso del catalizador. Los resultados sugieren que las muestras de Fe^0 espontáneamente oxidado a FeO son eficientes para realizar la catálisis.

ABSTRACT

The reaction of production of HO• radicals from H_2O_2 is currently investigated with the Fe^{2+} catalyst immobilized on a solid substrate by impregnation or by Fe^{2+} included in mixed oxides of Mn, Fe, Co or Ni. A very efficient catalyst has been prepared by hydrogenation reduction of the iron present in the $FeO.Fe_3O_4$ magnetite thus creating a $Fe^0Fe^{3+}Fe^{2+}$ system. The purpose of this work is to evaluate the Fenton-type catalytic activity of mechanical mixtures of Fe0 with magnetite, using as a control the degradation of the indigo carmine dye. The activity of the catalysts prepared with Fe^0 and magnetite in different proportions, the influence of the amount of peroxide, temperature, acid concentration and catalyst weight were studied. The results suggest that samples of Fe^0 spontaneously oxidized to FeO are efficient for catalysis.

Introducción

En 1894 H.J.H. Fenton encontró que era posible la mineralización completa del ácido tartárico en solución acuosa ácida utilizando peróxido de hidrógeno H_2O_2 y sales de Fe^{2+} como catalizador en fase homogénea. Haber y Weiss mostraron que el efecto catalítico se debe a la formación del radical libre hidroxilo HO•, el segundo agente oxidante más poderoso, después del flúor:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot \qquad (1)$$

Se ha demostrado que la oxidación con radicales hidroxilo mineraliza prácticamente cualquier compuesto orgánico y, por lo tanto, es útil para el tratamiento de aguas contaminadas (Bautista et al., 1993). Desde las primeras aplicaciones se observó algunas desventajas del proceso Fenton "homogéneo": el pH de trabajo es muy bajo y el efluente del proceso debe ser nuevamente neutralizado para reincorporarlo a las aguas superficiales, la reacción produce iones hidroxilo HO^- que conduce a la formación de hidróxidos insolubles con los iones ferrosos y férricos que, aunque no son contaminantes, su separación es difícil por la finura de sus granos. Recientemente se creó la estrategia de usar el Fe^{2+} en forma de un compuesto insoluble como catalizador "heterogéneo". Muchas formulaciones del catalizador heterogéneo se prepararon con base en óxido ferroso FeO, algunas veces impregnado en algún soporte como carbón vegetal activado (May et al., 2017) o sobre arcillas (Navalon et al., 2010) o como un compuesto insoluble con FeO superficial (Costa et al, 2006). Costa et al (2008) y Xu y Wang (2011) prepararon catalizadores con base en hierro cerovalente/magnetita preparados por reducción controlada con H_2(g) o con $LiBH_4$. Estos catalizadores resultaron ser altamente eficientes, probablemente por las dimensiones del Fe^0 que facilita la transferencia de electrones sobre el hierro férrico según las reacciones

$$2\,Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} \qquad \varepsilon^0 = +0.76$$
$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad \varepsilon^0 = +0.41$$
$$Fe^0 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3\,Fe^{2+} \qquad \varepsilon^0 = +1.17 \qquad (2)$$

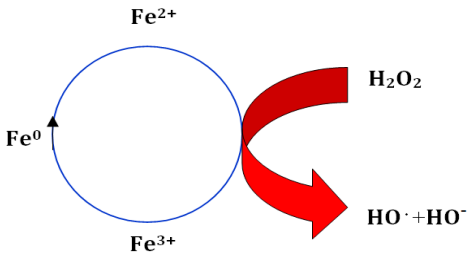


Figura 1. Ciclos de óxido/reducción en el catalizador Fe^0/magnetita.

En este trabajo se estudia el comportamiento de dos catalizadores sólidos finamente divididos, hierro en polvo Fe^0 y magnetita $FeO.Fe_2O_3$ de mezclas mecánicas de Fe^0 con magnetita con el objeto de observar si es posible llevar a cabo los procesos previstos en las reacciones 1 y 2 tal que se cumplan los ciclos descritos en la figura 1.

Metodologia

Reactivos y soluciones

Hierro metálico 325 mallas, Merck, artículo 3819 Magnetita, Iron (II, III) oxide, Aldrich 310069, Índigo carmín, Sigma 5700, Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 al 30%, Fermont 56002H_2SO_4, J.T. Baker 9681-05La solución de índigo carmín se preparó a 100 ppm, $2.099x10^{-4}$ M, λ_{max} = 609 nm, Absorbancia = 1.7, curva de calibración C(ppm) = 58.225 Abs, R^2= 0.9902.

Se prepararon mezclas Fe^0/magnetita: mezcla A = 50% Fe^0, mezcla B = 70% Fe^0, y mezcla C= 80% Fe^0. Cada mezcla fue comprimida a 11 ton/cm^2 en una pastilladora clásica de preparación de muestras para el equipo de IR por transmitancia.

La solución de trabajo debe contener al sustrato (índigo carmín, IC),peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico (para obtener un pH de aproximadamente 3) y, opcionalmente un catalizador sólido que fue hierro cerovalente (Fe^0), magnetita o sus mezclas comprimidas.Cada solución de trabajo contuvo50 mL de solución con 100 mg/L de índigo carmín (IC), 0.1 mL H_2O_2 equivalentes a 8.8x10-4 mol (a menos que se especifique algún cambio), 0.1mL H_2SO^4 equivalentes a 4.2x10-8 mol, para dar una solución con un pH de aproximadamente 3 (a menos que se indique algún cambio).

Los experimentos cinéticos fueron monitoreados mediante la absorbancia a 609 nm. Se utilizaron celdas de plástico de 1x1x5 cm. La conversión se obtuvo mediante la fórmula Conv = $1-A_t/A_0$ donde A_0 y A_t corresponden a las absorbancias de las alícuotas (5 mL) tomadas en los tiempos 0 y t. Las alícuotas fueron centrifugadas para sedimentar posibles materiales en suspensión. A menos que se indique el cambio, los experimentos cinéticos se corrieron a temperatura ambiente, 22±2°C.

En las gráficas que se exhiben a continuación, el eje de las abscisas será el tiempo y las ordenadas corresponden a la conversión. En todos los casos se exhiben los comportamientos hasta los 30 minutos, aunque en los experimentos se trató de llevar la reacción hasta el 100% de conversión.

En las gráficas que se exhiben a continuación, el eje de las abscisas será el tiempo y las ordenadas corresponden a la conversión. En todos los casos se exhiben los comportamientos hasta los 30 minutos, aunque en los experimentos se trató de llevar la reacción hasta el 100% de conversión.

Resultados y discusión

Para medir el efecto de la cantidad de peróxido utilizado, se corrieron 3 experimentos en los que se mantuvo constante la cantidad de catalizador Fe^0, 0.1 g, sin ajustar el pH, variando la cantidad adicionada de peróxido. Se calculó la cantidad estequiométrica de peróxido y resultó ser equivalente a 0.156 mL de peróxido al 30%, y las otras adiciones fueron 0.1 y 0.01 mL. El comportamiento cinético se muestra en la figura 2. Como se espera, la velocidad de degradación es consistente con la cantidad de peróxido añadido.

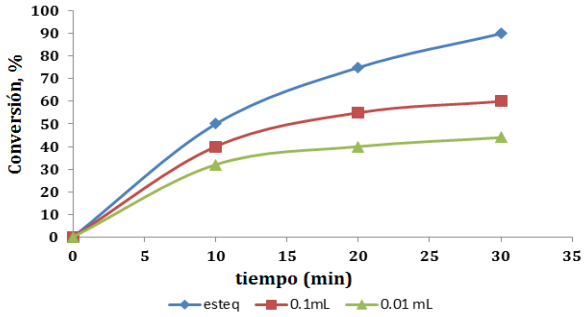


Figura 2. Efecto de la variación del peróxido sobre la cinética de la reacción.

Se estudió el efecto del ajuste del pH inicial monitoreando dos muestras, una igual a la que contuvo 0.1 mL de peróxido y 0.1 g de Fe^0, sin ajustar el pH y la otra igual, pero con la adición del ácido. Se observa que el pH inicial es un factor esencial para el desarrollo óptimo de la reacción, lográndose prácticamente el 100% de conversión en aproximadamente 20 minutos, como se puede observar en la figura 3.

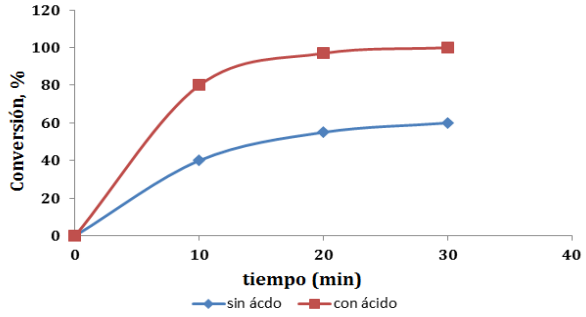


Figura 3. Efecto del ajuste del pH inicial.

Queda claro que, al igual que en las reacciones homogéneas de Fenton, el ajuste de la acidez inicial es indispensable.

Para observar el comportamiento de cada catalizador, Fe^0 o magnetita, fueron desarrollados 3 experimentos, todos con 0.1 mL de peróxido y pH ajustado. En dos de ellos se comparó el comportamiento del Fe^0 con el de la magnetita, aportando 0.01 g en cada caso y se observó que el Fe^0 es más activo. En el tercer experimento se aumentó a 0.1 g la aportación del Fe^0 y la conversión llega a prácticamente el 100% en 20 minutos. Ver la figura 4.

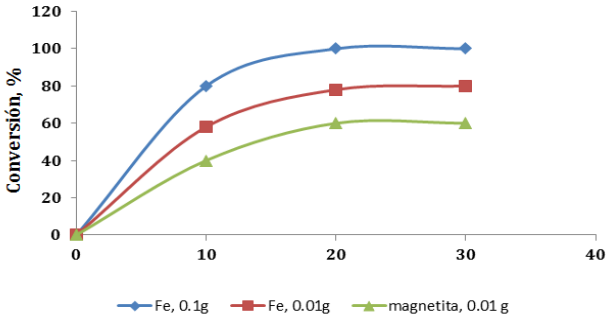


Figura 4. Actividad de los catalizadores primarios.

A las mezclas comprimidas de los dos catalizadores sólidos se le denominarán "compositos". Esto solamente para hacer notar que los catalizadores primarios son polvos impalpables de origen. Las pastillas tuvieron 1 cm de diámetro y 0.1 mm de grueso, pero son muy frágiles, así que se usó la pedacería resultante de la compresión. En todos los casos se usó 0.0177 g de composito. En la figura 5 se observa que la actividad catalítica depende de la proporción de Fe^0 presente. En la figura 4 se observó que el catalizador Fe^0 es más activo que la magnetita y, por lo tanto, no es sorprendente que el composito más rico en Fe^0 sea más activo. Se hace notar que la forma de la curva %Conversión vs tiempo es la única que es diferente de todas las obtenidas.

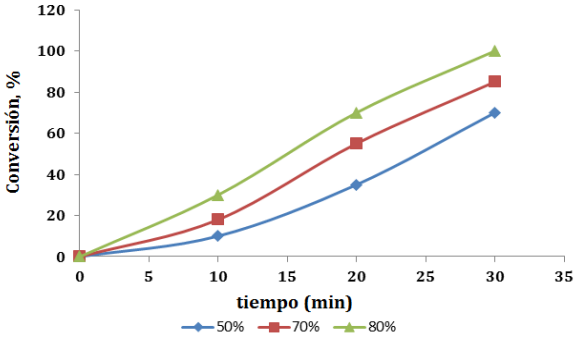


Figura 5. Actividad catalítica de los compositos.

Dado que los compositos son sólidos filtrables, lavables y secables, son susceptibles de volver a ser utilizados (turnover). El composito con el 80% de Fe0 fue utilizado varias veces. En la figura 6 se observa el comportamiento de las reacciones que utilizaron la misma masa de composito, 0.0177 g, en cinéticas sucesivas. Puede notarse la pérdida de la eficiencia catalítica en la medida en que aumenta el número de veces que se repite el uso del catalizador.

Finalmente se estudió el efecto de la temperatura sobre la reacción. Los experimentos con las mismas cantidades de sustrato, oxidante, ácido y catalizador de Fe0, fueron llevados a cabo a 22 y a 64°C. El avance de las reacciones se observa en la figura 7. Puede notarse el poco efecto de la temperatura, dado nque ambas reacciones alcanzaron el 100% de conversión a los 10 minutos de iniciada la reacción.

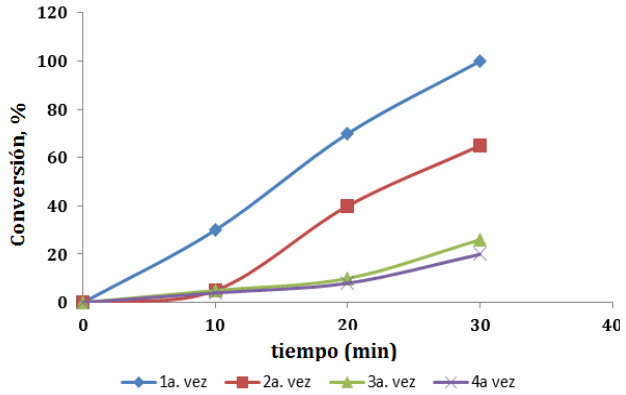


Figura 6. Cinética de las reacciones Fenton usandovarias veces la misma masa del mismo composite.

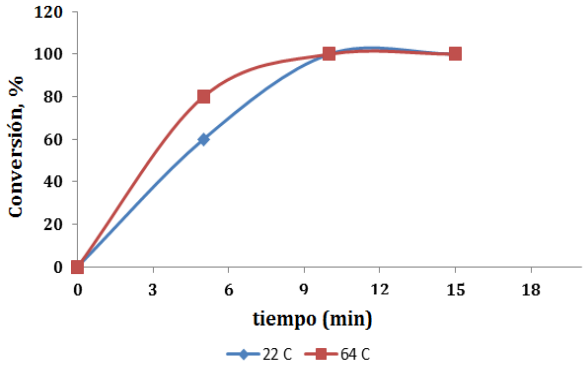


Figura 7. Efecto de la temperatura.

En la tabla 1, se presentael resumen de las condiciones experimentales de las pruebas y sus resultados. El número de la izquierda se refiere al conjunto de réplicas realizadas para el mismo conjunto de condiciones experimentales.

Las primeras pruebas fueron estudios tentativos y condujeron a conversiones muy pobres, por lo que los resultados significativos se obtuvieron a partir de las pruebas numeradas como 8. En la última columna de esta tabla se incluye un índice Conversión/30 minutos para poder observar rápidamente las condiciones experimentales que conducen a las pruebas más eficientes.

Tabla 1. Condiciones experimentales de las pruebas y resultados.

No	H_2O_2 (mL)	Medio ácido**	Fe^0 (g)	Magnetita (g)	C=Conv a 30 %	C/30
8	0.1	no	0.1		60	2.00
9	*	no	0.1		90	3.00
10	0.01	no	0.1		44	1.40
11	0.10	si	0.1		100	3.30
12	0.10	no	0.1		75	2.60
13	0.10	si	0.001		95	3.17
14	0.10	si		0.001	60	2.00
15	0.10	si***	0.014	0.003	95	3.17
16	0.10	si***	0.012	0.005	80	2.66
17	0.10	si***	0.009	0.009	70	2.33
18	0.10	si***	0.014	0.003	65	2.17
19	0.10	si***	0.014	0.003	26	0.87
20	0.10	si***	0.014	0.003	20	0.66
21	0.10	si	0.1		100	3.30
22	0.10	si	0.1		100	3.30

*Estequiométrico, 0.1156 mL
**pH ≈3, 0.1 mL H_2SO_4 diluido, equivalente a 0.0023 mL de H_2SO_4 18M aforado a 10 mL.
***compositos comprimidos, en el experimento 15, 80% Fe^0; en el 16, 70% de Fe^0 y en el 17, 50% fe Fe^0. El peso total de composito en escamas fue 0.0177 g
****Se usó el mismo composito del 80% de Fe^0 varias veces, en el experimento 18 se usó por segunda vez, en el 19 se usó por tercera vez y en el 20, por cuarta.
*****El experimento 21 se realizó a 22°C, el siguiente a 64°C

Conclusiones

No se encuentra una razón válida para esperar que el Fe^0 sea catalizador de la reacción de Fenton. Su actividad catalítica se debe seguramente a que se trata de una muestra añeja, oxidada superficialmente y el catalizador heterogéneo sea el óxido ferroso FeO superficial. Este catalizador es más activo que la magnetita $FeO.Fe_2O_3$ seguramente porque la superficie del primero es más rica en Fe^0 que la superficie del segundo, aunque ambos sólidos son polvos impalpables.

En la práctica de las reacciones de Fenton en fase homogénea se observa que la reacción es prácticamente instantánea y generalmente al 100% de conversión (Bautista et al., 2008). No así las reacciones en fase heterogénea, aunque parecen ser un poco más lentas las reacciones con compuestos de hierro impregnados (Navalon et al., 2010) que las que usan catalizadores

masivos como las que aquí se presentan y las de Costa et al. (2008). Las gráficas que se presentan en este trabajo describen las reacciones hasta los 30 minutos, aunque en el laboratorio obtuvimos datos a veces hasta por 120 minutos.

Como se espera, la velocidad de degradación es consistente con la cantidad de peróxido añadido. También queda claro que, al igual que en las reacciones homogéneas de Fenton, el ajuste de la acidez inicial es indispensable. Cuando se usan los catalizadores primarios, la velocidad de conversión depende de la masa del catalizador. Cuando se usan los compositos, la velocidad depende de la proporción de Fe^0, usando la misma masa del catalizador.

Se aprovecha que los compositos son pastillas obtenidas por compresión y qur pueden ser filtradas, lavadas y secadas para ser reutilizadas. En la figura 6 de muestra la rápida pérdida de la actividad catalítica debida al reuso. Esto se entiendo por el hecho de que la oxidación con peróxido convierte al FeO, catalizador, en Fe_2O_3, no catalizador, según la reacción 1: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$, y que la reacción 2: $Fe^0 + Fe_2O_3 \rightarrow 3\ FeO$ tiene una velocidad despreciable, lo que es común en las reacciones con reactivos sólidos a la temperatura ambiente.

No es fácil predecir el comportamiento de la reacción de Fenton con respecto a la temperatura. La teoría de la cinética química predice que todas las reacciones aumentan de velocidad al aumentar la temperatura, pero por el otro lado las reacciones con radicales libres son poco dependientes de la temperatura. Lo que se observa es que solamente al inicio de la reacción se muestra una dependencia, pero a los 10 minutos ambas reacciones ya llegaron a la conversión completa.

Referencias

Bautista P., Mohedano A.F., Zoco J.A., Rodríguez J.J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *Journal of the Chemical Technology and Bioechnology*, 83(10), 1323-1338.

Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., ArdissonR. J. D. A., Rios R. R. V. A., Silva C. N. Lago R. M., (2006). Novel active heterogeneous Fenton systems based on Fe3-xMxO4 (M=Fe, Co, Mn, Ni): The rol of M^{2+} spieces on reactivity toward H2O2 reactions. *Journal of Hazardous Material,B,* 129, 171-178.

Costa R.C.C., Moura F.C.C., Ardison J.D., Fabris J.D., Lago R.M. (2008). Highly active heterogeneous Fenton-like system basedon Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B, Environmental,* 83(1-2), 133-139.

Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J of the Chemical Soc. Transactions*, 66, 899-910.

May-Marrufo A.A., Méndez Novelo R.I., Barceló-Quintal I.D., Solís Correa H.E., Giacomán-Vallejo G. (2017). Leachate treatment by heterogeneous Fenton on activated carbon sustrate with Fe^{2+} impregnated. *Journal of Environmental Protection,* 8,524-539.

Navalon S., Alvaro M., García H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysis base on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B, Environmental*. 99(1-2), 1-26.

Xu L., Wang J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nano particulate zero-valent iron for removal of 4-chloro 3-methyl phenol. *Journal of hazardous materials* 186,1, 256-264.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

MCM-41 con Fe y Cu como catalizadores heterogéneos Fenton en la degradación de Amarillo 5 en medio acuoso

Flores Osorio Claudia, López Martínez Marco Antonio*, 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: malm@azc.uam.mx

Recibido:
29/Febrero/2020

Aceptado:
27/octubre/2020

Palabras clave:
Fenton,
MCM-41,
tartrazina

Keywords:
Fenton,
MCM-41,
tartrazine

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el efecto catalítico de los materiales Fe/MCM-41 y Cu-MCM-41 en la degradación de Amarillo-5 (tartrazina) en medio acuoso con la ayuda de peróxido de hidrógeno realizando un proceso Fenton heterogéneo, siguiendo la degradación del colorante por medio de su absorbancia UV a una λ=428 nm. Para ello se sintetizaron catalizadores MCM-41 con Fe o Cu en su estructura por el método sol gel agregando el metal desde la génesis del material y removiendo la plantilla mediante una combustión líquida. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y fisisorción de nitrógeno. El catalizador Cu/MCM-41 presentó un rendimiento mayor al 80% en la degradación del colorante, incluso a bajas concentraciones de H_2O_2 y en menos de 120 minutos, mientras que el catalizador Fe/MCM-41 tuvo conversiones menores del 10% aún con exceso de peróxido.

ABSTRACT

The aim of this work was to elucidate the catalytic properties of Fe/MCM-41 and Cu-MCM-41in the degradation of aqueous Yellow-5 (tartrazine) by means of a Fenton heterogeneous process using hydrogen peroxide as a source of free radicals. The degradation of the dye was followed by UV spectroscopy at λ=428 nm. The catalysts based on MCM-41, containing either cupper or iron, were obtained by sol-gel, incorporating the metals during the formation of the MCM-41 mesophase. The surfactant template was removed using a liquid combustion approach. The resulting catalysts were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen physisorption. The catalytic degradation of the dye was higher than 80% at 120 minutes using the Cu/MCM-41 catalyst, even at low concentrations of H_2O_2, while the Fe/MCM-41 catalyst showed conversions of less than 10% using H_2O_2 in excess.

Introducción

La degradación de contaminantes recalcitrantes en agua es un gran reto para la comunidad científica debido a las nuevas demandas por procesos y actividades más amigables con el medio ambiente. Los colorantes artificiales empleados en la industria (alimentaria, textil, etc.), poseen estructuras complejas y variables, la mayoría tienen origen orgánico, son solubles en el agua, tienen alta resistencia química y baja biodegradabilidad (GilPavas et al., 2012) características que los hacen recalcitrantes, como los colorantes azoicos (colorantes que presentan el grupo (-N=N-) conjugado y anillos aromáticos en los extremos) que representan cerca del 50% de los colorantes producidos mundialmente. Esto, sumado a que las operaciones industriales de coloración exigen gran cantidad de agua (Robinson et al., 2001), han incentivado un gran interés por buscar alternativas para minimizar el impacto de las actividades que requieren el uso de colorantes.

Los métodos tradicionales para la remoción de contaminantes orgánicos en agua presentan grandes limitaciones al estar afectados por factores como la concentración de los contaminantes, la presencia de compuestos nocivos para microorganismos degradadores, y los costos elevados de los procesos, en algunos casos (Carriazo et al., 2010). En la búsqueda de alternativas, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) han destacado por ser altamente eficientes (Hartmann et al., 2010). Estos consisten, en procesos que generan bastantes radicales hidroxilos que interaccionan con los compuestos orgánicos del medio para mineralizarlos. El agente oxidante es el radical hidroxilo (•OH), altamente oxidante, que ataca de manera no selectiva (Babuponnusami et al., 2014). Entre estos, los procesos Fenton son de especial interés ya que han demostrado una alta eficiencia y bajo costo (comparado con otros PAO). Éste consiste en el empleo de sales de hierro, como catalizador, en presencia de peróxido de hidrógeno, liberando radicales hidroxilo en medio ácido, atacando rápidamente a la materia orgánica, provocando su descomposición química (GilPavas et al., 2005). Este mecanismo se puede visualizar en la Figura 1 (constantes cinéticas en $M^{-1}s^{-1}$, excepto en la reacción 5) (Cañizares et al., 2009).

La dificultad de separar un catalizador homogéneo de los productos de reacción ha hecho que los catalizadores heterogéneos se presenten como una mejor opción, incentivado el interés en desarrollar este tipo de alternativas. Los materiales mesoporosos forman una nueva generación de materiales caracterizados por presentar poros uniformes, alta área específica, amplio volumen de poro y diversidad de opciones en cuanto a su

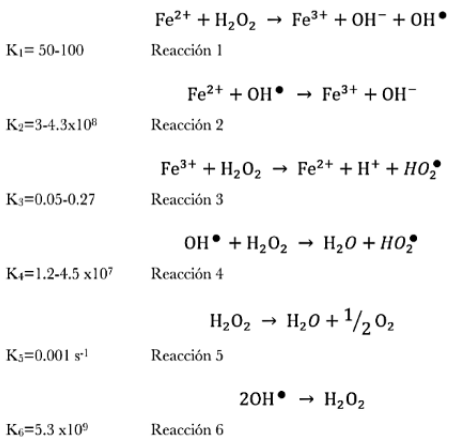


Figura 1. Mecanismo Fenton (P. Cañizares et al., 2009).

composición química. De estos materiales, el MCM-41 (del inglés "Mobil Composition of Matter No. 41"), es considerado un logro en la ingeniería de materiales y ha permitido un gran progreso en el desarrollo de nuevos sólidos mesoporosos (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992). El MCM-41 pertenece a la familia de mesoporosos M41S, los cuales se sintetizan, en términos generales, a partir de la combinación de las cantidades apropiadas de una fuente de silicio, un haluro de alquiltrimetilamonio como surfactante, una base y agua. Ésta se envejece a 100°C por lapsos de 24 a 144 horas (proceso hidrotérmico), dando lugar a la formación de un precipitado sólido con estructura mesoporosa y constituido por una mezcla orgánica-inorgánica (mesofase). Una vez filtrado, lavado y secado, el sólido obtenido se calcina para eliminar el surfactante. El ordenamiento del material silicio depende de la concentración de surfactante, a bajas concentraciones la forma más estable es la hexagonal obteniéndose MCM-41(Kresge et al., 1992).

Se ha realizado un gran esfuerzo por introducir heteroátomos en las estructuras silíceas para modificar la composición de las paredes inorgánicas con el fin de crear propiedades redox en el material resultante (Taguchi et al., 2005). El modo tradicional de deposición de metales en MCM-41 es por impregnación, pese a su simplicidad, generalmente resulta en una baja dispersión del componente activo, lo que disminuye su capacidad catalítica (Qiu et al., 2013).

El presente trabajo estudió la degradación de tartrazina (amarillo-5), colorante azoico recalcitrante muy utilizado en las industrias textil y alimentaria que se ha señalado como responsable de afectaciones como reacciones alérgicas, asma, cáncer, trastornos de conducta, etc. (Gupta et al., 2006; Sasaki et al., 2002), utilizando catalizadores heterogéneos de Cu y Fe, aprovechando la sinergia entre las partículas metálicas con las propiedades del MCM-41. Con la metodología de

síntesis propuesta se lograron obtener catalizadores heterogéneos, incorporando los metales desde la génesis del material y haciendo la remoción del surfactante por combustión líquida.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Incorporación de metales desde la génesis del MCM-41

La síntesis de los materiales M(II)/MCM-41 se llevó a cabo disolviendo 1.33g de CTAB en 61 g de agua milli-Q bajo agitación suave, posteriormente se añadieron 4.5 mL de una solución de amoniaco al 28%, la fuente de silicio, TEOS, se dejó en agitación con la sal precursora del metal a incorporar con relación molar Si/M=120 (con hierro también se probó la relación Si/Fe=60) y aproximadamente 10 mL de etanol por 5 minutos, para luego verterlo gota a gota en la solución de surfactante-amoníaco. El material condensado se dejó bajo agitación vigorosa durante 40 minutos para completar la reacción de hidrólisis. Con el fin de eliminar el etanol, el material se dejó en agitación vigorosa a 70°C por 20 minutos. Después, se llevó a cabo un hidrotratamiento a 105°C durante 5 días.

El material obtenido se filtró y lavó con suficiente agua desionizada. Finalmente, se secó a 90°C durante 12 horas (Taguchi et al., 2005; Kresge et al., 2013).

Remoción de la plantilla surfactante por medio de la química Fenton

Del material sólido en polvo M(II)/MCM-41 obtenido, 0.25g fueron puestos en contacto con 25 mL de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% a temperatura ambiente con agitación hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez controlada la reacción se llevó la reacción a 70°C durante 7 y 24 horas con agitación constante. Posteriormente, para separar el sólido del medio acuoso, se centrifugó, decantó y secó a 70°C por 12 horas.

Los materiales así obtenidos se etiquetaron de la siguiente forma: M/MCM-41/XFYh, donde M es el metal correspondiente; X es la relación Si/M en la génesis del material y FYh es el tiempo total de la reacción Fenton.

Caracterización de los materiales

Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) a bajo y alto ángulo para determinar las principales difracciones del material mesoestructurado y así confirmar que se obtuvo un material MCM-41.

Fisisorción de nitrógeno

Para determinar las propiedades texturales como área específica (BET), diámetro de poro promedio, distribución de tamaño de poro (BJH) y volumen de poro; así como determinar el tipo de isoterma de adsorción-desorción.

Microscopía electrónica de barrido

Técnica de análisis elemental que permite conocer la morfología, topología y tamaño de partícula del material. También se realizó el análisis elemental por medio de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) para cuantificar y verificar la carga del metal de interés. 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.

Análisis termogravimétrico-diferencial

Técnica empleada para determinar la cantidad de materia orgánica presente en el catalizador después de la química Fenton (porcentaje de plantilla removida).

Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier

Para determinar los grupos funcionales de cada material sintetizado, empleando el modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés).

Evaluación catalítica

La degradación de tartrazina en medio acuoso por medio de la química Fenton se llevó a cabo de la siguiente manera: a una solución acuosa (100 mL) con una concentración de tartrazina de 10 ppm, se le agregó, 0.3 mL de H_2O_2 (peróxido en exceso) y 0.1g de catalizador. La reacción se mantuvo a 70°C con agitación moderada y se tomaron alícuotas a los 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (Espectrofotómetro UV-VIS S/M modelo 752) a una λ=428 nm (para poder hacer la lectura de las absorbancias, las muestras fueron centrifugadas antes de pasar al espectrofotómetro) para estimar el porcentaje de degradación de colorante (%Conv.).

Variaciones del protocolo de pruebas

Ante las altas conversiones de los materiales con Cu. Se repitió con estos catalizadores, las pruebas de actividad catalítica variando la cantidad de peróxido de hidrógeno a 9.8 µL (cantidad estequiométrica). El seguimiento de la reacción y lectura de absorbancias se llevaron a cabo de la misma manera que en las pruebas anteriores.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

Difracción de rayos-X

a) Bajo ángulo

La figura 2 muestra el patrón de DRX del MCM-41 (Meynen et al., 2009) como referencia. En la figura 3 se presentan los espectros de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados con una relación Si/M(II) = 120. La remoción del agente estructurante se realizó por medio de la química Fenton durante 24 horas.

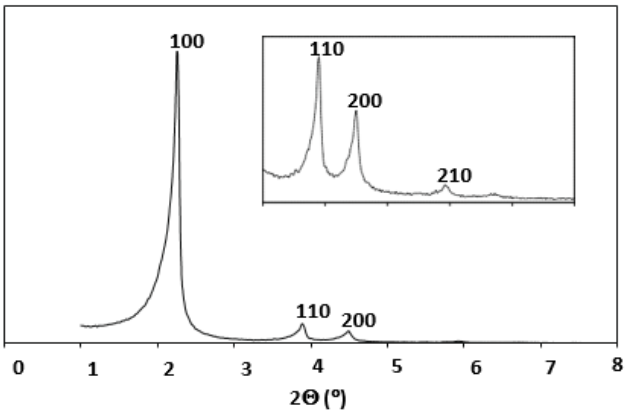


Figura 2. Patrón de DRX de MCM-41 bajo ángulo (V. Meynen et al. 2009).

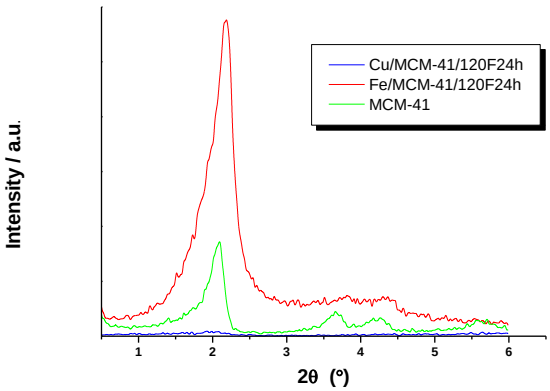


Figura 3. Patrón de DRX de materiales sintetizados a bajo ángulo.

De estos resultados se puede observar que los materiales sintetizados presentan la difracción principal aproximadamente en 2Θ=2.1°, seguido de la segunda difracción en 2Θ=3.7°; similares al patrón de referencia del MCM-41 de la Figura 2; correspondientes a los planos 100 y 110, respectivamente. El material Fe/MCM-41/120F24h presenta un buen ordenamiento al ser comparados con el patrón de difracción del MCM-41. El material Cu/MCM-41/120F24h no presentó las difracciones características ya que la primera difracción es casi imperceptible (ver Figura 3), esto se puede atribuir a una falla en el difractómetro, ya que éste resultado no concuerda con los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno que nos indica que efectivamente tenemos un material mesoporo, como se explicará en dicha sección. Los resultados de DRX a alto ángulo indican la formación de alguna fase cristalina, como se verá en el siguiente punto.

b) Alto ángulo

En la figura 4 se muestran los espectros de DRX a alto ángulo de todos los materiales sintetizados, incluyendo la sílice MCM-41. Se observa que aparece una protuberancia alrededor de 2Θ= 24°, que es característica de las sílices amorfas. Por lo que podemos comentar que no se formaron óxidos mixtos o sal de roca en dichos materiales, al introducir los metales correspondientes.

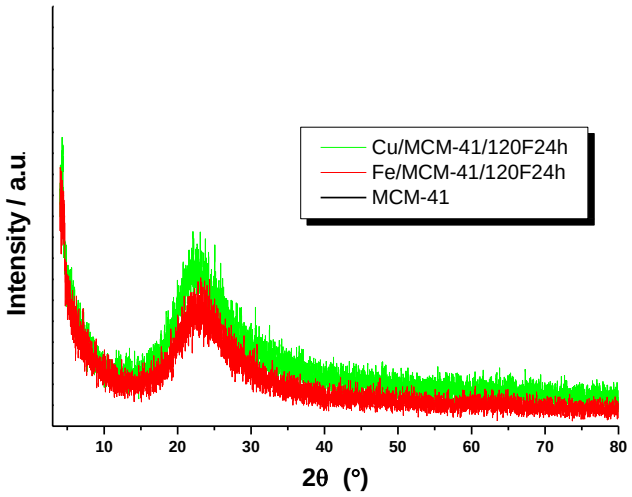


Figura 4. Patrón de DRX de materiales sintetizados a alto ángulo.

Fisisorción de nitrógeno

En la figuras 5 y 6 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas por el método BET a la temperatura del nitrógeno líquido, -196°C, de los materiales sintetizados con una relación Si/M(II) = 120 y remoción del agente estructurante por medio de la química Fenton durante 24 horas. En estas mismas figuras se insertó el diagrama de la distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Estos diagramas de distribución de tamaño de poro muestran una distribución bimodal para los materiales sintetizados.

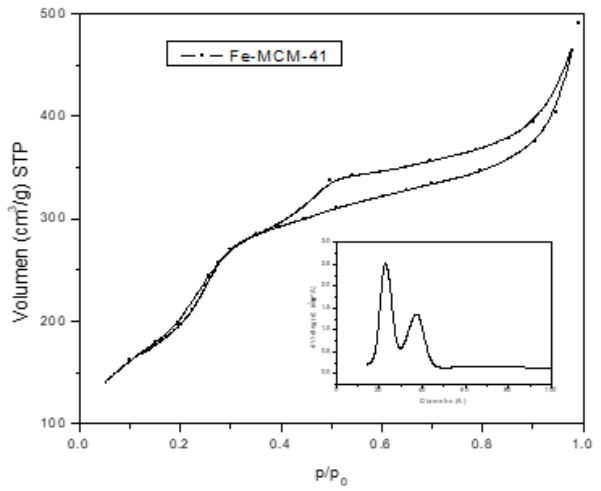


Figura 5. Isotermas de fisisorción de nitrógeno obtenidas por el método BET de Fe/MCM-41/120F24h.

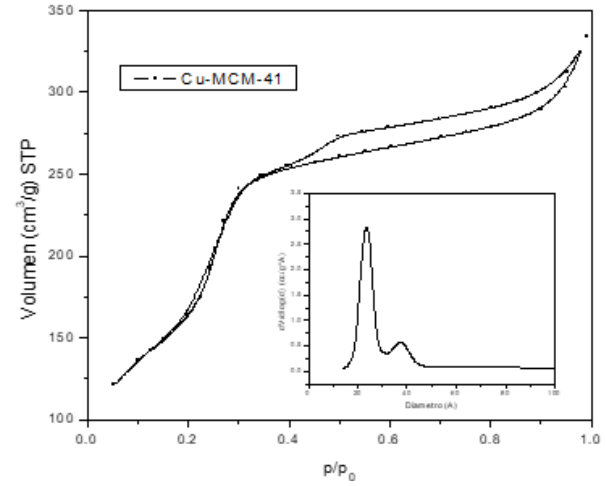


Figura 6. Isotermas de fisisorción de nitrógeno obtenidas por el método BET de Cu/MCM-41/120F24h.

Se puede observar que las isotermas obtenidas son típicas de materiales mesoporosos; ya que son isotermas del tipo IV clasificadas por la IUPAC, donde la condensación capilar va acompañada por un lazo de histéresis. Esto sucede cuando el ancho de los poros excede un tamaño de poro crítico, que para el caso del MCM-41, la histéresis empieza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm (Thommes et al., 2015). Estos lazos de histéresis tienen una forma similar al tipo H5 característico de materiales que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados. Este resultado lo podemos atribuir al posible anclado de los metales (Fe, Cu) en la boca de los poros del MCM-41.

En la Tabla 1 se presenta el resumen de las propiedades texturales de los materiales sintetizados y de MCM-41. En dicha tabla se puede observar que el área específica disminuye al incorporar los metales; a pesar de utilizar la misma relación Si/M(II) = 120 para los dos metales. Esto puede ser atribuible a la naturaleza química de cada uno de los cationes y la manera de cómo se hayan introducido en la mesoestructura.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetixados.

Material	Área BET (m^2/g)	Volumen de Poro Total (cm^3/g)	Diámetro de Poro Promedio[b] (nm)
MCM-41 calcinado[a]	1070	0.85	3.19
Fe/MCM-41/120F24h	716.4	0.76	4.244
Cu/MCM-41/120F24h	592.2	0.518	3.499

[a] Material de referencia (M. Grün et al. 1999).
[b] Calculado por $4V_{total} / A_{BET}$.

El volumen de poro total decrece conforme decrece el área específic a. Mientras que el diámetro de poro promedio aumentó para los dos casos con respecto al MCM-41 calcinado. Estos resultados están en correlación con los lazos de histéresis que presentan las isotermas de fisisorción de nitrógeno de estos materiales como se explicó anteriormente.

Microscopía electrónica de barrido

En la figura 7 se observa una micrografía del MCM-41 puro para utilizarlo como material de referencia y observar su morfología.

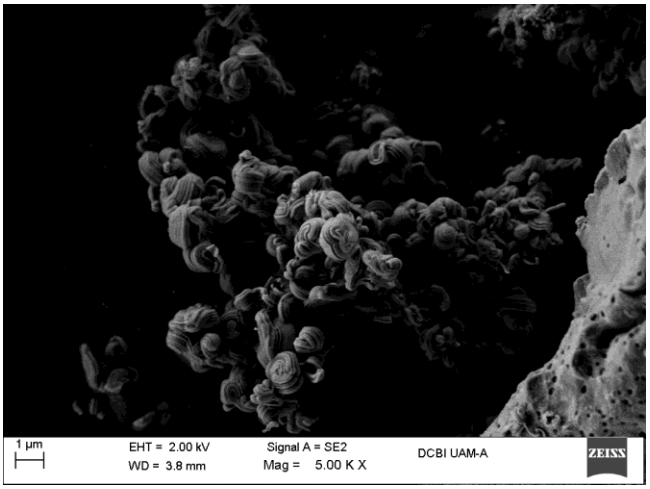


Figura 7. Micrografía del MCM-41antes de soportar los metales.

La Figuras 8 presenta las micrografías de los catalizadores sintetizados a diferentes magnificaciones. Se puede observar que la topología del MCM-41 en las muestras de los materiales sintetizados es similar a la figura 7, presentan formas de caracol o materiales en forma de rollos. En la figura 8 se pueden apreciar unos

puntos brillantes que indican la presencia de los metales depositados, Fe y Cu, respectivamente.

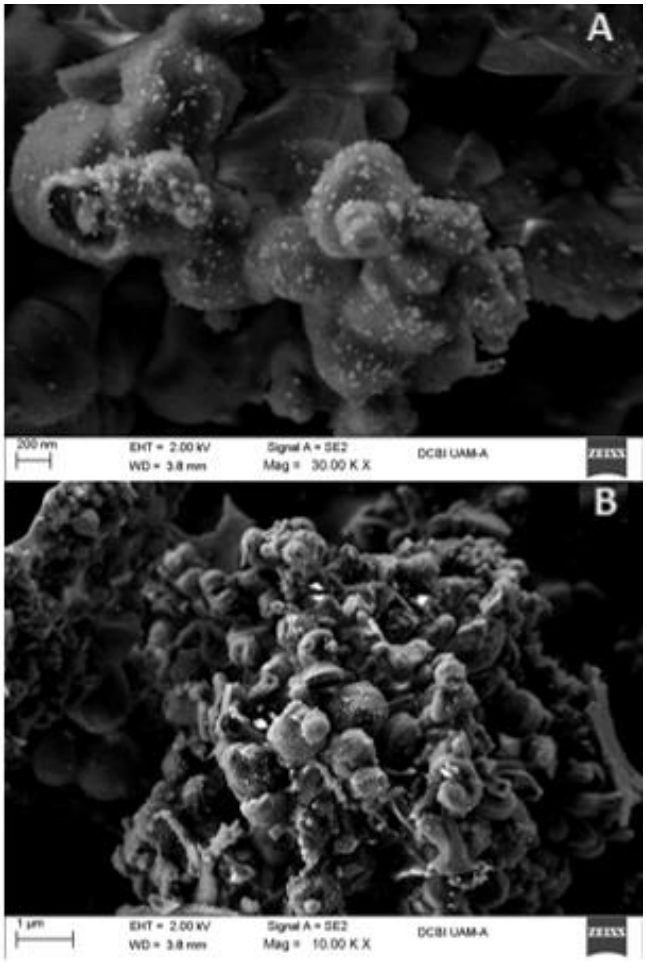


Figura 8. Micrografía de A) Fe/MCM-41/120F24h B) Cu/MCM-41/120F24h.

Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La figura 9 muestra el espectro EDS del MCM-41 sin ningún metal como referencia. Se observan tres picos principales correspondientes al silicio, oxígeno y carbono debido a la cinta de carbono donde se coloca la muestra para ser analizada. Adicionalmente, aparece un pequeño pico debido a trazas de aluminio.

En los espectros de los materiales sintetizados (Figuras 10 y 11) también se pueden observar estos picos, exceptuando el correspondiente a Al_2O_3, que sólo es presente en el espectro del MCM-41 puro, por lo que se podría atribuir la presencia de esta a alguna contaminación del material.

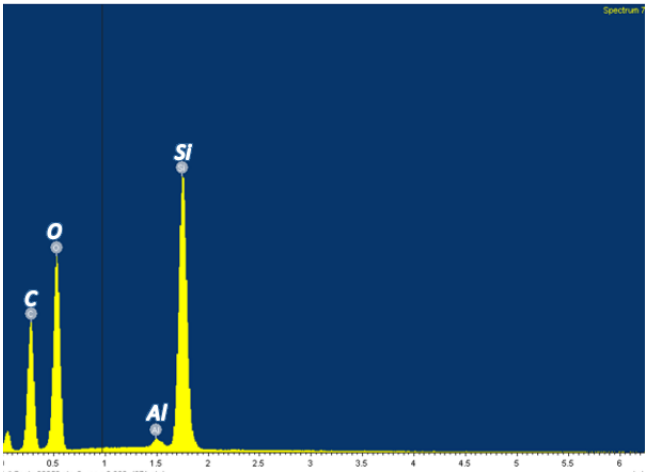


Figura 9. Espectro EDS de MCM-41 puro.

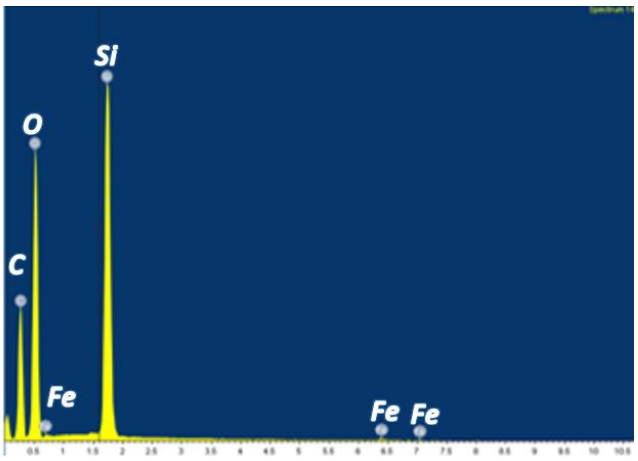


Figura 10. Espectro EDS de Fe/MCM-41/120F24h.

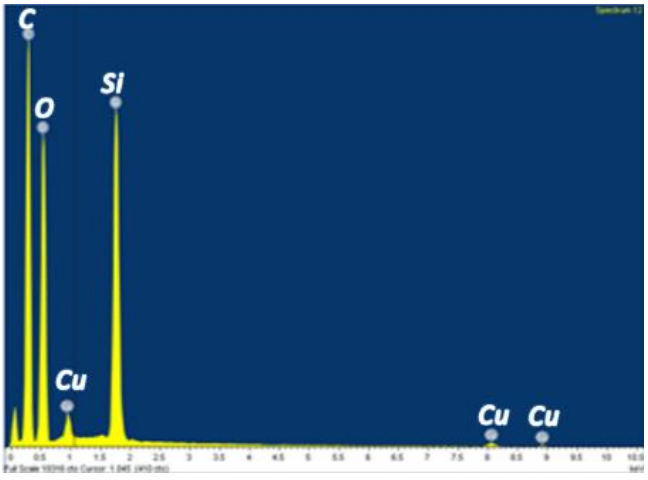


Figura 11. Espectro EDS de Cu/MCM-41/120F24h.

La gran cantidad de carbono que también aparece en los resultados de las figuras 10 y 11 seguramente proviene de la cinta de carbono que se utiliza para colocar la muestra de cada material pues, como mostraron los análisis de TGA, se logró una remoción de la plantilla orgánica del 90%, por lo tanto, para determinar los porcentajes de metal, se despreció la cantidad de carbono detectado. La Tabla 2 presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 2. Porcentaje, peso y Atómico de los elementos presentes en los catalizadores.

	MCM-41		Fe/MCM-41/60F24h		Cu/MCM-41/120F24h	
Elemento	Peso%	Atomic%	Peso%	Atomic%	Peso%	Atomic%
O (SiO_2)	72.06	81.9	72.58	82.52	75.39	85.7
Si (SiO_2)	27.32	17.69	26.57	17.22	20.06	12.99
Al (Al_2O_3)	0.61	0.41	0	0	0	0
M[a]	0	0	0.84	0.27	4.57	1.31
Total	100	100	100	100	100	100

[a] Referente al material depositado en cada catalizador (Fe o Cu)

No se pudo hacer una comparación directa debido a que se realizaron los análisis a los catalizadores con proporción de metal: Fe/Si= 60 y Cu/Si=120. Con esto en consideración, aún se puede apreciar que el Fe se incorporó notablemente menos que el Cu.

Análisis termogravimétrico-diferencial (ATG-ADT)

En la Tabla 3 se resumen los resultados de la remoción del agente estructurante, donde se ha dividió en tres zonas la pérdida de peso (%). La primera zona (30 - 150°C) se refiere a la pérdida de peso debida al agua fisisorbida en el material; la segunda zona (150 - 450°C) es debida a la descomposición de las largas cadenas de los compuestos orgánicos; y una tercera zona (450 - 800°C) que se atribuye a probables trazas de especies carbónicas y especies de aminas muy estables, por lo que se requiere de mucho mayor temperatura para poder remover estas trazas del material [4]. Se realizaron los análisis a los materiales sintetizados antes y después de la química Fenton (7 y 24 horas) para remoción de plantilla.

Observando los datos, se puede decir que se logró remover el agente estructurante alrededor del 80% para cada uno de los materiales con Fenton de 24 horas. Pero si no se toma en cuenta la pérdida de peso debida a las trazas de especies carbónicas y especies amínicas, el porcentaje de remoción de la plantilla aumenta alrededor de un 90%.

Tabla 3. Resumen de los resultados de los análisis ATG.

Material	% Peso zona 1[a]	% Peso zona 2[b]	% Peso zona 3[c]	% Peso (150-800 °C)
MCM-41	3.51	26.73	3.96	30.69
Fe/MCM-41/60F7h	1.26	2.37	3.73	6.1
Fe/MCM-41/60F24h	6.3	3.19	1.01	4.2
Fe/MCM-41/120F7h	3.55	1.13	2.75	3.88
Fe/MCM-41/120F24h	5.29	2.72	2	4.72
Cu/MCM-41	2.89	24.16	2.36	26.52
Cu/MCM-41/120F7h	11.19	5.42	5.58	11
Cu/MCM-41/120F24h	5.73	2.69	2.95	5.64

[a] H_2O Fisisorbida (30-150 °C)
[b] Compuestos Orgánicos (150-450 °C)
[c] Trazas especies carbónicas y especies amínicas (450-800 °C)

Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier

En la figura 12 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales Fe/MCM-41 y Cu/MCM-41, sintetizados a Si/M(II)=120 y Fenton de 24 horas. En estos espectros se aprecian las bandas características de las vibraciones estiramiento del enlace (Si-O-Si) en 1050, 805 y 531 cm^{-1}, siendo estas vibraciones muy intensas y características del MCM-41. En la región de 2800-3100 cm^{-1} no se observan señales; que de otra manera serían indicativo de la presencia de enlaces C-H. Este resultado está en correlación con los resultados TGA que indican la remoción de materia orgánica. Finalmente, alrededor de 3540 cm^{-1} se observa una vibración de menor intensidad, la cual indica la presencia de grupos silanoles $(SiO)_3$ Si-OH-OH-Si $(SiO)_3$ (Calabro et al., 1996). Mediante esta técnica no se logró evidenciar la incorporación de los metales, lo que puede atribuirse a la baja concentración de los metales y/o el posible traslape con las señales de los siloxanos.

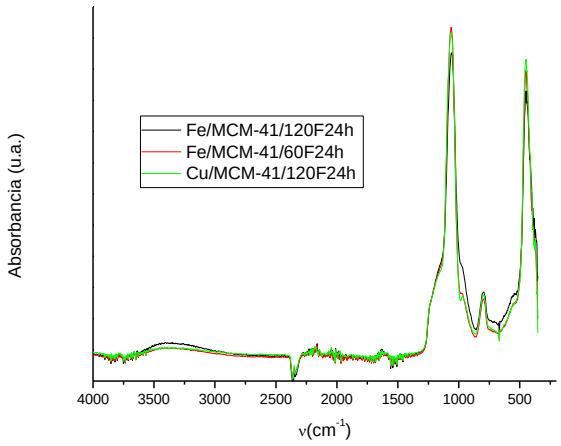


Figura 12. Espectros Infrarrojo de las muestras M(II)/MCM-41 sintetizadas con una relación Si/M(II) = 120 y Fenton de 24 h.

Evaluación catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados a las mismas condiciones en la degradación catalítica de Amarillo 5 en medio acuoso. Es importante aclarar que, debido a la falta de tiempo, no se pudieron realizar análisis de carbono total o DQO para saber si se llegó a la mineralización del colorante; por lo que de momento nos referiremos a una decoloración. También se llevó a cabo un experimento sin catalizador (testigo) para observar la sinergia entre el peróxido de hidrógeno y los catalizadores en la decoloración del Amarillo-5 (Fig. 13). Las condiciones de estos experimentos fueron las siguientes: 100 mL de solución de Amarillo-5 a 10 ppm, bajo agitación moderada a 70°C, 9.8 µL de H_2O_2 al 30% y 0.1 g. de catalizador. Cabe señalar que, asumiendo una degradación completa, la ecuación balanceada de la degradación de la tartrazina es:

$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2 + 46\ H_2O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 49\ H_2O + 4\ NO_3^- + 2\ SO_4 + 3Na^+ + 3H^+$ (Torres-Luna et al., 2017).

Por lo que en estos experimentos al utilizar 0.3 mL de H_2O_2 para 100 mL se una solución acuosa de tartrazina a 10ppm, el peróxido de hidrógeno se encontraba en exceso.

En la figura 13 se observa que la absorbancia tanto para el testigo, es decir, sin catalizador y Fe/MCM-41/60F7h, son las máximas y se mantienen constantes a través del tiempo. Por tanto, el efecto del catalizador, así como su composición, son importantes. No se logró decolorar el Amarillo-5 empleando un material preparado con Si/M(II)=60 comparado con los sintetizados con Si/M(II)=120. Por lo tanto, para los estudios de la siguiente sección ya no se reportan resultados de materiales preparados con Si/M(II)=60.

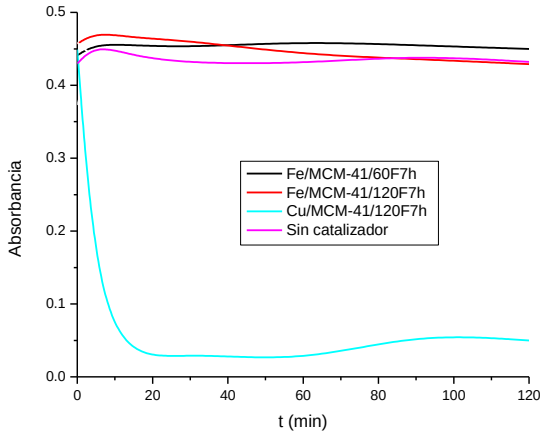


Figura 13. Comparativa de las Absorbancias en el UV-Vis del Amarillo-5 a diferentes tiempos de reacción en presencia de Fe/MCM-41/60F7h, M(II)/MCM-41/120F7h y sin catalizador como testigo.

En la figura 14 se presentan las conversiones del Amarillo-5 en pruebas estándar de los materiales Fe/MCM-41/60 y M(II)/MCM-41/120, con remoción del agente estructurante mediante Fenton a 7 y 24 horas.

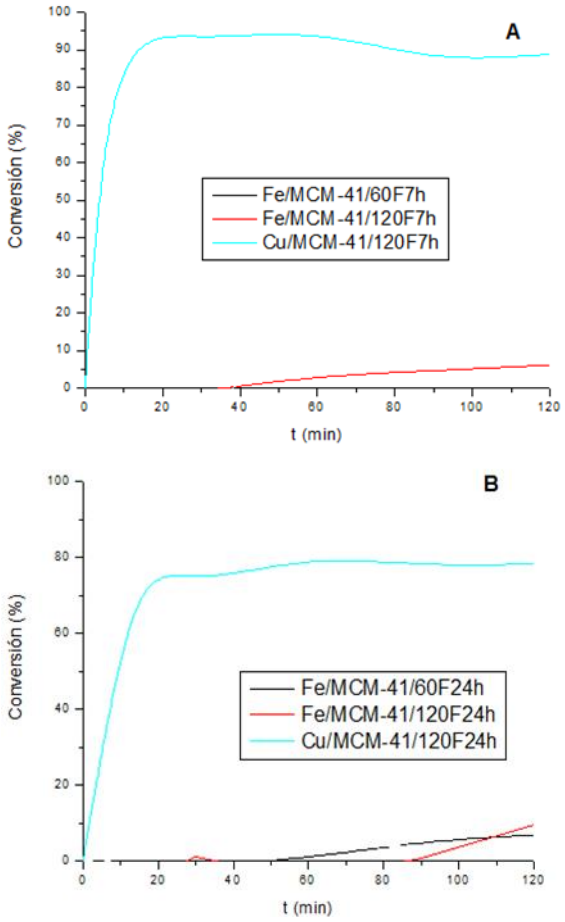


Figura 14. Conversiones del Amarillo-5 en pruebas de los materiales Fe/MCM-41/60 y M(II)/MCM-41/120, cuya remoción de plantilla se llevó a cabo por Fenton durante **A)** 7 horas y, **B)** 24 horas.

Se puede apreciar que las curvas de conversión de Amarillo-5 de los catalizadores con Cu, son las que presentan pendientes pronunciadas, dejando a las curvas de los catalizadores con Fe muy por debajo de ellas. Desafortunadamente, para los materiales preparados con Fe se observó una pobre actividad catalítica. Por su parte, los catalizadores con cobre mostraron una rápida actividad dentro los primeros minutos. Se observa una curva pronunciada en el catalizador Cu/MCM-41/120F7h, llegando a una conversión del 95% a los 15 minutos, pero al pasar el tiempo, se mantuvo más o menos constante hasta llegar a una conversión del 88.86% a las dos horas. En el caso de la actividad catalítica del Cu/MCM-41/120F24h, también se observa que después de los 15 minutos, disminuye la conversión y al paso del tiempo se mantiene constante, llegando a

una conversión alrededor del 80% a las dos horas de reacción. De esta manera, los catalizadores Cu/MCM-41/120F24h y Cu/MCM-41/120F7h fueron los que dieron las más altas conversiones a los 120 minutos: 78.25% y 88.86% respectivamente.

Variaciones del protocolo de pruebas

Ya que los catalizadores con Cu presentaron altas conversiones en las pruebas, se realizaron otros experimentos bajo las mismas condiciones, pero con la cantidad estequiométrica de peróxido (9.8 µL de H_2O_2 al 30%). Debido a que se disminuyó la cantidad de peróxido; y éste es parte importante del proceso Fenton que se lleva a cabo para decolorar al Amarillo-5; se esperaría que las conversiones disminuyeran considerablemente respecto a las conversiones obtenidas en las pruebas estándar.

Con el fin de determinar si la decoloración se debía a que se llevó a cabo un proceso Fenton o a una adsorción del colorante en el material mesoporoso, se realizó un experimento con las mismas condiciones descritas, pero sin peróxido (testigo), utilizando el catalizador Cu/MCM-41/120F7h, que fue el que alcanzó mayor conversión. En la figura 15 se puede observar que el catalizador por sí mismo no presentó actividad alguna y no hubo adsorción de Amarillo-5 en el material ya que la absorbancia se mantiene constante. Por el contrario, cuando se adiciona peróxido en cantidad estequiométrica o en exceso, se distingue muy bien el efecto.

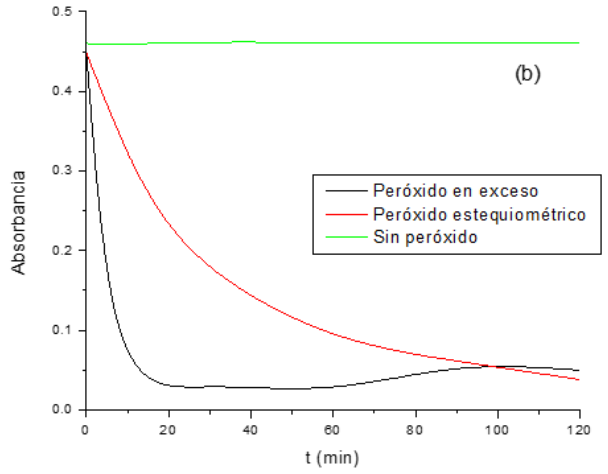


Figura 15. Absorbancias en el UV-Vis del Amarillo-5 a diferentes tiempos de reacción en presencia de Cu/MCM-41/120F7h y cantidad de H_2O_2 en exceso, estequiométrica y sin peróxido (testigo).

Por su parte, en la figura 16 se aprecia que los catalizadores con cobre presentaron prácticamente la misma conversión en ambos casos a los 120 minutos: Cu/MCM-41/120F7h pasando de 88.86 al 91.51% y Cu/MCM-41/120F24h pasando de 78.25 a 77.84%, porcentajes con peróxido en exceso y en cantidad estequiométrica respectivamente. Se observa que, al no tener peróxido en exceso, la curva es menos pronunciada pero su crecimiento más constante hasta llegar ambas curvas en algún punto a cruzarse. En otras palabras, al paso del tiempo, aunque se tenga H_2O_2 en exceso o en cantidad estequiométrica, para estos dos catalizadores de cobre se llega a alcanzar conversiones similares. Considerando estos resultados, los catalizadores de cobre no requieren de altas cantidades de peróxido de hidrógeno para mantener su eficiencia (C. Flores Osorio, 2020).

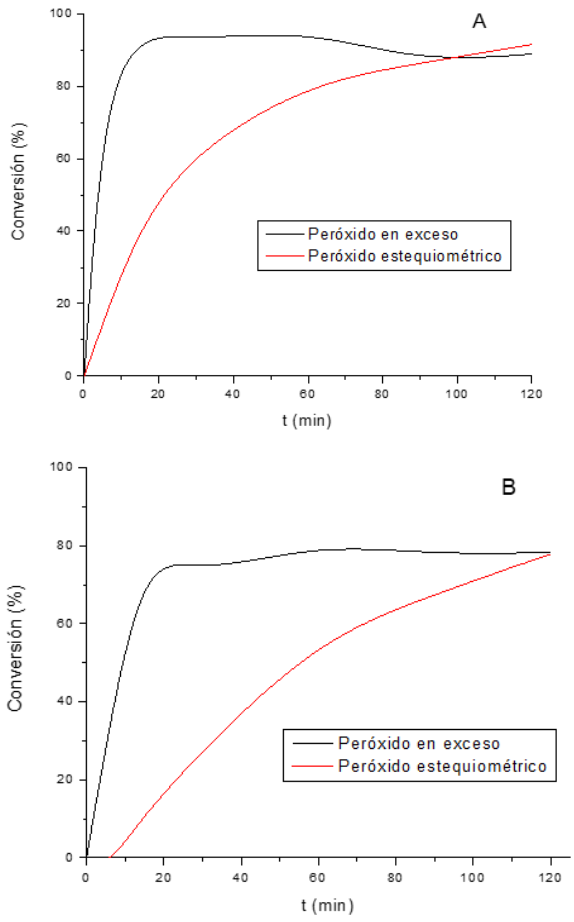


Figura 16. Conversión del Amarillo-5 en pruebas a condiciones óptimas del **A)** Cu/MCM-41/120F7h y **B)** Cu/MCM-41/120F24h con cantidad estequiométrica vs en exceso de H_2O_2.

Conclusión

La metodología propuesta para la síntesis de los materiales Cu/MCM-41 y Fe/MCM-41 permitió una buena incorporación y dispersión de los metales, preservando la mesoestructura del MCM-41. El catalizador Cu/MCM-41 fue altamente eficiente en la decoloración de tartrazina, obteniendo rendimientos alrededor del 90% mediante el proceso Fenton aún con

cantidades estequiométricas de peróxido de hidrógeno y permitiendo suponer que con cantidades más bajas de peróxido todavía se podrían obtener rendimientos altos. En contraparte, el catalizador Fe/MCM-41 no presentó los rendimientos esperados. Por lo anterior, el protocolo desarrollado empleando el material Cu/MCM-41/120F7h es una opción viable y amigable con el medio ambiente para la degradación del amarillo-5; por lo que también recomendamos utilizar este protocolo para degradar otras moléculas recalcitrantes. El trabajo futuro consistirá en la recuperación de los catalizadores y determinar su potencial de re-uso y sintetizar MCM-41 bi o tri metálicos, pues se han reportado mejoras de rendimiento, gracias a la sinergia entre los distintos metales, al funcionalizar zeolitas e hidrotalcitas con más de un metal.

Agradecimientos

Al Laboratorio de DRX divisional, UAM-Azc., por los estudios de DRX. Al Ing. Almanza del Laboratorio de Microscopía Electrónica divisional, UAM-Azc., por la realización de los análisis MEB-EDS. Al Dr. José Gonzalo Hernández Cortez, Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos del IMP, por la realización de los análisis de propiedades texturales.

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.

Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., …, Schlenker J.L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc, 114, 10834-10843.*

Calabro D.C., Valyocsik E.W., Ryan F.X. (1996). In Situ ATR/FTIR Study of Mesoporous Silicate Syntheses, *Microporous Materials, 7*, Issues 5, 243-259.

Cañizares P., Hernández-Ortega M., Rodrigo M., Barrera-Díaz, C.E., Roa Morales G., Sáez C. (2009). A comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins. *J. Hazard Mater, 164*(1), 120-125.

Carriazo J.G., Moreno-Forero M., Molina R.A., Moreno S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis, *Appl. Clay Sci. 50*(3), 401-408.

Flores Osorio C. (2020). Incorporación de Fe, Cu, Ni y Co en MCM-41 durante la remoción del surfactante para su aplicación en la degradación catalítica de Amarillo-5 en medio acuoso, Proyecto de Integración.

GilPavas E., Gómez C.M., Rynkowski J.M., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2005). Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe^{2+}/H_2O_2 process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology, *Comptes Rendus Chimie, 18(*10), 1152-1160.

GilPavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of diarylide yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool, *Water Science & Technology, 65*(10), 1795–1800.

Grün M., Unger K. K., Matsumoto A. Tsutsumi K. (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials, 27(*2-3),207-216.

Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Mittal J. (2006). Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, J. *Colloid Interface Sci. 293,* 16-26.

Hartmann M., Kullmanna S., Kellerb H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mat. Chem. 20,* (41), 9002-9017.

Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature, 359*, 710–712.

Kresge C.T., Roth W.J. (2013). The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective, *Chem. Soc. Rev., 42*, 3663-3670.

Meynen V., Cool P., Vansant E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials, 125*(3), 170-223.

Qiu J., Zhuang K., Lu M., Xu B., Fan Y. (2013). The selective catalytic reduction activity of Cu/MCM-41 catalysts prepared by using the Cu^{2+}–MCM-41 mesoporous materials with copper ions in the framework as precursors, *Catal. Commun., 31*, 1235-1242.

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.

Sasaki Y.U.F., Kawaguchi S., Kamaya A., Ohshita M., Kabasawa K., Iwama K., Taniguchi K., Tsuda S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs, results with 39 currently used food additives, *Mutat. Res., 519*, 103-119.

Torres-Luna J.A., Carriazo J.G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe(III)-TiO_2 sintetizadas del mineral ilmenita, Rev. Fac. Cienc. Básicas Vol. 13, Issue 1, 42-49.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de la degradación del black 5 usando plata y nanostubos de carbono dopados en titania

May Lozano Marcos[1]*, Iuga Cristina[2], López Medina Ricardo[1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, C. P. 04960, México, D. F., México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
29/noviembre/2020

Palabras clave:
Degradación,
colorantes,
nanotubos

Keywords:
Degradation,
dyes,
nanotubes

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de materiales a base óxido de titanio (TiO_2). Los fotocatalizadores sintetizados fueron preparados mediante el método de sol-gel y se doparon con plata y nanotubos de carbono. Los materiales se caracterizaron con estudios de microscopia de barrido, rayos X y Raman y se concluyó que los sólidos están formados por estructuras cristalinas de la fase anatasa. También, se determinó que los nanotubos de carbono son multicapas. Se le realizaron estudios de degradación fotocatalítica del colorante Black 5 empleando luz ultravioleta (254 nm) y luz visible (50 W, LEDs). Los resultados obtenidos demostraron que los catalizadores sintetizados mediante la impregnación de nanotubos de carbono son muy efectivos degradando el colorante Black 5. Se determinó en las reacciones fotocatalíticas que la luz ultravioleta presentaba más eficiente degradación. También, se encontraron eficientes degradaciones del Black 5 cuando se usó plata como dopante.

ABSTRACT

In this work the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of materials based on titanium oxide (TiO_2) were studied. The synthesized photocatalysts were prepared by the sol-gel method and were doped with silver and carbon nanotubes. The materials were characterized with Scanning Electron Microscope, X-ray and Raman studies and it was concluded that the solids are formed by crystalline structures of the anatase phase. Also, it was determined that carbon nanotubes are multilayer. Studies of photocatalytic degradation of the Black 5 dye were performed using ultraviolet light (254 nm) and visible light (50 W, LEDs). The results obtained showed that the catalysts synthesized by impregnating carbon nanotubes are very effective by degrading the Black 5 dye. It was determined in photocatalytic reactions that ultraviolet light showed more efficient degradation. Also, efficient degradations of Black 5 were found when silver was used as a dopant.

Introducción

El agua permite la vida en el planeta, en los ecosistemas y en los procesos biológicos, y además es de gran importancia en el crecimiento económico, en la producción de alimentos y medicamentos. El problema de la contaminación del agua se está resolviendo mediante varios métodos de tratamiento. El tratamiento del agua está asociado en gran manera a efluentes provienen de las fábricas donde se usan diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos. Pero existen muchos contaminantes que son difíciles de tratar (Blake, 1999; Jenny et al., 2014). Por lo que el tratamiento del agua conlleva uno de los retos más grandes en el control de la contaminación ambiental. Por lo que se están estudiando varios métodos para quitar los contamines al agua. Las nuevas investigaciones están estudiando métodos como la catálisis heterogénea (catálisis) y la fotocatálisis heterogénea (fotocatálisis). La fotocatálisis ha demostrado que es efectiva en la eliminación de contaminantes en medios acuosos (Jenny et al., 2014).

La fotocatálisis es principalmente la exposición de un semiconductor a la radiación ultravioleta o visible, creando especies reactivas, con propiedades oxidantes que reaccionan con los contaminantes orgánicos, oxidándolos. Por otra parte, la catálisis incrementa la velocidad de una reacción, mejorando muchas veces la selectividad del catalizador. Por lo que se pueden usar en fotocatálisis materiales a base de titania dopada con nanotubos de carbono (CNTs) (Jiang et al., 2013).

Los estudios sobre la utilización de CNTs con óxido de titanio (TiO_2) en fotocatálisis han demostrado ser viables en la eliminación de metales y otros contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Estos procesos combinados pueden aumentar la eficiencia de remoción de contaminantes presentes en el agua (Jiang et al., 2013).

La fotocatálisis ha sido estudiada mucho los últimos años y se ha desarrollado un gran interés en estudio y desarrollo de procesos de degradación. Mediante fotocatálisis se han estudiado diversos óxidos metálicos como el trióxido de tungsteno (WO_3), titania (TiO_2) y algunas aleaciones (Jenny et al., 2014). El TiO_2 es el que se ha utilizado más ampliamente, permitiendo una eficiente degradación de los contaminantes orgánicos (Blake, 1999).

Se han estudiado las aplicaciones de compuestos combinados de CNTs con TiO_2 (CNTs/TiO_2) como catalizadores en el tratamiento de efluentes y en la degradación de acetonas bajo radiación UV, encontrando que la morfología y tamaño de partícula del TiO_2 cambia en presencia de CNTs, provocando un incremento en la producción de $HO^{\bullet}$ por unidad de superficie, haciendo que la actividad fotocatalítica sea más alta que del TiO_2 por si solo (Popov, 2014; Madriz et al., 2016; Meriam et al., 2018).

La actividad fotocatalítica del CNTs/TiO_2 bajo luz visible se ha comprobado por la degradación de tintas azul de metileno, naranja de metilo, y colorantes azo, encontrando que la carga de TiO_2 en presencia de CNTs reduce la intensidad de radiación UV necesaria para la degradación, acelerando el proceso en un 50% (Popov, 2014; Meriam et al., 2018). También, se comprobó su efectividad en la degradación de fenol, mostrando una mayor efectividad y rendimiento para la degradación, comparada con los métodos convencionales (Madriz et al., 2016).

Los tratamientos con TiO_2 y CNTs han demostrado, ser efectivos, eficientes y económicos con la ventaja de poderse mejorar mediante la adición de otros componentes ya que los CNTs se pueden combinar con óxidos metálicos tomando la función de soporte, proporcionando una gran área de superficie y también estabilizan la separación de carga atrapando electrones transferidos desde los óxidos metálicos, lo que dificulta la recombinación de la carga (Popov, 2014; Meriam et al., 2018). Por tal motivo, una combinación de CNTs/TiO_2 es estable, eficiente y demuestra un incremento considerable en la degradación de colorantes, logrando una futura aplicación que es económica y es tecnológicamente viable para el tratamiento efluentes contaminados, evitando el impacto ambiental y de salud.

Por lo anterior, el presente trabajo consiste en la síntesis, caracterización y evaluación de la utilización de la combinación de CNTs y TiO_2 para la degradación de los colorantes Black 5, mediante una reacción fotocatalítica.

Metodología

Síntesis de catalizador dióxido de titanio (TiO_2)

La síntesis del catalizador de TiO_2 fue realizada mediante el método sol-gel, utilizando como precursor butóxido de titanio de la maraca Sigma-Aldrich con una pureza de 97%, así como 1-butanol de la marca Sigma-Aldrich con pureza del 99.4% y agua desionizada. Se tomó las relaciones molares de agua/alcoxilo= 4 y alcoxilo/alcohol= 10 para obtener una cantidad de catalizador de 20 g. Se midió las cantidades requeridas de 1-butanol y butóxido de titanio, y se colocó un agitador magnético junto con los reactivos en un matraz de destilación de tres bocas para su mezclado sobre una parrilla a temperatura ambiente.

Se dejó en agitación durante 2 horas para lograr homogeneizar la solución. Transcurrido este tiempo se procedió a agregar la cantidad requerida de agua

desionizada gota a gota, con ayuda de una pipeta y sin interrumpir el mezclado, observando a la solución tomar un color blanco lechoso. La solución obtenida se traspasó a un vaso de precipitados de 1L. La solución se dejó secando por 6 horas, sin agitación, en parrilla a temperaturas entre 80 y 110°C para evaporar la mayor cantidad de alcohol y agua posible. Se dividió la solución en 4 matraces de 250 ml para acelerar el proceso. Una vez que se tuvo la menor cantidad de alcohol y agua remanentes se dejó secar la muestra en estufa a 115°C por 24 horas. Se separaron 5 g del total y la otra parte se llevó a calcinar en la mufla por un periodo de 2 horas a una temperatura de 400°C con una rampa de temperatura de 5°C/min (Figura 1). Una vez que se terminó de calcinar, se pesó la muestra de TiO_2 obtenida y se traspasó a un contenedor de plástico para su almacenamiento.

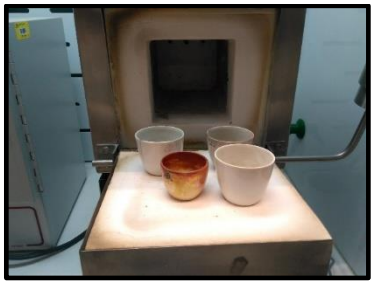


Figura 1. Calcinación del óxido de titanio en un horno para el calcinado a 450°C.

Impregnación con CNTs, Ag y Zn

En la síntesis de TiO_2 se obtuvo una cantidad total de catalizador calcinado de 13 g. Se dividió el catalizador calcinado en cuatro partes iguales. En esta impregnación se utilizó nanotubos de carbono de capa múltiple de la marca Sigma-Aldrich con una pureza < 90% y se logró la incorporación parcial de los CNTs a la superficie de las partículas de TiO_2. Durante la impregnación se utilizó un ultrasonido, y se agregó nuevamente butóxido de titanio junto con las partículas del CNTs. Por lo que se tomó la cantidad de butóxido de titanio igual a 0.097 mL de butóxido/g de TiO_2, así mismo se usó una relación molar agua/alcóxido= 4. Se usaron los siguientes porcientos de CNTs -TiO_2 = 0.0, 0.1, 0.5 y 2.0%.

Se pesó la cantidad requerida de CNTs en charola de aluminio con ayuda de la balanza electrónica. Se agregó la cantidad de CNTs pesada en un vaso de precipitado de 30 mL junto con el TiO_2. Se agregó 20 mL de 1-butanol para solubilizar los CNTs y TiO_2. Se introdujo el vaso de precipitado con la solución en el ultrasonido durante 10 min para mezclar la solución a 50 kHz.

Posteriormente se agregó la cantidad de butóxido de titanio requerida para gelificar la mezcla y lograr incorporar los CNTs a las partículas de TiO_2. Transcurrida 1 hora de este tiempo se procedió a agregar la cantidad requerida de agua desionizada gota a gota, con ayuda de una pipeta y continuando el mezclado con ultrasonido durante 1 hora. La solución que se obtuvo se dejó secar por 24 horas, sin agitación en parrilla a 100°C por 24 horas. Una vez seco el catalizador impregnado se llevó a calcinar en mufla por una hora a una temperatura de 250°C con una rampa de temperatura de 5°C/min. Una vez que se terminó de calcinar, se pesó cada catalizador impregnado obtenido y se traspasó a su respectivo contenedor de plástico para su almacenamiento y posterior uso. Finalmente, la titania impregnada con 2% de CNTs fue impregnada con Ag y Zn al 1% en forma separada. Se utilizaron nitrato de plata y nitrato de zinc, en una agitación de 2 horas junto con la titania dopada con CNTs.

Degradación de colorante Reactivo Black 5

La reacción de degradación del colorante Black 5, se llevó a cabo en un reactor Batch con 25 mL de una solución de 5 ppm del colorante, se añadieron 0.03 g del catalizador, se puso bajo agitación constante y se expuso a luz UV con una longitud de onda de 254 nm y 5 W y luz visible (50 W, LEDs). El estudio de la reacción se siguió con un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, midiendo la absorbancia del colorante a 600 nm.

El análisis de microscopia de barrido (MEB) se realizó en el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El estudio de RAMAN se realizó en un equipo Nicolet Almega XR dispersive espectrómetro con excitación en 514 nm (longitud de onda 0-4500 cm^{-1}).

Resultados y discusión

Raman

En la figura 2 observamos los espectros de todos los catalizadores sintetizadas con cada grado de impregnación, CNTs /TiO_2 = 0%, CNTs /TiO_2 = 0.1%, CNTs /TiO_2 = 0.5% y CNTs /TiO_2 = 2.0%. En esta figura se pueden observar las bandas características a la fase anatasa del TiO_2 en 146 cm^{-1}, 397 cm^{-1}, 516 cm^{-1} y 637 cm^{-1} por lo que se descarta la existencia de las fases brookita o rutilo (May-Lozano et al, 2017). En la misma gráfica podemos observar que los picos característicos de la fase anatasa van atenuándose conforme aumenta el grado de impregnación, lo que nos indica que los CNTs se incorporaran al TiO_2 durante el proceso de impregnación.

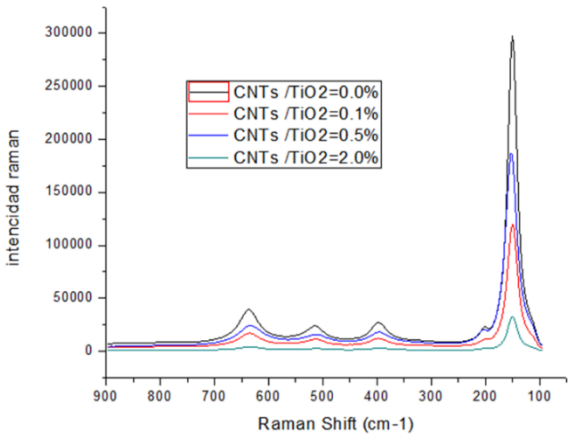


Figura 2. Espectroscopía Raman de los catalizadores sintetizados.

Microcopia de barrido (MEB)

El estudio se llevó a cabo con diferentes aumentos, lo que nos permite observar imágenes con un número de veces mayor al tamaño original. Este estudio se realizó con la finalidad de observar la incorporación de los CNTs al TiO_2 en el catalizador impregnado con CNTs al 2%.

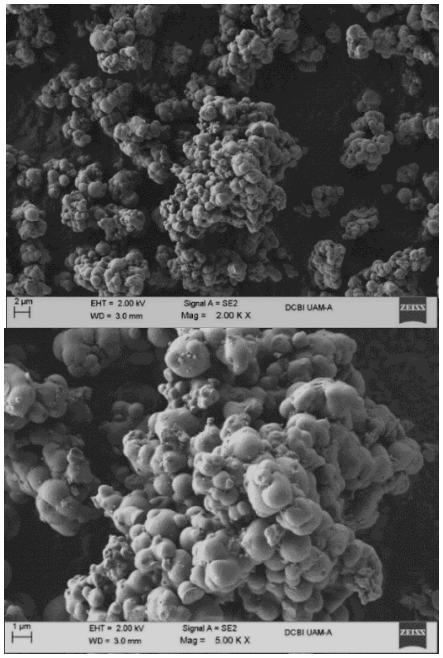


Figura 3. Microscopía MEB de la muestra de TiO_2.

En la figura 3 muestra la titania pura y la figura 4 muestra la titania dopada con nanotubos de carbono. Las microscopias muestran morfologías de la titania en forma de esferas unidas a otras esferas formando conglomerados mayores.

Mientras que en el caso de la titania dopada con nano tubos de carbono se observan claramente los nanotubos insertados en la superficie de la titania (Figura 4).

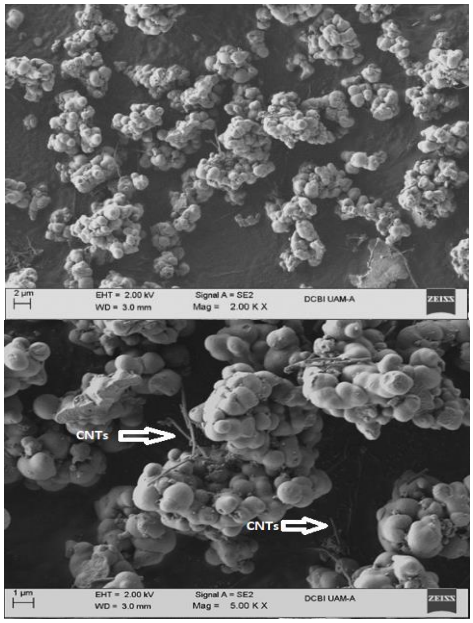


Figura 4. Microscopía MEB de la muestra de CNTs/TiO_2 2%.

Degradación fotocatalítica del Black 5

En las siguientes figuras 4 y 5 se muestran los resultados de fotocatálisis la degradación del colorante Black 5 con luz ultravioleta y luz visible. En la figura 5, se observa la degradación fotocatalítica con luz ultravioleta de los catalizadores. Los resultados indican que la presencia de nanotubos mejora la actividad fotocatalítica. Se observa una mayor degradación del colorante con el catalizador que contiene 2% de nanotubos de carbono que el catalizador que está preparado con titania pura.

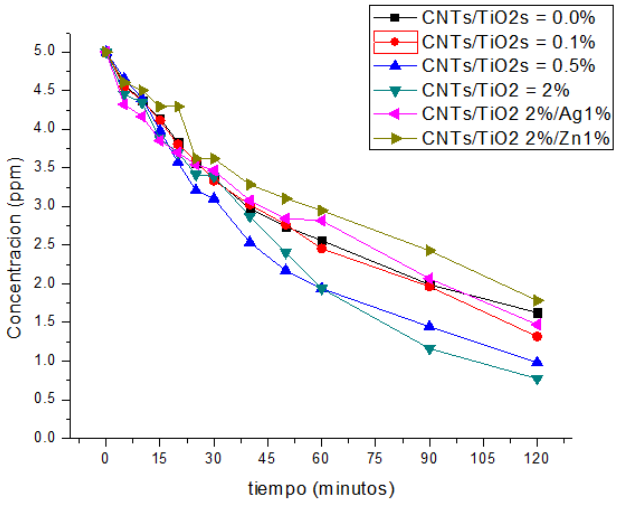


Figura 5. Resultados de la degradación de colorante Black 5 con luz ultravioleta (UV).

En la figura 6 se muestran la comparación de los resultados de gradación del colorante Balack 5 utilizando luz visible con los metales dopados en el

sitema CNTs-titania. Los resultados indican que se observa una mejora en la degradación del colorante en presencia de los metales.

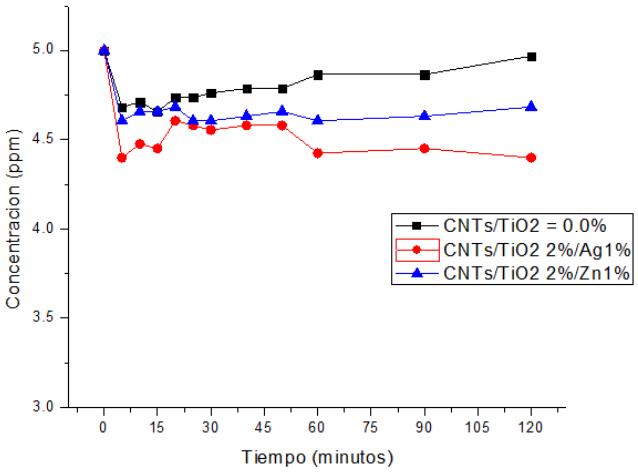


Figura 6. Resultados de la degradación de colorante Black 5 con luz visible.

Conclusiones

El estudio de caracterización Raman de todos los materiales sintetizados indicó que se tiene la estructura cristalina anatasa y que no existe alguna otra fase. Por medio de microscopia de barrido (MEB) se observó que la titania tiene una morfología de esferas y que los nanotubos de carbono se adhieren a la superficie de las partículas de óxido de titanio y que están ligeramente adheridos a la superficie.

Mediante la reactividad fotocatalítica con Black 5 se determinó que con luz ultravioleta se aumenta la degradación con el dopado de los nanotubos de carbono. Se determinó que el dopado mejora las propiedades fotocatalítcas de los catalizadores, tanto con los nanotubos de carbono como con los metales. A partir del análisis de resultados se determinó que la mejor degradación de los colorantes se logró en procesos con luz ultravioleta.

Agradecimientos

Se agradece a Hiram Alexis Rivera Torres y a la sección de microscopia de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Blake D.M. (1997). Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 2, to October 1996. NREL/TP-430-22197. Golden, CO: *National Renewable Energy Laboratory. 88*, 1-161.

Jenny S., Masaya M., Masato T., Jinlong Z., Yu H., Masakazu A., Detlef W. B. (2014). Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews 114* (19), 9919-9986.

Jiang T., Zhang L., Ji M., Wang Q., Zhao Q., Fu X., Yin H. (2013). Carbon nanotubes/TiO_2 nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye. *Particuology*. 11. 737–742.

Madriz L., Carrero H., Núñez O., Vargas R., Herrera J. (2016). Mechanistic aspects of photocatalytic activity of metalloporphyrin–titanium mixtures in microemulsions. *Química Nova*, 39(8), 944-950.

May-Lozano M., Mendoza-E.V., Rojas G.E., López R., Rivadeney G., Delgadillo S. (2017). Sonophotocatalytic degradation of Orange II dye using low cost photocatalyst. *Journal of Cleaner Production*. 148.

Meriam S.S.H., Lai C.W., Tajuddin H.A., Samsudin E.M., Johan M.R. (2018). Impact of TiO_2 Nanotubes Morphology on the Photocatalytic Degradation of Simazine Pollutant. Materials (Basel, Switzerland), 11(11), 2066. https://doi.org/10.3390/ma11112066.

Popov V.N. (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering R, 43*, 61-102.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag frente a dos colorantes reactivos

Arenas González Luis Enrique[1], Espinoza-Castañeda Marisol[1]*, Hernández Fernández Javier[2], Haro Pérez Catalina[1]

[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. Av. José Loreto Fabela s/n esquina 508, San Juan de Aragón 4ª sección, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07950, México.

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

Recibido:
2/marzo/2020

Aceptado:
26/octubre/2020

Palabras clave:
Colorantes, fotocatálisis, TiO_2-X

Keywords:
Dyes, photocatalysis, TiO_2-X

RESUMEN

En la actualidad los colorantes son comúnmente utilizados en las industrias farmacéutica y alimenticia, entre otras, siendo la textil responsable de la generación del 20% de las aguas residuales globales. Por lo que en este trabajo se evaluó la eficiencia de nanopartículas de TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag como agentes fotocatalíticos para la decoloración de aguas contaminadas con colorantes azul reactivo 19 (AR19) y naranja reactivo 84 (NR84) a 20, 50 y 100 ppm utilizando lámparas led de 375 nm. Para el AR19 a 100 ppm en 2 horas se obtuvieron decoloraciones de 27.62, 17.31 y 13.37%, para TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag respectivamente, siguiendo el mismo orden para el NR84 las decoloraciones corresponden al 97.61, 84.55 y 32.28%, por lo que se comprueba la eficiencia en la decoloración, al disminuir la concentración los tiempos de remoción se reducen.

ABSTRACT

Nowadays dyes are commonly used in the pharmaceutical, food and textile industries being textile responsible for the generation of 20% of global wastewater. Therefore, in this work the efficiency of TiO_2, TiO_2-Au and TiO_2-Ag nanoparticles was evaluated as photocatalytic agents for the discoloration of contaminated water with dyes reactive blue 19 (AR19) and reactive orange 84 (NR84) at 20, 50 and 100 ppm using 375 nm led lamps. For AR19 at 100 ppm in 2 hours, discolorations of 27.62, 17.31 and 13.37% were obtained, for TiO_2, TiO_2-Au and TiO_2-Ag respectively, following the same order for NR84 the discolorations correspond to 97.61, 84.55 and 32.28%, so that the efficiency in the discoloration is confirmed, reducing the concentration the final removal times are also reduced.

Introducción

En la actualidad, los colorantes son utilizados en casi todas las industrias, como la farmacéutica, alimenticia y textiles por mencionar algunos ejemplos; siendo esta última una de las principales fuentes de contaminación del agua, además es responsable de la generación del 20% de las aguas residuales globales (Forbes, 2019; Anjaneyulu et al., 2005), ya que durante el proceso de teñido de algún producto es donde más contaminación se genera debido a que aproximadamente el 30% de los compuestos se pierden por la ineficiencia, confiriéndole no sólo color al agua sino que también causa modificaciones en la demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH y salinidad (Walters et al., 2005; Dos Santos et al., 2007; Cortázar et al., 2014), la modificación de estas características afecta la flora y fauna marina, además de efectos perjudiciales para la salud humana.

Debido a la alta demanda de colorantes por las tendencias actuales, principalmente la moda, se producen más de 700,000 toneladas de colorantes al año (Basturk y Karatas, 2015; Forbes, 2019), que, en su mayoría pertenecen al grupo azo, los cuales pueden ser carcinógenos y mutagénicos, además que al degradarse producen subproductos más tóxicos (Brown y DeVito, 1994; Ramsay y Nguyen, 2002; Giordano et al., 2005; Gavril y Hodson, 2007). Estos colorantes presentan estructuras complejas y, además su origen sintético les ayuda a resistir la exposición solar, ataques químicos e incluso la degradación microbiana, son tan estables que algunos como el azul reactivo 19 puede perdurar hasta 46 años a condiciones de 25°C y pH de 7 (Hao et al., 2000).

El gasto de agua en la fabricación de prendas no es igual en todos los casos, las variaciones recaen en el tipo de fibra textil y el tipo de colorante a usar: por ejemplo, "*Un par de jeans de algodón con colorantes índigos, necesita un mínimo de 42 litros de agua para ser teñidos, lavados y acabados. Una vez en casa, empleamos más agua, cuidándolos; usando, 21 litros cada vez que los lavamos. La industria textil tiene como principales impactos ambientales el alto consumo del recurso del agua y las aguas residuales, con alta carga contaminante que se generan en los diversos procesos*" (Sánchez y Uribe, 2018).

Según citan Martínez et al., (2010): "*Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan*".

La mayoría de las industrias textiles liberan sus descargas sin un tratamiento previo, hoy en día algunas de éstas ya tienen implementado un sistema de tratamiento de aguas antes de la descarga, aunque no consideran un proceso específico para la remoción de colorantes, debido a que los métodos químicos y físicos existentes requieren una gran inversión económica y de energía (Cortázar et al., 2012; Maldonado y Molina, 2011).

En la actualidad, el agua es cada vez más demandada debido al aumento poblacional, en consecuencia, la cantidad disponible es cada vez menor (Méndez, 2019). Por lo anterior, el reciclaje de ésta mediante plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) es muy importante.

De todas las clases de colorantes, los de tipo azo son muy utilizados debido a su fácil síntesis en toda la gama de colores con solo modificar su estructura química, además de que los métodos de aplicación no son complejos, lo que los hace versátiles y llamativos para la industria dado que son muy económicos (Garrigós, 2003).

Un gran problema que existe en los métodos convencionales de las PTAR es su baja eficiencia en la remoción de colorantes, debido a su estabilidad química y su alta solubilidad ya que una gran parte de las aguas residuales pertenecen a la industria textil, a las cuales no les aplican un tratamiento previo antes de descargarlas. Es por esto, que es necesario un proceso complementario que pueda introducirse en el tren de tratamiento en las PTAR o la implementación de nuevas PTAR dentro de estas industrias específicamente para la degradación de colorantes, que es lo que se plantea en este proyecto, un proceso de degradación de colorantes por medio de fotocatálisis, para aumentar la eficiencia y reducir el tiempo de degradación, empleando TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag y, así reducir la inversión económica, además de que el uso de luz UV y su consecuente desinfección podría traducirse en una mejora de la calidad del agua tratada y tener un valor más alto en el mercado (Kuhad et al., 2004; Dos Santos et al., 2007).

Metodología

Preparación de las soluciones de agua con colorantes

Los colorantes reactivos azul 19 (AR19) y naranja 84 (NR84), fueron proporcionados por la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT) del Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, los cuales fueron disueltos en agua destilada según se necesitó.

Para llevar a cabo esto, se utilizó la Ecuación 1, con la cual se calculó la cantidad de colorante necesaria para alcanzar la concentración deseada.

ppm=(g de soluto)/(L de solución) x 1000 (Ec 1)

Además, se utilizó la Ecuación 2, para conseguir las diluciones necesarias para realizar la curva de calibración y las pruebas de degradación de los colorantes.

$Volumen_1 * Concentración_1 = Volumen_2 * Concentración_2$ (Ec 2)

Determinación de la curva de calibración de cada colorante

A partir de la Ecuación 2 se prepararon soluciones con concentraciones desde 10 hasta 150 ppm para cada colorante, con incrementos de 10 ppm, inicialmente se prepararon 50 mL de solución de cada colorante a una concentración de 200 ppm y a partir de ésta se hicieron las diluciones como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Preparación de las soluciones para la curva de calibración para un volumen final de 50 mL.

Concentración inicial (ppm)	Volumen (mL)		Concentración final (ppm)
	colorante	Agua destilada	
200	37.5	12.5	150
150	46.66	3.34	140
140	46.42	3.58	130
130	46.15	3.85	120
120	45.83	4.17	110
110	45.45	4.55	100
100	45	5	90
90	44.44	5.56	80
80	43.75	6.25	70
70	42.85	7.15	60
60	41.66	8.34	50
50	40	10	40
40	37.5	12.5	30
30	33.33	16.67	20
20	25	25	10

Caracterización de las soluciones con colorante y del agua destilada

Espectrofotometría de ultravioleta visible

Para esta prueba se utilizó el espectrofotómetro EPOCH2 de Biotek, donde en una placa de 96 pocillos se colocaron 300 µL de cada dilución, para realizar un barrido de 400 a 700 nm y así obtener el espectro de absorbancia de cada colorante. Posteriormente, con los espectros de se determinó su máximo de absorbancia y se realizaron sus respectivas curvas de calibración, cada dilución fue analizada por triplicado.

Nanopartículas

Todas las nanopartículas (NPs) fueron proporcionadas por el Dr. Javier Hernández. Siendo las NPs de TiO_2 de la marca Sigma Aldrich (718467) y las modificadas con oro y plata (TiO_2-Au y TiO_2-Ag respectivamente), fueron sintetizadas de acuerdo con la metodología propuesta en su tesis de doctorado (Hernández, 2012).

Dispersión de luz dinámica

A partir de esta prueba se determinó el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas en el equipo ZetaSizer de Malvern. Se preparó un mililitro a una concentración de 0.25 mg/mL de cada NPs y se colocaron en tubos Eppendorf (Epp). Después, se tomaron 800 µL de cada suspensión y fueron colocados en una celda de 1 cm^2 para ser leída en el equipo por triplicado.

Montaje del sistema fotocatalítico

El procedimiento que a continuación se describe, se aplicó para cada una de las combinaciones (por triplicado) entre los colorantes (AR19 y NR84), la concentración (20, 50 y 100 ppm), las nanopartículas a evaluar (TiO_2-Ag, TiO_2-Au y TiO_2), en presencia de luz led de 375 nm como se indica en la tabla 2, donde se muestra la composición de cada reactor.

Tabla 2. Diseño de los reactores para las pruebas de fotocatálisis.

Reactor	Colorante (ppm)	Lámpara
Colorante + TiO_2	20	X
Colorante + TiO_2-Ag	50	X
Colorante + TiO_2-Au	100	X

Se colocaron 50 mL de la solución del colorante a evaluar en un cristalizador de 100x50 mm de la marca KIMAX que previamente se cubrió con papel aluminio para evitar que la luz se disperse, se le colocó un agitador magnético para posteriormente colocar el cristalizador sobre una parrilla de agitación, una vez hecho esto se añadieron las NPs correspondientes a una concentración de 0.25 mg/mL y se puso en agitación por 30 min. antes de disponerse a las condiciones de luz correspondientes, para luego ser cubierto todo el reactor con una caja de cartón y comenzar a tomar el tiempo.

Los tiempos propuestos para tomar la muestra a evaluar del reactor fueron al minuto 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 60, 90, 120 de contacto, siendo el tiempo 0 el momento en que ya transcurrieron los 30 min de estabilización y se dispuso a las condiciones de luz correspondientes. La toma de muestra (1mL), se realizó con una micropipeta en los tiempos mencionados y fue colocada en tubos Epp previamente marcados con el tiempo correspondiente, para luego ser centrifugados en una microcentrífuga a 14,000 rpm por 20 min a 5°C. Posterior al tiempo de centrifugación, se tomaron 300 µL de cada muestra y se colocaron en una placa de 96 pocillos para leer su

absorbancia en el EPOCH2 a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorbancia del AR19 o NR84 según la solución de colorante usada en el reactor.

Resultados y discusión

Determinación de la curva de calibración de cada colorante

Se prepararon las soluciones descritas en la tabla 1 para cada colorante, en la figura 1 se muestran dichas soluciones, de izquierda a derecha se observa el decremento en la intensidad del color, debido a la disminución de la concentración.



Figura 1. Se observa la intensidad en las soluciones para los colorantes **A.** AR19, **B.** NR84, utilizados para la curva de calibración.

Con base a las soluciones preparadas, se colocaron 300 µL de cada solución en una placa de ELISA de 96 pocillos y se determinó su máximo de absorbancia haciendo un barrido de 400 a 700 nm, en la figura 2 se puede observar la placa de ELISA conteniendo las muestras a evaluar.

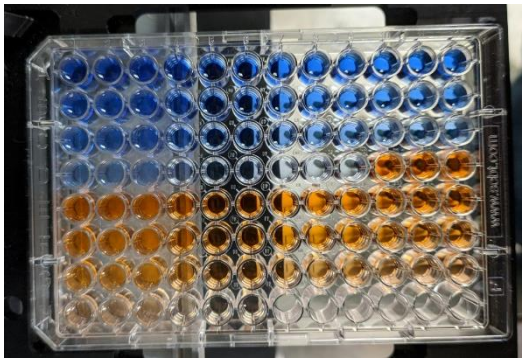


Figura 2. Placa de ELISA con 300 µL por triplicado de cada colorante.

En la figura 3 se observa que el máximo de absorbancia disminuye en proporción a la concentración, la figura 3A muestra una absorbancia máxima de 1.75 a 594 nm para el AR19 a una concentración de 150 ppm y un segundo pico a 631 nm con una absorbancia de 1.61. En la figura 3B, se observa que a 488 nm el máximo de absorbancia tiene una intensidad de 2.7 a una concentración de 150 ppm para el NR84.

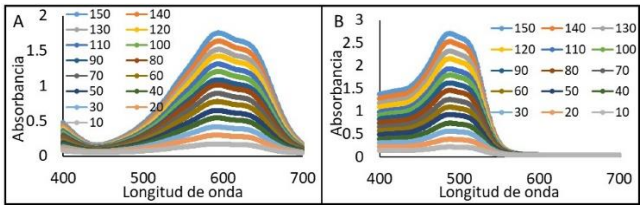


Figura 3. Espectros de absorbancia para AR19 (**A**) y NR84 (**B**).

Con base a estos resultados se puede observar que a la misma concentración (150 ppm) el máximo de absorbancia es mayor para el NR84.

A partir de estas gráficas con los máximos de absorbancia obtenidos se elaboraron las curvas de calibración mostradas en la figura 4, donde se puede observar la relación proporcional entre la absorbancia y la concentración para cada colorante.

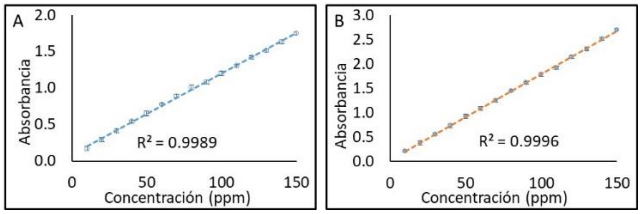


Figura 4. A. Curva de calibración del colorante AR19 a una longitud de onda de 594 nm. **B**. Curva de calibración del colorante NR84 a una longitud de onda de 488 nm.

Una vez obtenida la curva de calibración, ésta fue usada para determinar la concentración del colorante después del proceso de fotocatálisis determinando su máximo de absorbancia a la longitud de onda correspondiente.

Caracterización de las nanopartículas

Dispersión de luz dinámica

Se determinó el diámetro hidrodinámico de las NPs, por lo que en la figura 5 se puede observar la distribución de tamaño con respecto a la intensidad a una concentración de 0.25 mg/mL para cada NPs. Para las NPs de TiO_2 se determinó un diámetro de 24.33±1.48 nm, para las TiO_2-Ag se obtuvo un diámetro de 582.03±56.55 nm, finalmente para TiO_2-Au, un diámetro de 179.3±42.88 nm.

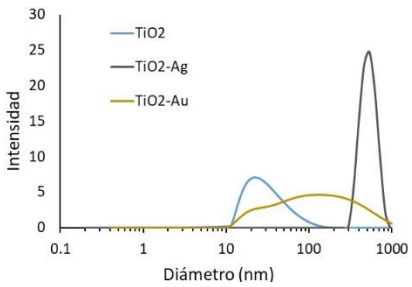


Figura 5. Distribución del diámetro hidrodinámico de las NPs.

Se puede observar que el tamaño de las NPs de TiO_2 incrementa al ser modificadas en su superficie con Au y Ag, siendo éstas últimas las de mayor tamaño con una mayor dispersión e intensidad. En el caso de TiO_2-Au, se observa que la distribución de tamaño es más dispersa, con una menor intensidad en la población.

Montaje del sistema de fotocatalítico

En la figura 6 se muestra el fotorreactor diseñado y tal cual fue empleado. Se puede observar el cristalizador protegido con papel aluminio, conteniendo el colorante disuelto, las nanopartículas y el agitador magnético en la figura 6A, las pruebas se llevaron a cabo en un ambiente sin luz, para lo cual el sistema fue protegido de la luz utilizando una caja de cartón (Figura 6B). En la figura 6C se muestra un disipador de calor (1) el cual fue soldado a la tarjeta de circuito impreso (PCB) para evitar el calentamiento de la misma, así como un posible calentamiento de la solución; en la PCB (2) se puede observar el arreglo de leds de 375 nm. Se utilizó una placa de agitación (3) sobre la cual se colocó el cristalizador (4), en este caso se observa la solución del colorante NR84 posterior al proceso fotocatalítico. Se puede observar una disminución en la intensidad del color.

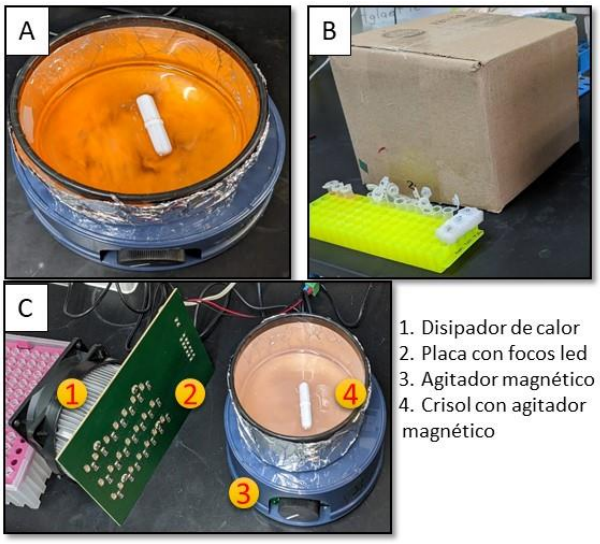


Figura 6. A. Cristalizador conteniendo el colorante NR84 previo al proceso fotocatalítico. **B**. El uso de una caja de cartón evitaba la entrada de luz natural. **C**. PCB con disipador de calor y el cristalizador con el NR84 después del proceso de decoloración.

Determinación del porcentaje de decoloración

Para la determinación del porcentaje de decoloración se tomaron las muestras a los tiempos mencionados en la metodología, una vez centrifugados se tomó el sobrenadante para determinar su máximo de absorbancia. En la figura 7A se puede observar un tubo Epp contendiendo 500 µL del colorante NR84 antes y después del proceso de centrifugación, se puede observar al fondo del mismo las NPs. La figura 7B muestra el pellet obtenido para el colorante AR19 a las mismas condiciones de centrifugación, con este procedimiento se evita la interferencia de las NPs en el espectro de absorbancia.

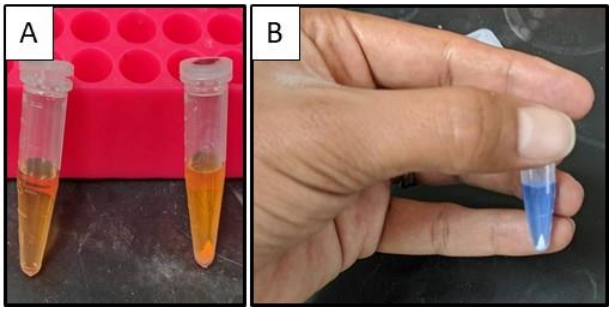


Figura 7. A. Epp conteniendo 500 µL del colorante NR84 antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de centrifugación. **B**. Epp conteniendo 500 µL del colorante AR19 después de ser centrifugado.

Se realizaron los experimentos propuestos en la tabla 2, una vez obtenidas las absorbancias máximas, se hizo la comparación y el análisis de los resultados obtenidos, los cuales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Máximos de absorbancia obtenidos a los 120 minutos, y porcentajes de decoloración correspondientes.

Colorante	Máximo de absorbancia	100 pmm		
		TiO_2	TiO_2-Au	TiO_2-Ag
AR19	Inicial	1.142±0.025	1.225±0.007	1.204±0.019
	Final	0.8345±0.070	1.036±0.069	1.043±0.047
	Decoloración	27.62%	17.31%	13.37%
NR84	Inicial	1.721	1.795	1.589
	Final	0.041	0.279	1.076
	Decoloración	97.61%	84. 55	32.28%
		50 pmm		
AR19	Inicial	0.613±0.024	0.586±0.028	0.606±0.017
	Final	0.128±0.114	0.217±0.098	0.341±0.082
	Decoloración	79.11%	62.96%	43.72%
NR84	Inicial	0.895	0.871	0.0846
	Final	0.039	0.039	0.04
	Decoloración	95.64%	95.52%	52.71%

Continua...

		20 pmm		
AR19	Inicial	0.262±0.028	0.586±0.028	0.606±0.017
	Final	0.038±0.007	0.217±0.098	0.341±0.082
	Decoloración	**85.49%**	**84.29%**	**98.17%**
NR84	Inicial	0.259	0.317	0.323
	Final	0.042	0.041	0.039
	Decoloración	**83.78%**	**87.06%**	**87.92%**

Se puede observar que a una concentración de 100 pmm tanto para el colorante AR19 como para el NR84 se obtuvo una mayor decoloración con utilizando TiO_2, en comparación con las TiO_2-X observándose una estabilidad en el decrecimiento de la absorbancia a partir del minuto 90 para el AR19 en presencia de TiO_2, pero en presencia de TiO_2-Au y TiO_2-Ag no se observa dicha estabilidad; para el NR84 al minuto 60 en presencia de TiO_2, se observa una señal constante, pero con TiO_2-Au y TiO_2-Ag la pendiente sigue decreciendo.

Para una concentración de 50 ppm, se observa que, al tener una concentración menor, los porcentajes de decoloración son más altos en comparación con una concentración de 100 ppm, esto se puede observar para los 3 tipos de NPs utilizadas en presencia de los dos colorantes; además las NPs de TiO_2, fueron las que lograron un mayor porcentaje de decoloración. Para el AR19 al minuto 120 no se observa una estabilidad en el máximo de absorbancia en presencia de TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag, por lo que se sugiere que aumentando el tiempo de fotocatálisis el porcentaje de decoloración podría ser mayor. En el caso del NR84, a partir del minuto 30 se observa un máximo de absorbancia relativamente estable, lo cual se ve reflejado al tener porcentajes de remoción más altos que el AR19, mayores del 90%, al mismo tiempo de exposición a la luz led en presencia de TiO_2, pero en el caso de TiO_2-Au y TiO_2-Ag dicha estabilidad en la señal se observa a partir del minuto 70 y 90, respectivamente.

Finalmente, para una concentración de 20 ppm se puede observar que para el AR19 los porcentajes de decoloración son más altos que con las concentraciones anteriores, además que la absorbancia se vuelve constante a partir del minuto 30 en presencia de TiO_2, siendo con las NPs de TiO_2-Ag donde se alcanza una mayor decoloración del 98.17% a los 120 minutos. En cuanto al NR84 también se obtuvo una mayor decoloración con las NPs de TiO_2-Ag, siendo del 87.92%, para este colorante se encontró una estabilidad en el máximo de absorbancia a partir del minuto 30. Pero en presencia de TiO_2, a partir del minuto 10 se observa una señal constante con un porcentaje de decoloración final de 83.78%.

Sin embargo, para ambos colorantes el porcentaje de decoloración fue menor que a una concentración de 50 ppm.

Conclusiones

En todas las pruebas se ha demostrado la eficiencia en la decoloración del AR19 y del NR84, a una concentración de 100 ppm se propone aumentar el tiempo de exposición a la luz led, ya que durante el tiempo de exposición evaluado no se observa una estabilidad en los máximos de absorbancia, lo que sugiere que aumentado el tiempo de exposición el porcentaje de decoloración será mayor.

Para las pruebas realizadas a una concentración de 50 ppm, se encontraron porcentajes de remoción más altos con el mismo tiempo de exposición, en el caso del AR19 en presencia de los tres tipos de NPs no se encontró una estabilidad en la seña, por lo que se sugiere aumentar el tiempo de exposición. En la evaluación del NR84 en presencia de TiO_2, al minuto 30 se obtiene una señal constante, por lo que se puede acortar el tiempo de exposición obteniendo un porcentaje de remoción del 95.64%, en el caso de TiO_2-Au y TiO_2-Ag dicha estabilidad en la señal se observa a partir del minuto 70 y 90, respectivamente, de igual manera se pueden reducir los tiempos del experimento.

Finalmente, para una concentración de 20 ppm, para el AR19 se obtuvo el porcentaje más alto de decoloración (98.17%) en presencia de TiO_2-Ag al minuto 120, al no observarse estabilidad en los máximos de absorbancia se sugiere aumentar el tiempo de exposición con la finalidad de obtener un 100% de remoción; en los casos donde se evaluó TiO_2 y TiO_2-Au la estabilidad en la señal se encontró al minuto 50 y 70 respectivamente. Para el NR84 se encontró que en presencia de TiO_2, hay una estabilidad al minuto 10 lo cual reduce en gran medida el tiempo de exposición obteniéndose un porcentaje de decoloración del 83.78%., al evaluar el TiO_2-Au y TiO_2-Ag al minuto 40 y 60 respectivamente, se observó una estabilidad en la señal.

Con base a los resultados obtenidos, se ha demostrado que el uso de NPs de TiO_2, TiO_2-Au y TiO_2-Ag es una buena herramienta para la remoción de colorantes reactivos textiles a altas y bajas concentraciones con tiempos de respuesta corta. Se ha demostrado la utilidad y eficiencia de un sistema fotocatalítico hecho en casa, lo cual reduce el costo en comparación con los equipos comerciales.

Agradecimientos

Agradecemos a la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT) del Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, por proporcionarlos los colorantes usados en este proyecto.

Referencias

Anjaneyulu Y., Sreedhara C.N., Samuel Suman R.D. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – *A review. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245-273.

Basturk E., Karatas M. (2015). Decolorization of antraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H2O2 process. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 299, 67-72.

Brown M., DeVito S. (1993). Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23:3, 249-324.

Cortázar A., Coronel C., Escalante A., González C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica Boletín Científico de la Escuela Preparatoria No. 4., 2, 3.*

Dos Santos A. B., Cervantes F.J., Van Lier J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369-2385.

Forbes staff. (2019). La moda es una de las industrias más contaminantes: ONU. Forbes. Recuperado el 20 de octubre de 2019, de: https://www.forbes.com.mx/la-moda-es-una-de-las-industrias-mas-contaminantes-onu/.

Garrigós M.D.C. (2003). Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de compuestos tóxicos constituyentes de colorantes azo. Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, España.

Gavril M., Hodson P.V. (2007). Investigation of the toxicity of the products of decoloration of amaranth by trametes versicolor. *Journal of Environmental Quality*, 36(6), 1591.

Giordano A., Grilli S., De Florio L., Mattioli D. (2005). Effect of selected textile effluents on activated sludge nitrification process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A,* 40(11), 1997-2007.

Hao O.J., Kim H., Chiang P. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449-505.

Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A., Ward O.P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances Applied Microbiology.* 56: 185-213.

Maldonado A., Molina R. (2011). Estudio para la reducción colorantes de las aguas residuales de la industria textil a través de procesos electroquímicos. Tesis de pregrado, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca.

Martínez A.C., Olivares C.C., Lozada A.E., Ramírez C.G. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Revista Vida Científica*. Ene, 3(2). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Méndez L. (2019). SOS, la crisis del agua que amenaza la vida. El Universal. Recuperado el 17 de noviembre de 2019, de: https://www.eluniversal.com.mx/mundo/sos-la-crisis-del-agua-que-amenaza-la-vida

Ramsay J.A., Nguyen T. (2002). Decoloration of textile dyes by trametes versicolor and its effect on dye toxicity. *Biotechnology Letters,* 24(21), 1757-1761.

Sánchez M.B., Uribe C. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Revista Campus*, 23(26).

Walters A., Santillo D. Johnston P. (2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales-GreenPeace. Recuperado 19/10/2019 en: https://internationalesommeruni.files.wordpress.com/2017/06/el-tratamiento-de-textiles-y-sus-repercusiones-ambientales.pdf.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Hidrogenación catalítica de ácido levulínico y transferencia de hidrogenación de cetonas con un catalizador hidróxido doble laminar de rutenio

González Sebastián Lucero[1], Vergara Arenas Blanca Ivonne[1], Lomas Lara Paola Rocío[1], Lara Corona Víctor Hugo[1] Lomas Romero Leticia[1]*, Ángeles Beltrán Deyanira[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340. México.

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

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

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
23/octubre/2020

Palabras clave:
Hidrotalcitas, rutenio, hidrogenación

Keywords:
Hydrotalcites, ruthenium, hydrogenation

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de un hidróxido doble laminar de Mg/Al/Ru o hidrotalcita de rutenio (LDH/Ru), la cual se llevó a cabo por la técnica de co-precipitación. La caracterización se realizó a través de difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia de infrarojo y por microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS). Cabe destacar que la técnica de síntesis empleada resultó altamente eficienciente generando una hidrotalcita con un alto contenido de Ru (13% peso). Además, se estudió su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación ($HCOOH/Et_3N$) y de transferencia de hidrógeno (IPA/H_2O) del ácido levulínico para formar la γ-valerolactona y de cetonas para generar los alcoholes correspondientes, con rendimientos de moderados a buenos. Cabe destacar que el LDH/Ru puede ser reutilizado hasta 5 veces en las reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas (IPA/H_2O) y dos veces en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico con $HCOOH/Et_3N$.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of a layered double hydroxide Mg/Al/Ru or ruthenium hydrotalcite (LDH/Ru) is described herein. The LDH/Ru was prepared using the co-precipitation method, which was highly efficient producing a layered double hydroxide with a high amount of ruthenium (13% wt). The full characterization of this hydrotalcite (LDH/Ru) was carried out by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and by scanning electron microscopy with EDS detector (SEM-EDS). Also, the catalytic activity of LDH/Ru was studied in hydrogenation ($HCOOH/Et_3N$) and transfer hydrogenation (IPA/H_2O) reactions of levulinic acid to produce the γ-valerolactone and ketones to generate the corresponding alcohols with moderate to good yields. The LDH/Ru was recycled up to five times in the transfer hydrogenation of ketones (IPA/H_2O) and two times in the levulinic acid hydrogenation with the $HCOOH/Et_3N$ system without significant losses in its catalytic activity.

Introducción

En la actualidad, el desarrollo de metodologías eficientes para la construcción de bloques orgánicos a través de sistemas catalíticos es la piedra angular de la química sustentable. Y considerando la disminución de los combustibles fósiles, asociada al creciente deterioro del medio ambiente, uno de los requerimientos más importantes de este milenio es la búsqueda de nuevas fuentes alternativas de energía, las cuales puedan ser fácilmente funcionalizadas a través de sistemas catalíticos heterogéneos reutilizables (Bozell y Petersen, 2010). Así, la conversión de la biomasa en productos químicos útiles representa, en general, un gran reto, resultando particularmente ambicioso si el proceso se hace de manera sustentable y económico, para reemplazar el uso de combustibles fósiles. Dentro de la diversa variedad de materias primas provenientes de la biomasa, el ácido levulínico (**AL**) ha sido considerado como una importante plataforma química por su amplia gama de aplicaciones (Han et al., 2014) siendo este una materia prima útil para la producción de compuestos químicos de alto valor agregado, como el 2-metil-tetrahidrofurano (**2-MeTHF**), el 1,4-pentanediol (**1,4-PDO**) y la γ-valerolactona (**GVL**) (Serrano-Ruiz et al., 2010), que se obtienen por la hidrogenación del **AL**. La **GVL** puede emplearse como combustible líquido, aditivo alimentario o como disolvente (Horváth, 2008; Bond, 2010). Por otro lado, los procesos de transferencia de hidrógeno (TH) catalizados por sistemas heterogéneos constituyen una poderosa estrategia sintética.

En este contexto, existen varias metodologías para la hidrogenación de **AL** y procesos de transferencia de hidrógeno de cetonas utilizando catalizadores tanto homogéneos (Geilen et al., 2010) como heterogéneos basados en rutenio: uno de los metales más activos en procesos de hidrogenación (Kluson y Cerveny, 1995; Galletti et al., 2012; Al-Shaal et al., 2012). Sin embargo, a pesar del extraordinario progreso que se ha logrado en esta área de la catálisis, la investigación sobre nuevos sistemas heterogéneos capaces de llevar a cabo procesos de hidrogenación selectivos, utilizando fuentes alternativas de hidrógeno es muy limitada, por lo que el principal reto continúa siendo la implementación de procesos limpios, que generen altos rendimientos y que se realicen en condiciones suaves de reacción.

En este sentido, los hidróxidos dobles laminares (LDHs) o hidrotalcitas han mostrado ser una importante clase de sistemas heterogéneos, catalizando una gran variedad de reacciones químicas, figura 1, (Cavani et al., 1991; De Vos et al., 2002; Sels et al., 2001; Morales-Serna et al., 2013; González-Olvera et al., 2016).

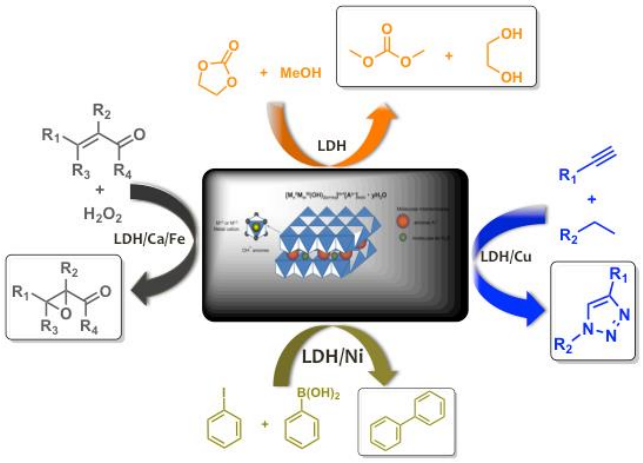


Figura 1. Ejemplos de diversas transformaciones orgánicas catalizadas por LDHs.

Así, como parte del estudio que se realiza en nuestro grupo de investigación sobre la aplicación catalítica de LDHs en reacciones orgánicas, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del hidróxido doble laminar de Mg/Al/Ru y su eficiente aplicación como catalizador en reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno de ácido levunílico (**AL**) y cetonas para generar la γ-valerolactona (**GVL**) y alcoholes secundarios respectivamente, empleando como fuentes de hidrógeno los sistemas: HCOOH/Et_3N y IPA/H_2O, figura 2 .

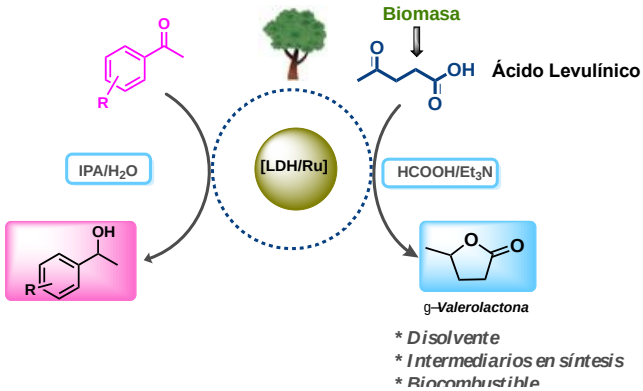


Figura 2. Esquema general de las racciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno de **AL** y cetonas catalizadas por el LDH/Ru.

Metodología

Síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Al/Ru (LDH/Ru)

El LDH Mg/Al/Ru en una proporción de 3:1 M^{2+}/M^{3+} fue sintetizado por la técnica de coprecipitación. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se colocó una disolución acuosa de las sales de $RuCl_3$, $Al(NO_3)$ y $Mg(NO_3)_2$.

Posteriormente, se adicionó lentamente una disolución básica de Na_2CO_3 y NaOH, hasta mantener un pH=9. El sólido obtenido se filtró y se lavó con H_2O desionizada hasta lograr un pH neutro. El LDH/Ru se obtuvo como un sólido negro, el cual fue secado en una estufa a 60°C por 24 h y caracterizado por difracción de rayos-X de polvos, IR y SEM.

Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

En un matraz equipado con válvula Young y agitador magnético se adicionaron 200 mg de **AL** (1.72 mmol), el catalizador LDH/Ru (0.05 mol%, base Ru) y 5 mL de agua. Posteriormente se añadieron 140 µL de ácido fórmico y 44 µL de Et_3N. La reacción se calentó a 80°C y 110°C en un baño de aceite por 24h. Después del tiempo de reacción, el producto se extrajó con acetato de etilo y se analizó por RMN.

Reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas

En un tubo de 10 mL acondicionado con agitador magnético se adicionaron 0.5 mmol del derivado de la cetona, el catalizador LDH/Ru (0.01 mol %, base Ru), 0.5 mmol de $NaOH/H_2O$ (3 mL) y 3 mL de isopropanol (**IPA**), la reacción se calentó a 80°C por 24 h.

Reciclabilidad

El proceso de reactivación del catalizador LDH/Ru se llevó a cabo lavando con agua (10 veces) y secando en una estufa a 100°C por 24 h.

Resultados y discusión

Síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Al/Ru (LDH/Ru)

La síntesis del LDH Mg/Al/Ru se realizó de forma exitosa a través de un método simple y se caracterizó por difracción de rayos X de polvos (XRD), por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía infrarroja (FTIR). Los patrones observados en el diagrama de difracción de rayos-X se muestran en la figura 3. La hidrotalcita de Mg/Al/Ru presenta los planos de difracción en :(0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3) siendo estos planos similares a los reportados por Yáñez, 2006 para una hidrotalcita de Mg/Al.

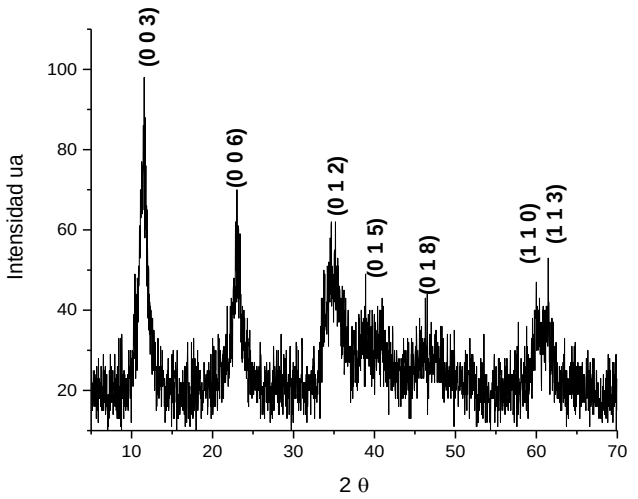


Figura 3. Difractograma de rayos-X de polvos obtenido para el LDH/Ru.

El espectro de IR obtenido para el material LDH/Ru se muetra en la figura 4, en el cual se observa una banda característica en 1402.6 cm^{-1} debida a la vibración del ion CO_3^{2-}. Las bandas anchas en la región de onda de 1625 y 3200 cm^{-1} (O-H) sugieren la presencia de moléculas de agua en el espacio entre las capas de la hidrotalcita y la vibración del hidroxilo del hidróxido metálico que se forma.

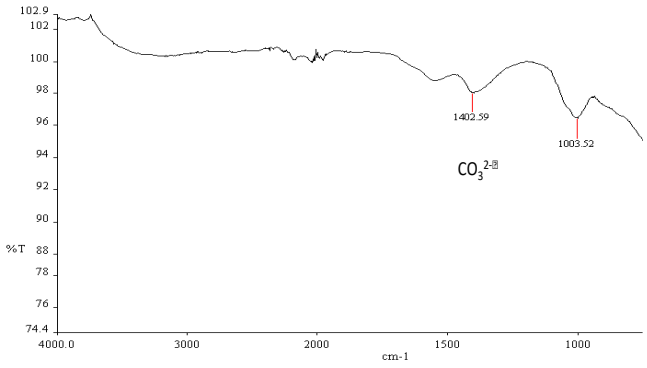
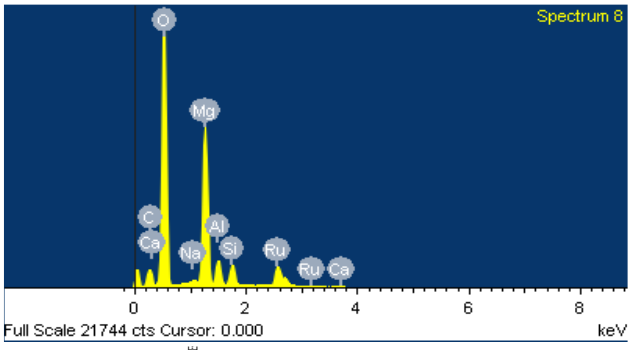


Figura 4. Espetro de IR para el LDH/Ru.

Por otro lado, el análisis semicuantitativo de la hidrotalcita de rutenio mostró un alto contenido de Ru (12.9%) indicando que prácticamente todo el Ru añadido se queda en el material, figura 5. Mientras que en las imágenes generadas por SEM se observan micropartículas con una morfología laminar, figura 6.



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.11	8.37
O K	55.98	68.81
Na K	0.37	0.32
Mg K	18.79	15.20
Al K	3.26	2.38
Si K	3.19	2.24
Ca K	0.36	0.18
Ru L	12.92	2.51
Totals	100.00	

Figura 5. Análisis semicuantitativo del LDH/Ru.

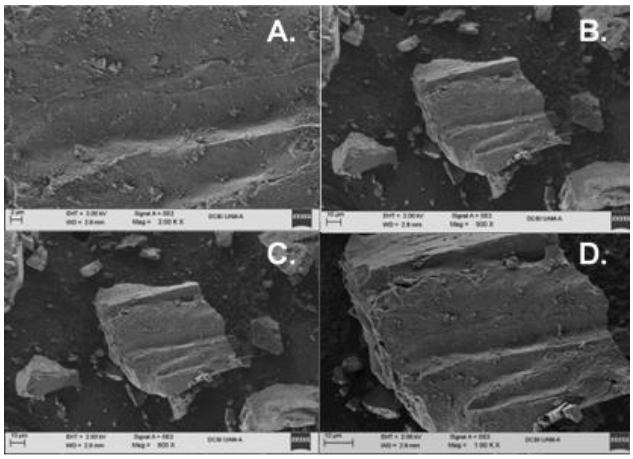


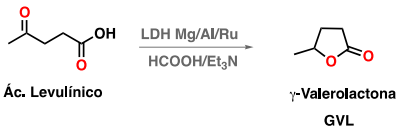
Figura 6. Micrografías SEM del LDH/Ru. **A.** 2.00KX, **B.** y **C.** 500X, **D.** 1.00KX.

Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

El estudio de la hidrogenación catalítica de ácido levulínico con la hidrotalcita Mg/Al/Ru se realizó en diferentes condiciones de reacción como se muestra en la tabla 1. De forma general, se obtuvieron altas conversiones del **AL,** produciendo selectivamente la **GVL** a 110°C por 24h (entrada 6). El espectro de RMN de ^{1}H del crudo de la reacción obtenido, bajo las condiciones de la entrada 6, es mostrado en la figura 7.

Tabla1. Hidrogenación del **AL.** Las conversiones y rendiemientos fueron obtenidos por RMN de ^{1}H.



Entrada	T(°C)	t(h)	Conversión (%)	GVL (%)	2-MeTHF (%)
1	80	5	0	0	0
2	110	5	40	40	0
3	80	10	0	0	0
4	110	10	55	55	0
5	80	24	0	0	0
6	110	24	100	97	3
*7	110	24	100	95	5

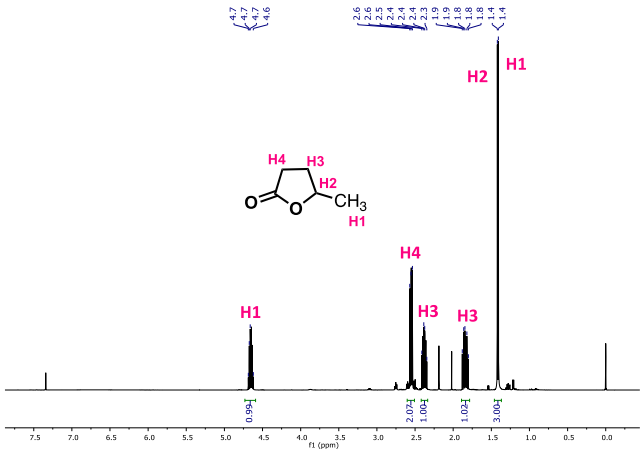


Figura 7. Espectro de RMN de ^{1}H en $CDCl_3$ de la **GVL** (crudo) usado para cuantificar el rendimiento de la reacción de hidrogenación de **AL.**

El reciclaje del catalizador en la hidrogenación del **AL** usando el sistema $HCOO/Et_3N$ fue evaluado bajo las condiciones de entrada 7, tabla 1. Los rendimientos de la reutilización del catalizador se muestran en la figura 8.

Cabe destacar que, en los tres primeros ciclos, el reciclaje del catalizador presentó excelente actividad; sin embargo, luego del cuarto ciclo la conversión del **AL** disminuyó del 95-97% al 40% quedando completamente inactivo en el siguiente ciclo.

La inactividad del catalizador después del cuarto ciclo está relacionada con la descomposición del material, como fue evidenciado por el análisis de difracción de rayos-X de polvos.

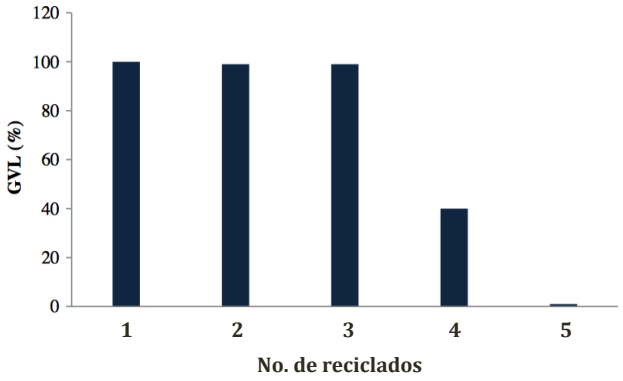
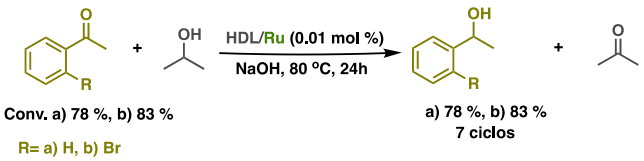


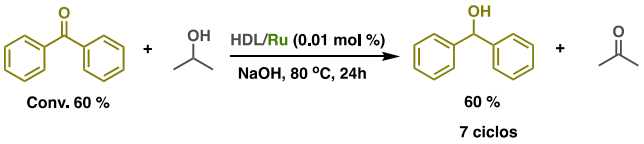
Figura 8. Gráfica de reciclados del LDH Mg/Al/Ru en la reacción de hidrogenación del **AL**.

Reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas

La actividad catalítica de la hidrotalcita de rutenio también fue explorada en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas para generar alcoholes con rendimientos de moderados a buenos a 80°C y un tiempo de reacción de 24 h, Esquemas 1 y 2. En este tipo de reacciones, el catalizador fue reutilizado hasta 7 veces sin presentar una disminución significativa en su actividad catalítica.



Esquema 1. Reacción de TH catalizada por el LDH/Ru y el sistema IPA/H_2O.



Esquema 2. Reacción de TH catalizada por el LDH/Ru y el sistema IPA/H_2O.

De igual forma, como es bien conocido, los LDHs al calentarse a 500-600°C forman sus respectivos óxido mixtos (OM/Ru), los cuales se caracterizan por poseer una gran superficie y una buena estabilidad térmica, en donde la exposición del óxido mezclado con soluciones acuosas o atmósferas húmedas puede conducir a la reconstrucción del **LDH** original por efecto memoria, Figura 9. En este sentido, se pueden generar otros materiales de rutenio con diversas propiedades catalíticas, los cuales serán estudiados en reacciones de hidrogenación y en otro tipo de transformaciones químicas (González-Olvera et al., 2016).

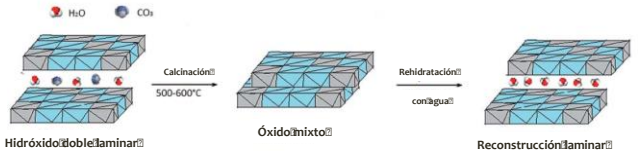


Figura 9. Representación del LDH, el óxido mixto y la recostrucción del LDH, (González-Olvera et al., 2016).

Conclusiones

Se reporta la síntesis de un hidróxido doble laminar de rutenio a través de un método sencillo, el cual ha generado un catalizador heterogéneo con un alto porcentaje de Rutenio y su aplicación catalítica en reacciones de hidrogenación de AL en donde se observa una alta selectividad hacia la formación de la GVL. Adicionalmente, este material de rutenio también fue probado en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas para producir alcoholes. En ambos procesos catalíticos el LDH/Ru pudo ser reutilizado. Cabe mencionar que aún falta por diversificar el estudio de las reacciones de TH de cetonas utilizando diferentes sustratos.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, (proyecto 255819) por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo. Paola Rocío Lomas Lara agradece al CONACyT por la beca otorgada. También agradecemos a Víctor Hugo Lara Corona por su asistencia técnica en los estudios de Difracción de Rayos-X de polvos. Gracias al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica UAM-A por las imágenes SEM y análisis cualitativo.

Referencias

Al-Shaal M.G., Wright W.R.H., Palkovits R. (2012). Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry 14*(5): 1260-1263.

Bond J.Q., Alonso D.M, Wang D., West R.M., Dumesic J.A. (2010). Integrated Catalytic Conversion of γ-Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels. *Science 327*(5969): 1110-1114.

Bozell J.J., Petersen G.R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry 12*(4): 539-554.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today, 11*(2), 173-301.

De Vos D.E., Wahlen J., Sels B.F., Jacobs P.A. (2002). Peroxide reactions with anion-exchanged layered double hydroxide catalysts. *Synlett, 2002*(03), 367-380.

Galletti A.M.R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. (2012). A sustainable process for the production of γ-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry 14*(3): 688-694.

Geilen F.M.A., Engendahl B., Harwardt A., Marquardt W., Klankermayer J. Leitner W.(2010). Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System. *Angewandte Chemie International Edition 49*(32): 5510-5514.

González-Olvera R., Urquiza-Castro C.I., Negrón-Silva G.E., Ángeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Gutiérrez-Carrillo A., Lara V.H., Santillan R., Morales-Serna J.A. (2016). Cu–Al mixed oxide catalysts for azide–alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol–water. *RSC Advances 6*(68): 63660-636

Han J., Sen S.M., Alonso D.M., Dumesic J.A., Maravelias C.T. (2014). A strategy for the simultaneous catalytic conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass to liquid transportation fuels. *Green Chemistry 16*(2): 653-661.

Horváth I. T. (2008). Solvents from nature. *Green Chemistry 10*(10): 1024-1028.

Kluson P., Cerveny L. (1995). Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. Applied *Catalysis A: General 128*(1): 13-31.

Morales-Serna J. A., Jaime-Vasconcelos M.Á., García-Ríos, E., Cruz A., Angeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Negrón-Silva G.E., Cárdenas J. (2013). Efficient activity of magnesium–aluminium hydrotalcite in the synthesis of amides. *RSC Advances 3*(45): 23046-23050.

Sels B. F., De VosD.E., Jacobs P.A. (2001). Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Reviews 43*(4): 443-488.

Serrano-Ruiz J.C, West RM, Dumesic J.A (2010). Catalytic conversion of renewable biomass resources to fuels and chemicals. *Annu Rev Chem Biomol Eng. 1:*79-100.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Morfología y energía gap en fotocatalizadores de TiO_2 con adición de iones Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+}

Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[1], Martínez Jiménez Anatolio[2]*, Chávez Sandoval Blanca Estela[3], Flores Moreno Jorge Luis[4]

[1]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Instituto Tecnológico, S/n, La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Área Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería, Av. Vasco de Quiroga No. 4871, Santa Fe, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Energía de banda prohibida, Kubelka-Munk, TiO_2

Keywords:
Band gap, Kubelka-Munk, TiO_2

RESUMEN

Se sintetizaron por Sol-gel materiales nanoestructurados de TiO_2 con adición de tierras raras (1% mol) de Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+}. Se determinó fases anatasa-rutilo para TiO_2 y anatasa para los materiales dopados por Difracción de rayos X. Morfologíade ovalada en todas las nanoparticulas y con tamaño promedio de 34 nm para TiO_2:Yb^{3+}, 44 nm TiO_2:Gd^{3+}, 37 nm TiO_2:Sm^{3+} y 31 nm TiO_2 determinado por Microscopia de Fuerza Atómica. Los cuales mostraron diferentes valores de energía de banda prohibida (3.14, 3.14, 3.08 y 3.03) eV respectivamente, determinado por la metodología de Kubelka-Munk a partir de la microscopia UV-Vis. El mejor fotocatalizador dopante fue TiO_2:Gd^{3+} involucrado en procesos fotocataliticos bajo radiación UV en cuerpos de agua contaminado por colorantes.

ABSTRACT

Nanostructured TiO_2 materials were synthesized by Sol- gel with rare earth additions (1 mol%) of Yb^{3+}, Gd^{3+} and Sm^{3+}. The anatase-rutile phases are determined for TiO_2 and anatase for doped materials by X-ray diffraction. Oval morphology in all nanoparticles and with an average size of 34 nm for TiO_2: Yb^{3+}, 44 nm TiO_2:Gd^{3+}, 37 nm TiO_2:Sm^{3+} and 31 nm TiO_2 determined by Atomic Force Microscopy. Which are different values of prohibited band energy (3.14, 3.14, 3.08 and 3.03) eV respectively, determined by the Kubelka-Munk methodology from UV-Vis microscopy. The best doping photocatalyst was TiO_2:Gd^{3+} involved in photocatalytic processes under UV radiation in bodies of water contaminated by dyes.

Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material semiconductor nanoestructurado, tiene la capacidad de degradar colorantes, por medio de la actividad fotocatalítica bajo radiación UV (Ameta y Ameta 2017). Presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Los dos primeros polimorfos tienen una estructura tetragonal, mientras que la brookita tiene una estructura ortorrómbica. La Anatasa es el fotocatalizador más utilizado para la descomposición oxidativa de compuestos orgánicos (Parangi et al., 2019).

Por otra parte, TiO_2 dopado con tierras raras, promete ser una aplicación potencial en la fotocatálisis heterogénea para degradar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en soluciones contaminantes por colorantes. La presencia de diferentes iones lantánidos trivalentes son elementos anfitriones en la Titania y pueden mejorar la actividad fotocatalitica (Bergman, L., y McHale, 2011).

Los lantánidos presentan configuración electrónica en los orbitales 4*f* y pueden mostrar distintas transiciones energéticas. Conducidas por electrones (e^-) excitados, que generan huecos (h^+) desde la banda de valencia (bv) hasta la banda de conducción (bc), inducidos por fotones de energía de absorción y de emisión (Ajay 2017).

Los lantánidos tienen larga vida útil, resistencia a la fotodegradación, no son tóxicos y son biocompactibles. Sin embargo, existen limitaciones como: (a) la alta tasa de recombinación hace que el rendimiento cuántico sea bastante bajo; (b) formación de partículas aglomerantes genera un área superficial baja; y (c) la absorción de luz para la anatasa es limitada 3% del espectro solar en la región ultravioleta (UV), debido a su amplia brecha de banda 3.2 eV (Singh et al., 2019).

En este trabajo se seleccionó Iterbio (Yb), Gadolinio (Gd) y Samario (Sm) como elementos de estudio porque pueden ocupar diferentes transiciones energéticas en la matriz de TiO_2 con el objetivo de determinar la energía gap y su morfología para mejorar su actividad fotocatalítica.

Metodología

Reactivos químicos

Tetraisopropoxido de titanio "TTIP" ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), Etanol (C_2H_5OH), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl). cloruro hexahidratado de iterbio III ($YbCl_3{\cdot}6H_2O$), nitrato hexahidratado de gadolinio III ($Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) y nitrato hexahidratado de samario III ($Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$), adquiridos por Sigma Aldrich con alto grado de pureza.

Síntesis Sol gel

Los óxidos TiO_2 puro y TiO_2:Ln^{3+} dopado (Ln^{3+} = Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+}) a 1% mol sintetizados por Sol gel. En un reactor recirculante de vidrio con fluido refrigerante se depositaron por etapas los reactivos químicos con agitación magnética a una temperatura de 5°C, durante el tiempo de preparación del sol formando una solución a base de TTIP y etanol e iniciando la hidrólisis con agua destilada. El uso de HCl y HNO_3 ajusta el pH de la solución. Posteriormente, en un cristalizador de vidrio las muestras gelificaron durante 12 h, a temperatura ambiente y otras 12 h más (etapa de secado) a 60°C. Listas para triturar y calcinar a 450°C durante dos h a una velocidad de calentamiento de 5°C/min bajo condiciones atmosféricas hasta obtener 5 g de cada material nanoestructurado.

Caracterización

La caracterización de los materiales nanoestructurados obtenidos en polvo se realizó a ciertas condiciones de operación: Por difracción de rayos x (DRX), en un difractómetro Philips X'Pert, radiación CuKα (λ 1.5046 Å) a 40 kV,25 mA, 10-80° (2θ), a 5°/min y un tamaño de paso de 0.02 s. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) con una sonda de barrido *Digital Instrument* de Bruker en modo *Tappin* a 5V. Aplicando un barrido en la superficie de los materiales con una punta de silicio con radio nominal menor a 10 nm y una frecuencia de resonancia entre 125-185 KHz. Y por espectroscopia de UV-Vis Varian Cary 100 en modo de Absorbancia (Abs) y reflectancia Difusa F(R), un rango entre 200-800 nm, previamente las muestras preparadas en un accesorio de esfera integrante DRA-CA-30I.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción correspondientes a los polvos preparados son mostrados en la figura 1.

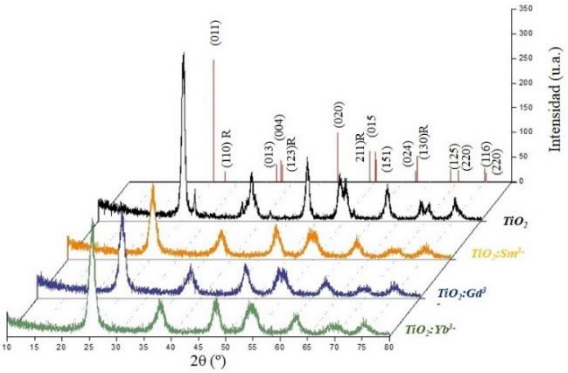


Figura 1. Patrones de difracción de TiO_2 y dopado con Ln^{3+}.

Las intensidades de difracción en TiO_2 a 2θ son: 25.53°, 27.61°, 36.19°, 38.03°, 41.37°, 48.13°, 54.17°, 55.23°, 56.73°, 62.88°, 68.83°, 70.51° y 75.25°; intensidades: 342, 64, 39, 99, 22, 129, 97, 88, 24, 73, 41, 38 y 47; indexados: (011), (110)R, (110), (013)R, (004)R, (020), (211)R, (015), (024), (130)R, (116) y (220) planos. R representa la fase rutilo. Confirmados por medio de la carta de datos de difracción del centro internacional (ICDD) 900-8216 fase anatasa y 9009-4144 fase rutilo. El difractograma de TiO_2 puro se aprecia las intensidades de fases anatasa y rutilo ambos con geometría tetragonal. Las demás muestras dopantes con tierras raras se observa una estabilidad de la fase anatasa. Principalmente en la intensidad el pico mayor en (0 1 1) correspondientes a 2θ: 25.53°, 25.37° y 25.33° correspondientes a TiO_2:Ln^{3+} (Ln^{3+}= Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+}respectivamente.

La adición de los iones dopantes de Ln^{3+} demuestra que la síntesis proporciona una forma ideal de controlar la estructura y estabilidad del material nanoestructuado. Según en la literatura y con base a las condiciones experimentales, el 1% mol es la concentración optima que existe y evita la formación de los óxidos de tierras raras en la superficie del semiconductor TiO_2. Los iones de Ln^{3+} no pueden entrar en la red de TiO_2 ya que el radio iónico de Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} (0.858, 0.938 y 0.964) Å respectivamente, son mayores que el de Ti^{4+} (0.68 Å). Por otro lado, los iones pueden permanecer en la superficie de red cristalina, así como en el límite de grano y producir una tensión en esa región, lo que mejora en general la interacción repulsiva entre los iones dopantes y previenen el crecimiento debido a la formación de enlaces Ti-O-Yb, Ti-O-Gd y, Ti-O-Sm que a su vez resulta una disminución de tamaño de partícula de los materiales nanoestructurados (Ben et al., 2019).

A partir de la fase anatasa, se determinó a = 3.797 Å, c = 9.579 Å, ρ = 3.842 g/cm^3, grupo espacial I41/amd (141), Z = 4, V = 136.27 Å^3 y en la tabla 1 muestra las distancias interplanares (d), intensidades y planos hkl.

Tabla 1. Datos cristalográficos fase anatasa.

d [Å]	Intensidad	hkl	d [Å]	Intensidad	hkl
3.5299	1000	011	1.2874	4.9	017
2.4438	61.8	013	1.27088	5.0	125
2.3948	196.2	004	1.2548	22.9	031
2.3420	71.4	112	1.1974	4.0	008
1.8986	260.8	020	1.1766	5.7	033
1.7104	164.9	015	1.1710	41.4	224
1.6720	160.5	121	1.1647	17.2	132
1.4993	27.1	123	1.0655	5.7	127
1.4877	120.4	024	1.05601	9.6	035
1.3722	53.5	116	1.0468	22.7	231
1.3425	56.1	220	1.0248	14.7	019
		Continua...	1.0128	9.5	028

Microscopía de Fuerza Atómica

Por imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) bajo el procedimiento del programa computacional *Nanoscope v5.33r*. Se determinó el tamaño promedio de grano ver tabla 2, los valores reportados son producto de un análisis de sección (Figura 2) en 10 mediciones de diámetro de grano.

Tabla 2. Tamaño promedio de grano

	Tamaño (nm)
TiO_2	31
TiO_2:Sm^{3+}	37
TiO_2:Gd^{3+}	44
TiO_2:Yb^{3+}	34

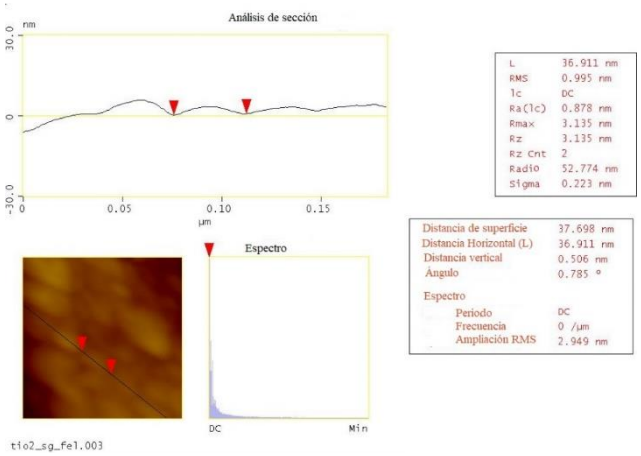


Figura 2. Analisis de sección representativo determinó el tamaño de grano de cada material nanoestruturado.

Cada material fotocatalítico en polvo exhibió granos sobresalientes a diferente tamaño de diámetro. Además, se ejecutaron diez mediciones del tamaño de partícula individual con las que se estableció un promedio; hay presencia de granos planos superiores lisos de dimensión ligeramente inferior a 7 nm y altura ligeramente superior a 45 nm notándose cavidades y rugosidad. Las imágenes mostraron cambios claros en la morfología de la superficie en función de la adición del ion dopante Ln^{3+} (Cano-Casanova et al., 2018; Dulian et al., 2019).

Las imágenes en 2D indican una buena y progresiva distribución del material, la forma superficial es circular y ovalada de las nanopartículas de cada muestra sintetizada (Figura 3). TiO_2 puro y dopado con Ln^{3+} (A – D). Estas imágenes se ajustaron en un área cuadrada de 0.0625 µm^2 y a una escala vertical de 60 nm.

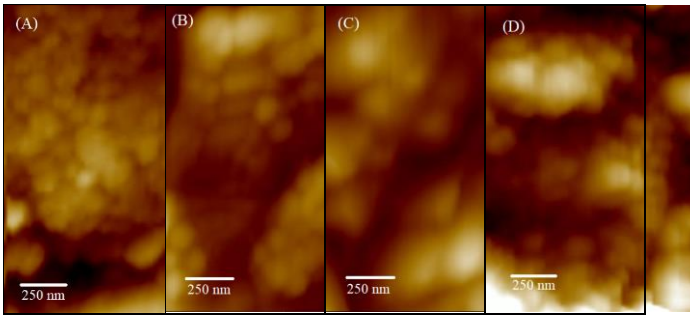


Figura 3. Imágenes AFM: (1) TiO_2, (2) TiO_2:Sm^{3+}, (3) TiO_2:Gd^{3+} y (4) TiO_2:Yb^{3+}.

La topografía TiO_2 en 3D se aprecia perfil de la superficie a lo largo de las líneas marcadas; presentó distribución no uniforme granular y formación de aglomerados por partículas (Figura 4).

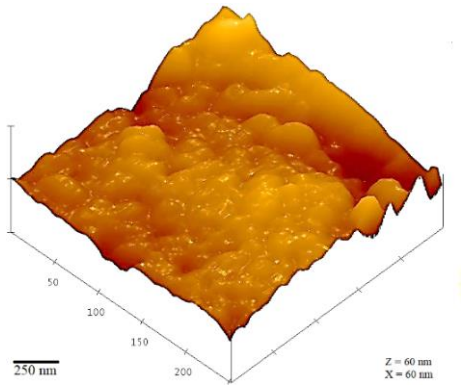


Figura 4. Topografía de la superficial en 3D.

La morfología y topografía de la superficie se puede descubrir en función de la técnica sol gel, ya que formo nanopartículas a baja temperatura, control químico y propiedades ópticas que son característicos de los fotocatalizadores (Cano-Casanova et al., 2018).

Espectroscopía UV-Vis

Por espectroscopia UV-Vis ver figura 5 los espectros de Absorción (Abs.) en función a la longitud de onda λ (nm) para calcular y determinar la energía gap (E_g) con base a lo reportado por Dulian et al. (2019). Es importante efectuar la conversión de λ (nm) a unidades de energía (eV), en donde al multiplicar el valor por la constante de Plan en eV por la constante de la velocidad de la luz (nm). En todos los materiales se observó absorción, pero se detalló mejor en el rango entre 395 y 455 nm. TiO_2 tiene un máximo en 363 nm, región correspondiente a UV cercano. Los materiales dopantes Ln^{3+} exhiben valores máximos (357, 356 y 359) nm. Sin embargo, al realizar el ajuste lineal se obtiene 421, 422, 432 y 435 nm y con tendencia dirigida hacia la zona visible. Lo que representa que el material ha sido modificado de manera eficiente por la adición de cada uno de Ln^{3+}.

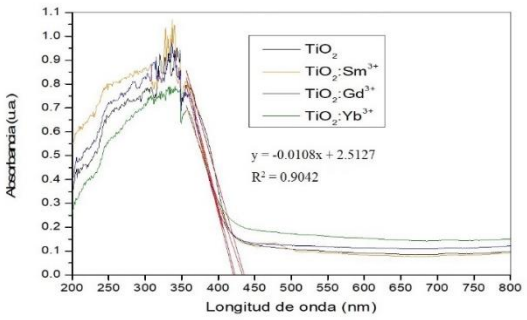


Figura 5. Espectros de Absorción.

Por otro lado, se utilizaron los datos numéricos de reflectancia difusa F(R) para realizar un ajuste en función a Kubelka-Munk $(F(R)x\ h\nu)^{1/2}$ vs Eg (eV) posteriormente dividirlo entre el rango (600 nm) de la corrida UV-Vis obteniendo el valor en Ev. Se considera que los materiales sintetizados pueden contener transiciones indirectas con los ajustes lineales. Esto es por la tendencia espectral propone la activación del material por fotones de luz que inciden sobre la muestra al momento de realizar la medición (Hou et al., 2018).

La figura 6 representa la función de Kubelka-Munk, considerando las interacciones indirectas en la reflectancia difusa, realizando el ajuste lineal correspondiente a las muestras a 421, 422, 432 y 435 nm

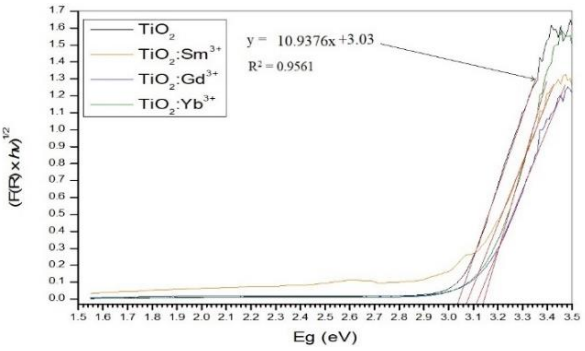


Figura 6. Representación gráfica $(F(R)\ x\ hv)^{1/2}$ vs Eg (eV).

E_g valores de los materiales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores Eg (eV).

Método	TiO_2	TiO_2:Yb^{3+}	TiO_2:Gd^{3+}	TiO_2:Sm^{3+}
Abs	2.94	2.95	2.85	2.87
Kubelka-Munk	3.03	3.14	3.11	3.08

Todos se ajustaron correctamente, las E_g establecieron mediante el comportamiento de cambio electrónico electrón/hueco (e^-/h^+) que se producen a nanoescala y la acción del efecto por el ion dopante de cada lantánido en la matriz semiconductora. Se consideró la transición indirecta para observar el comportamiento de cada material. Se ha establecido que TiO_2 contenga 3.03 eV,

energía optima hasta ahora para la aplicación en la fotocatálisis. El efecto indirecto es evaluado al valor E_g para la habilidad fotocataliticas, siguiendo el mecanismo de excitación de los electrones en la banda de conducción con dirección a la banda de valencia (Aristanti et al., 2019; Zhang et al., 2019). Comparado con los valores de Araújo et al. 2018. Cuando la síntesis de TiO_2 se varía el precursor, la concentración de ácido y las concentraciones de iones dopante cercano a 1%, se obtiene un valor de E_g 3.02 presente en las fases asociadas de anatasa y rutilo.

El mejor fotocatalizador dopante fue TiO_2:Gd^{3+} involucrado en procesos fotocataliticos bajo radiación UV em la descomposición de azul de metileno (Naranjo et al., 2020). Puede ser un material potencial aplicado en la descontamianación de cuerpos de agua contaminado por colorantes.

Conclusiones

Se sintetizaron partículas de TiO_2 puro y dopado TiO_2:Ln^{3+} (Ln^{3+}= Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} por el método sol gel. La estructura cristalina fase anatasa, la morfología y la actividad fotocatalitica de las diferentes muestras, dependen de cada elemento lantánido para el dopaje empelado durante la síntesis sol gel. La DRX reveló combinación de fase anatasa-rutilo en TiO_2 puro y fase anatasa tetragonal en los materiales dopados con cationes de tierras raras. Se observó el efecto del elemento dopante, con relación a las intensidades de difracción, indicando sobre el tamaño cristalino y formación de la anatasa. AFM presentaron buena distribución de tamaño granular, morfología ovalada y el tamaño fue diferente de los materiales sintetizados dopantes en comparación con de la Titania pura. Por UV-Vis se determinó el valor de la energía gap (E_g), mediante espectroscopia de absorción y por el método de Kubelka-Munk, muy cercano a lo reportado en relación con los materiales de TiO_2.

Agradecimientos

A CONACYT, por beta otorgada 706588 a FANC en el programa de maestría de Ciencias de la Ingeniería.

Al Dr. Isaías Hernandez Pérez por la caracterización de espectroscopía de UV-Vis.

Referencias

Ajay Kumar Mishra (2017). Sol-gel Based Nanoceramic Materials. Preparation, Properties and Applications-*Springer International Publishing*, 1-20

Ameta R., Ameta S.C. (2017). Photocatalysis. Principles and applications. CRC Press. *Taylor & Francis* Group, 1-96

Araújo D. dos S., Diniz V. C. de S., Torquato R. A., Costa A. C.F. de M. (2018). Avaliação gap óptico do TiO_2 obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. *Matéria (Rio de Janeiro), 23*(1).

Aristanti Y., Supriyatna Y. I., Masduki N.P., Soepriyanto S. (2019). Effect of calcination temperature on the characteristics of TiO_2 synthesized from ilmenite and its applications for photocatalysis. IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering, 478*, 012019.

Ben Chobba, M., Messaoud M., Weththimuni M.L., Bouaziz J., Licchelli M., De Leo F., Urzì C. (2019). Preparation and characterization of photocatalytic Gd-doped TiO_2 nanoparticles for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 1-12.

Bergman L., McHale J.L. (2011). Handbook of Luminescent Semiconductor Materials. CRC Press, 13. Photoluminiscence and Carrier Transport in Nanocrystalline TiO_2, 365-385.

Cano-Casanova L., Amorós-Pérez A., Lillo-Ródenas M., Román-Martínez M. (2018). Effect of the Preparation Method (Sol-Gel or Hydrothermal) and Conditions on the TiO_2 Properties and Activity for Propene Oxidation. *Materials, 11*(11), 2227.

Dulian P., Nachit W., Jaglarz J., Zięba P., Kanak J., Żukowski W. (2019). Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO_2 coatings. *Optical Materials, 90*, 264–272.

Hou C., Hu B., Zhu J. (2018). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO_2 Pretreated with Varying Concentrations of NaOH, *Catalysts, 8*(12), 575-584.

Naranjo C.F.A., Palacios, G.LN., Martínez J.A. (2020). Estudio comparativo de la degradación de azul de metileno con Titania e Itría dopadas con tierras raras, *Tesis de maestría*, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, México. 1- 100.

Parangi T., Mishra M. K. (2019). Titania Nanoparticles as Modified Photocatalysts: A Review on Design and Development. *Comments on Inorganic Chemistry*, 1–37.

Singh V., Singh N., Pathak M.S., Natarajan V., Jadhav N.A. (2019). Photoluminescence and electron paramagnetic resonance properties of UV-B light emitting Gd^{3+} activated Y_2O_3 phosphor prepared by sol-gel method. *Optik, 176*, 694-688.

Zhang F., Wang X., Liu H., Liu C., Wan Y., Long Y., Cai Z. (2019). Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Applied Sciences, 9*(12), 2489.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Degradación de Amarillo-5 en medio acuoso usando hidrotalcitas como catalizadores Fenton heterogéneos

Flores Osorio Claudia[1], López Pérez Lidia[1], Hernández Cortéz José Gonzálo[2], López Martínez Marco Antonio[1]*

[1]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Av. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07730. México.

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

Recibido:
21/marzo/2020

Aceptado:
12/octubre/2020

Palabras clave:
Fenton,
hidrotalcitas,
tartrazina

Keywords:
Fenton,
hydrotalcites,
tartrazine

RESUMEN

El proceso Fenton heterogéneo es una alternativa viable a su contraparte homogénea en la degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua debido a que no requiere ajuste de pH ni se generan lodos. En el presente trabajo se estudió el efecto catalítico de materiales tipo hidrotalcita en la degradación de Amarillo-5 (tartrazina) en medio acuoso con la ayuda de peróxido de hidrógeno mediante un proceso Fenton heterogéneo, siguiendo la degradación del colorante por medio de su absorbancia UV a una λ=428 nm. Para ello, se sintetizaron catalizadores tipo hidrotalcita con combinaciones de Cu, Co, Ni, Mg y Al en sus estructuras por el método de coprecipitación. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico. El catalizador $[Co_{0.11}Ni_{0.11}Mg_{0.53}Al_{0.25}(OH)_2]^x(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot YH_2O$ presentó un rendimiento de 95% en la degradación de tartrazina a concentraciones estequiométricas de H_2O_2 en 60 minutos de reacción.

ABSTRACT

Heterogeneous Fenton process proves to be a feasible alternative to its homogeneous counterpart in the degradation of recalcitrant molecules present in water, due that the former does not need pH adjustment and slurries are not generated during its procedure. The aim of this work was to elucidate the catalytic properties of hydrotalcite-like materials in the degradation of aqueous Yellow-5 (tartrazine) by means of a Fenton heterogeneous process using hydrogen peroxide as a source of free radicals. The materials were synthesized by co-precipitation varying the molar ratio of the constituent cations *i.e.* Cu, Co, Ni, Mg y Al. The resulting catalysts were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The degradation of the dye was followed by UV spectroscopy at λ=428 nm. The catalytic degradation of tartrazine with stoichiometric concentrations of H_2O_2 was 95% using the $Co_{0.11}Ni_{0.11}Mg_{0.53}Al_{0.25}(OH)_2]^x(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot YH_2O$ catalyst at 60 minutes of reaction time.

Introducción

Los fenoles, los colorantes y los herbicidas son de los contaminantes más recalcitrantes y comunes en las aguas residuales. Entre éstos se encuentra el Amarillo-5, también conocido como tartrazina, un pigmento muy presente en la industria alimentaria y textil (Gilpavas et al., 2012). Se trata de un colorante azoico con una estructura molecular aromática compleja, resistente a la luz, la temperatura, los oxidantes, y muy soluble en agua, todas ellas características que lo hacen no biodegradable y altamente tóxico (Banerjee et al., 2017).

Una alternativa a los métodos convencionales de eliminación de contaminantes del agua son los procesos avanzados de oxidación (PAO). Estas tecnologías implican la generación de radicales hidroxilo (HO·), altamente oxidantes, en cantidades suficientes para degradar la materia orgánica del medio acuso a otros compuestos estables menos tóxicos e inclusive llegar a la mineralización de moléculas recalcitrantes (Ashgar et al., 2015). Estos radicales, de alto potencial de oxidación, pueden ser generados por diversos métodos; uno de ellos es el proceso Fenton, en el cual sales metálicas solubles de Fe, Cu, Ni o Co son puestas en contacto con peróxido de hidrógeno in situ en el agua a tratar. El peróxido de hidrógeno es reducido en la superficie metálica generando los radicales HO· (Navalon et al., 2010). La limitante del proceso es la formación de lodos a partir de las sales metálicas oxidadas, que son difíciles de separar del medio de reacción y, por lo tanto, de ser reutilizadas.

Por otro lado, el diseño de catalizadores heterogéneos altamente efectivos en la eliminación de contaminantes recalcitrantes ha tenido gran auge debido a la concientización medioambiental y las nuevas legislaciones que buscan una industria más sustentable; lo que ha impulsado la búsqueda de nuevos procesos más eficientes, a la vez que benignos con el medio ambiente.

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 (Wang et al., 2018). 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, usualmente metales de transición (MT) (Cavani et al., 1991). Al variar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran diversidad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles.

En 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.

Zhu et al. (Zhu et al., 1998) estudiaron una serie de compuestos de tipo hidrotalcita con formulación $CuM^{II}AlCO_3$, encontrando que la naturaleza del catión M^{II} (diferente a Cu) presente en la estructura del sólido contribuye a la degradación del fenol en el siguiente orden: Zn<Mg<Co<Ni<Cu. Además, se ensayó el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de fenol, la cual aumentaba proporcionalmente. Establecieron también que la cantidad de Cu presente en el material tiene un efecto directo en la reacción de oxidación. La mayor cantidad de Cu que puede tener una hidrotalcita en relación molar es de 4:1 con respecto al M^{III}, que en este caso fue Al^{3+}. Así, con su catalizador optimizado se obtuvo una degradación de fenol de 56% a 65°C, a los 60 min de reacción y a pH neutro.

Así, las HT son materiales prometedores para su uso como catalizadores Fenton heterogéneos.

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 Amarillo-5 presente en el agua.

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

Las hidrotalcitas se prepararon por coprecipitación a temperatura ambiente mezclando simultáneamente una solución acuosa que contenía las sales precursoras (nitratos metálicos hidratados de Co, Cu, Mg, Ni y Al a las relaciones deseadas: MT = Co/Ni, Cu/Co, ó Cu/Ni =1, manteniendo las relaciones Mg/MT=6 y Mg/Al = 3), y una solución acuosa que contenía NaOH (2 M) y Na_2CO_3 (1 M), bajo agitación vigorosa. La mezcla resultante fue tratada a 100°C en una autoclave por 24 hrs. El precipitado fue recuperado y finalmente secado.

Caracterización de materiales

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.

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).

Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (ATG) y diferenciales térmicos (ADT) fueron llevados a cabo utilizando un equipo Shimadzu DTG-60, usando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 20 a 800°C.

Evaluación catalítica

La degradación del colorante se realizó partiendo de una solución acuosa (100 mL) que contenía 10 ppm de Amarillo-5 y que se mantenía a 70°C en agitación constante, a la cual se le agregó la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno (al 30%) para obtener una relación estequiométrica H_2O_2/Amarillo-5, y de inmediato se añadió el catalizador (1 mg). Se tomaron alícuotas a los 5, 10, 30 y 60 minutos de iniciada la reacción, las cuales se analizaron por espectroscopía UV a una longitud de onda λ=428 nm (espectrofotómetro UV-Vis S/M modelo 752) para estimar el porcentaje de degradación de tartrazina (Conv. (%)).

Resultados y discusión

Técnica de caracterización

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de las HT sintetizadas (Figura 1) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las HT no son cristalinas, si no que las difracciones encontradas se deben al largo alcance de las láminas que contienen los hidróxidos metálicos. Los picos de mayor intensidad a los ángulos 11.4, 23 y 34.6° corresponden a los planos (003), (006) y (012), los cuales indican una estructura laminar. Los picos a los ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de las HT. Finalmente, los picos a los ángulos 60.4 y 62° corresponden a los planos (110) y (113), respectivamente. Estos últimos se encuentran bien definidos, lo que indica una buena dispersión de los cationes metálicos en las láminas (Cavani, 1991). Además, de la Fig. 1 se puede observar que las HT con Cu en su estructura muestran 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 HT (Costantino et al., 2005).

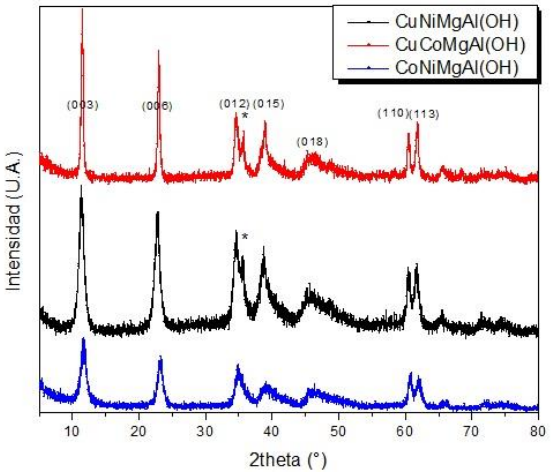


Figura 1. Difractogramas DRX de las HT sintetizadas. *$Cu(OH)_2$.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de las HT se muestran en la Figura 2. La banda de absorción alrededor de 3500 cm^{-1} 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 (δ(H_2O)) ocurre a 1616 cm^{-1}. Las intensidades de estas últimas señales dependen del tipo de anión 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 $(CO_3)^{2-}$.

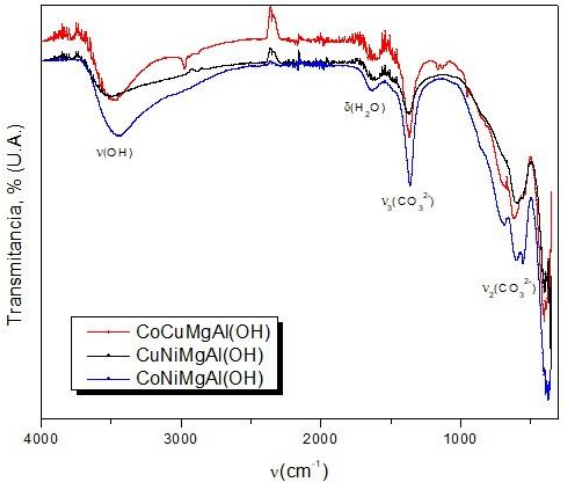


Figura 2. Espectros de IR de las HT sintetizadas.

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 proyectados durante síntesis. Así mismo, de los espectros presentados en las figuras 3-5 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
CoCuMgAl(OH)	Co	10.3327
	Cu	2.2878
	Mg	66.1060
	Al	21.2733
CuNiMgAl(OH)	Cu	9.1861
	Ni	11.4925
	Mg	60.1351
	Al	19.1863
CoNiMgAl(OH)	Co	11.4719
	Ni	10.9677
	Mg	52.5360
	Al	25.0195

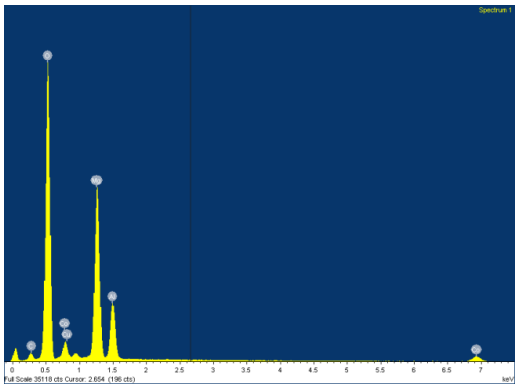


Figura 3. Espectro de EED de CoCuMgAl(OH).

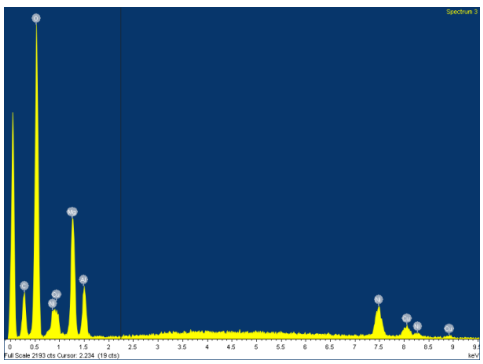


Figura 4. Espectro de EED de CuNiMgAl(OH).

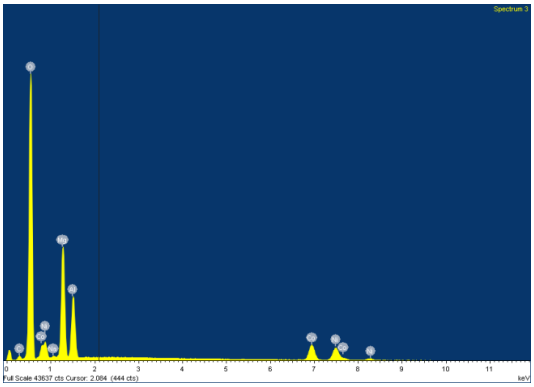


Figura 5. Espectro de EED de CoNiMgAl(OH).

Microscopía electrónica de barrido

En las figuras 6-8 se observan las micrografías del material a base de Cu y Co a diferentes aumentos. La figuras 6 muestra la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las figuras 7 y 8, a aumentos de 10000x y 25000x muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para el mismo material, respectivamente.

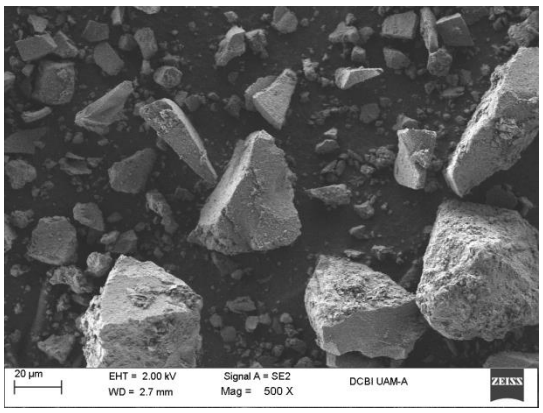


Figura 6. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 500 aumentos.

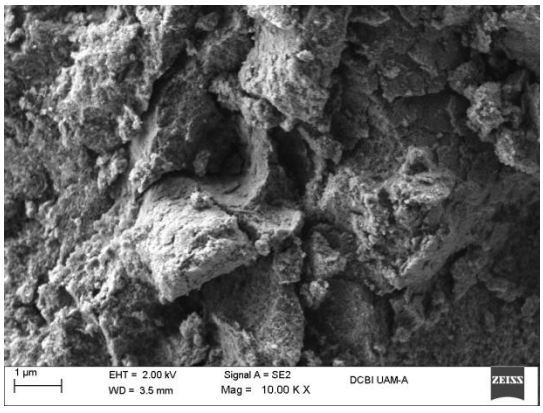


Figura 7. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 10 K aumentos.

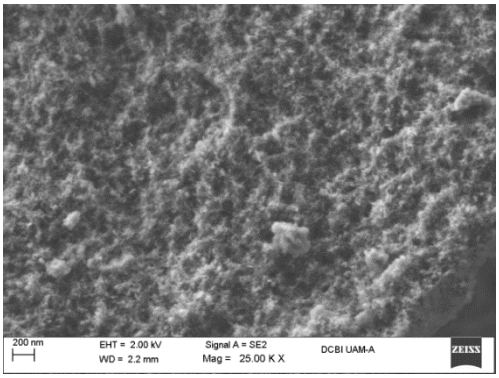


Figura 8. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 25 K aumentos.

Análisis termogravimétrico

El ATG de las HT se muestra en las figuras 9-11. De la Figuras 9 se puede observar que el material CoCuMgAl(OH) pierde un 14% de su peso a los 206.7°C. Esta pérdida de peso se atribuye a la eliminación de agua del sólido. A 315°C el material sufre una pérdida adicional de 3% de su peso. A los 417°C, el material pierde un 19% de peso adicional que se atribuye a la pérdida de agua estructural y CO2; y a los 747°C el material ha perdido en total 42% de su peso, lo que equivale a un 6% adicional al plato anterior.

La figura 10 muestra que el sólido CuNiMgAl(OH) pierde un 18% de su peso a los 211.4°C (eliminación de agua). A 293.3°C el material sufre una pérdida adicional de 3% de su peso. Aproximadamente a los 400°C, el material pierde un 20% de peso adicional (pérdida de agua estructural y CO_2). Finalmente, a los 760°C el material ha perdido en total 48% de su peso, lo que equivale a un 7% adicional al plato anterior.

A los 210 °C, la HT CoNiMgAl(OH) pierde un 18% de su peso (Fig. 11). A 295°C el sólido sufre una pérdida adicional de 4% de su peso. A los 400°C, el material pierde un 19% de peso adicional. A los 753°C el material ha perdido en total 48% de su peso, lo que equivale a un 6% adicional al plato anterior.

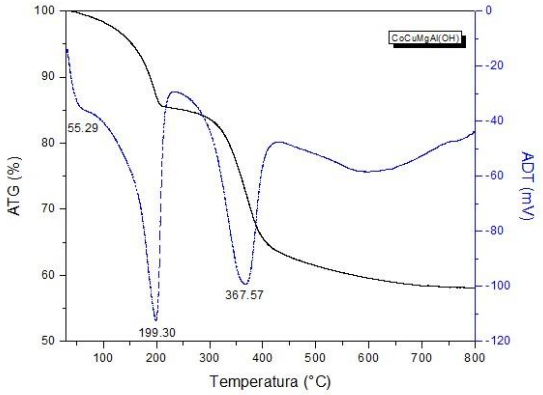


Figura 9. ATG y ATD del material CoCuMgAL(OH).

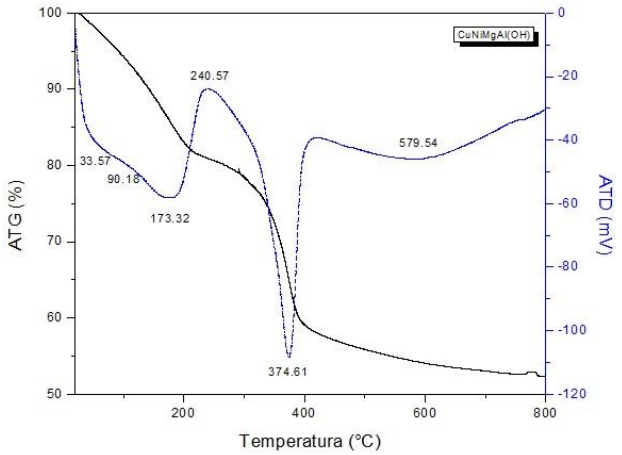


Figura 10. ATG y ATD del material CuNiMgAl(OH).

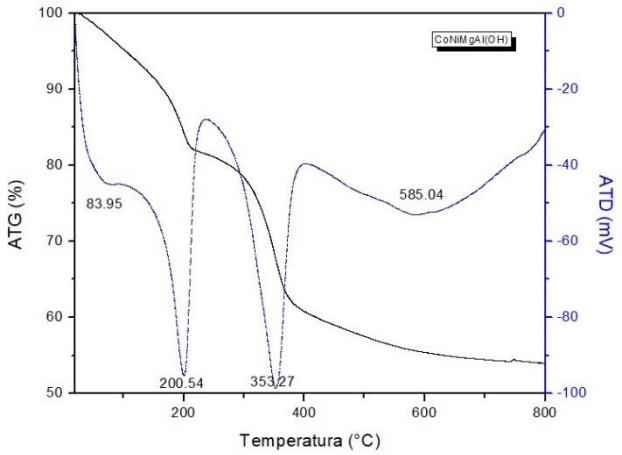


Figura 11. ATG y ATD del material CoNiMgAl(OH).

Las figuras 9-11 también muestran el análisis diferencial térmico (ADT) de las HT. Las líneas en azul representan las transiciones de fase de los materiales al someterse a una rampa ascendente de temperatura. El material CoNiMgAl(OH) es más estable a temperaturas por arriba de 70°C (temperatura de trabajo) en comparación a las HT que contienen Cu: CoCuMgAL(OH) y CuNiMgAl(OH). Estos dos últimos presentan $Cu(OH)_2$ en su estructura lo que podría influir en este comportamiento observado.

A los 200°C la superficie de las HT se deshidroxila completamente. Alrededor de los 350°C se convierte a óxido mixto y alrededor de los 600°C se llega a una fase espinela.

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.

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot$ (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.

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$ (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).

$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$ (Reacción 3)

$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ (Reacción 4)

$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$ (Reacción 5)

$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (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. Sin embargo, 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 $HO_2\cdot$ 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, temperatura del proceso, la cantidad de iones ferrosos, concentración de H_2O_2, presencia de otros iones, y la concentración de la materia orgánica presente en la solución a tratar.

Los experimentos fueron realizados a pH sin ajustar (casi neutro), a 70°C, con una cantidad de catalizador igual a la cantidad de sustrato (en peso) en la solución (de acuerdo con previos estudios realizados para optimizar las condiciones de reacción cuyos resultados no se muestran aquí). Además, se utilizaron cantidades estequiométricas de H_2O_2 en el reactor (Reacción 7).

$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2 + 46\ H_2O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 49\ H_2O + 4\ NO_3^- + 2\ SO_4^- + 3\ Na^+ + 3\ H^+$
(Reacción 7)

Los resultados de la evaluación catalítica de las HT sintetizadas se muestra en la figura 12, siendo el material CoCuMgAl(OH) la que presenta los menores rendimientos a las condiciones de reacción establecidas, seguida por CuNiMgAl(OH). CoNiMgAl(OH) presenta el mejor rendimiento de todos los catalizadores probados, alcanzando 95 conv. (%) a los 60 minutos de reacción.

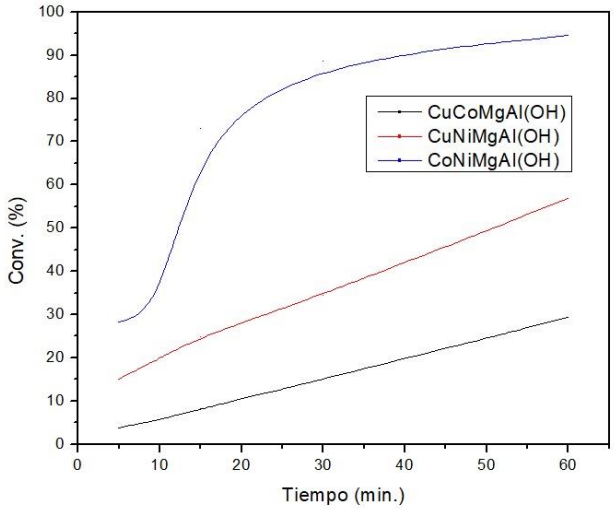


Figura 12. Degradación de tartrazina con H_2O_2 y HTs.

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). En contraste, nuestro sistema no requiere de ajuste de pH.

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 (de acuerdo con los resultados de los ATG y ATD), pero si se 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 70°C, la cual fue la temperatura óptima para obtener las más altas eficiencias.

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 relación en peso sustrato/catalizador igual a 1 es suficiente para tener una alta eficiencia en la reacción de oxidación de Amarillo-5.

Sin embargo, es evidente que hay 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.

$$\equiv Ni^{3+}\text{-}OH + H_2O_2 \leftrightarrow H_2O_{2(ads)} \quad \text{(Reacción 8)}$$

$$H_2O_{2(ads)} \leftrightarrow \equiv Ni^{2+}\cdot O_2H + H_2O \quad \text{(Reacción 9)}$$

$$\equiv Ni^{2+}\cdot O_2H \rightarrow \equiv Ni^{2+} + HO_2\cdot \quad \text{(Reacción 10)}$$

$$\equiv Ni^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Ni^{3+}\text{-}OH + HO\cdot \quad \text{(Reacción 11)}$$

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 $HO_2\cdot$ (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 $HO\cdot$ 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.

Un posible mecanismo de reacción en la degradación de tartrazina mediante un POA distinto al nuestro se muestra en la figura 13. De nuestros resultados no podemos llegar a la conclusión que tenemos una mineralización de la molécula recalcitrante debido a falta de estudios específicos (i.e. análisis de carbono orgánico total (COT)).

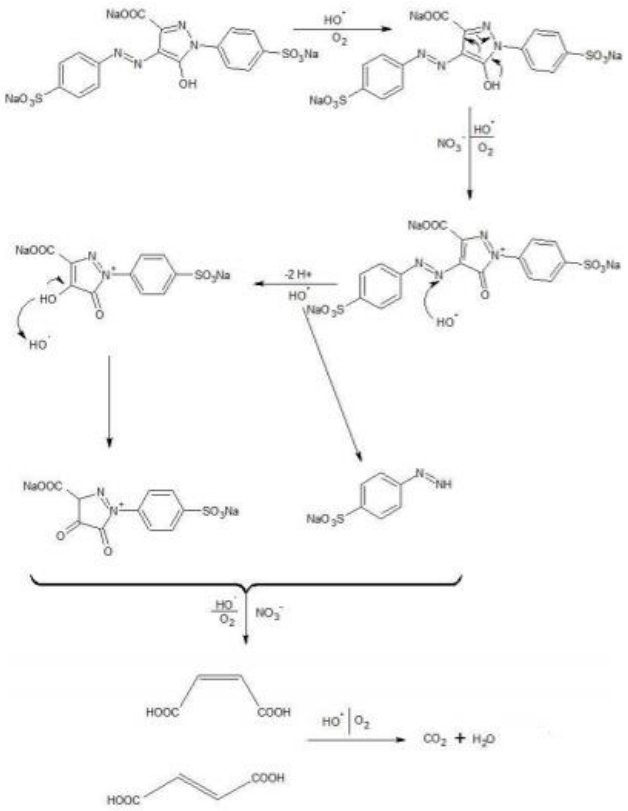


Figura 13. Mecanismo de degradación de tartrazina (García, 2019).

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.

Trabajo futuro consistirá en analizar las soluciones remanentes de la reacción de degradación para determinar si es que se llegó a la mineralización de la tartrazina. Además, se estudiará a profundidad el ambiente químico de las HTs para elucidar el diseño racional de catalizadores Fenton heterogéneos.

Agradecimientos

A la Ing. Georgina Flores Díaz (Departamento de Materiales, UAM-Azcapotzalco) por llevar a cabo los ATG-ADT. AL Ing. Fernando Almanza Hernández (Departamento de Materiales, UAM-Azcapotzalco) por realizar los experimentos EED-MEB. Al Laboratorio de Difracción de Rayos-X (UAM-Azcapotzalco) por los análisis realizados. La Dra. Lidia López Pérez agradece a la Rectoría de la UAM por el apoyo económico otorgado a través del Proyecto 22301055 del programa especial de la Dirección de Apoyo a la Investigación.

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.

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.

Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian J. Chem*., 10: 1629-1638.

García Pérez M. L. (2019) Cinética de degradación de tres azocolorantes mediante procesos avanzados de oxidación (POA´s), Universidad de Jaén, Trabajo de fin de grado en Química.

Gilpavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of diarylide yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool. *Water Sci. Technol.,* 65: 1795–1800.

Hartmann M., Kullmann S., Keller H. (2010). Wastewater 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.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.,* 99: 1-26.

Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater*., 98: 33-50.

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.

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.

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 2020

Año 6
Número 6

Triazoles derivados de alofuranosa-teofilina

García Nicolás Patricia, Carrasco Serrano Miguel, Sánchez Eleuterio Alma*, García Martínez Cirilo, González Sebastián Lucero

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

* Autor para correspondencia: marsanele635@hotmail.com

Recibido:
6/marzo/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
1,2,3-triazoles, glicoconjugado, xantinas

Keywords:
1,2,3-triazoles, glycoconjugate, xanthines

RESUMEN

Las reacciones de cicloadición son una de las técnicas catalíticas más benéficas usadas en la síntesis de 1,2,3-triazoles debido a sus altos rendimientos, su simple purificación y sus cortos tiempos de reacción, protocolo que permite el acceso a nuevos templetes moleculares. En este trabajo se reporta la síntesis de 2 nuevos glicoconjugados, el glucosil-triazol-teofilina y la alofuranosil-triazol-teofilina, híbridos con promisoria actividad biológica potencializada, tal y como lo preceden sus abundantes precursores naturales la glucofuranosa, alofuranosa y la xantina. La síntesis de estos andamios sintéticos fue posible a través de una reacción de cicloadición [3+2] catalizada por CuI, empleando un proceso térmico asistido por microondas. Estos triazoles fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (IR) y por RMN de ^{1}H.

ABSTRACT

Cycloaddition reactions are one of the most beneficial catalytic techniques used in the synthesis of 1,2,3-triazoles due to their high yields, simple purification and short reaction times, a protocol that allows access to new molecular temples. This paper reports the synthesis of 2 new glycoconjugates, glucosyl-triazole-theophylline and allofuranosyl-triazole-theophylline, hybrids with promising potentialized biological activity, as preceded by their abundant natural precursors, glucofuranose, allofuranose and xanthines. Synthesis of these synthetic scaffolds was possible through a cycloaddition reaction [3 + 2] catalyzed by CuI, using a microwave-assisted thermal process. The new carbohydrate-triazol-theophyline hybrids were adequately characterized by infrared (IR) spectroscopy and one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

Las xantinas son alcaloides que se encuentran de manera natural en plantas de cacao, té verde, yerba mate, entre otros. Entre las xantinas más utilizadas se encuentran: la cafeína, la teofilina y la teobromina. Todas ellas activas en diversas locaciones del sistema nervioso central, ya que en dosis moderadas mejoran el rendimiento mental, físico, además de reducir el cansancio y el sueño (Moratalla, 2008).

La teofilina, una de las materias primas centrales en las reacciones de cicloadición [3+2] presentes en el trabajo, es utilizada farmacológicamente como broncodilatadora (Jenne, 1967) y posee efectos diuréticos (Osswald et al., 2010).

Por otra parte, los carbohidratos son una buena fuente de energía, y algunos, como la glucosa, son precursores de muchos complejos orgánicos del cuerpo humano (Kohlmeier, 2003)

Al unir un carbohidrato y una xantina por medio de un 1,2,3-triazol en una reacción de cicloadición [3+2] se obtienen moléculas con gran capacidad biológica (Ferreira et al., 2010). Además de obtener productos deseables en mayor rendimiento al utilizar como catalizador el CuI y emplear un proceso térmico asistido por microondas.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher-Johns. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR.

Síntesis de la Teofilina propargilada

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1Hpurin-2,6-diona (2)

En un matraz de bola de 100mL dotado de un agitador magnético, se colocó la teofilina (1) (0.3g, 1.665 mmol) y K_2CO_3 (0.46g, 3.33mmol) disueltos en 4.5mL de acetonitrilo (CH_3CN) anhidro. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 min, y posteriormente se agregó el bromuro de propargilo (0.223ml, 22.497 mmol). El crudo de reacción se agitó durante 4 horas en baño de aceite a una temperatura entre 70-80 °C. Al término de este tiempo el crudo se extrajo con acetato de etilo, fue secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 1:10) obteniéndose (2) como un sólido blanco, con punto de fusión de 180-185°C en un 70% de rendimiento.

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

1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa (4)

En un matraz de bola de 100mL dotado de un agitador magnético, se colocó la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (3) (0.5g, 1.921 mmol) con TBAHS (0.130g, 0.384 mmol) y TEMPO (0.045g, 0.288mmol, se agregaron 4.4mL de Cloralex al 13% y 4.4mL de diclorometano (CH_2Cl_2). El crudo de reacción se agitó durante 45 min en baño de aceite a una temperatura entre 33-35 °C. Una vez consumida la materia prima, el crudo se llevó a baño de hielo durante 5 minutos y posteriormente se le agregó $NaBH_4$ (0.0145g, 3.84mmol). El crudo se agitó durante 45 min a temperatura ambiente. 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 columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 1:1) obteniéndose (4) como un sólido transparente, con punto de fusión de 65-68°C en un 79% de rendimiento.

Síntesis de la Azida-Glucofuranosa

3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (5)

En un matraz bola de 50mL dotado de un agitador magnético, se colocó la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-allofuranosa (4) (0.250g, 0.96mmol) y con ambiente inerte, se colocó en un baño de hielo con sal. Posteriormente se le adiciono 2mL de CH_2Cl_2 por las paredes del matraz y piridina (0.116ml, 1.44mmol) justo en el centro. La mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos y enseguida se le agregó anhídrido trifluorometansulfónico (0.19 ml, 1.152 mmol). El crudo se agitó durante otros 25 minutos. Al término de este tiempo el crudo se extrajo con diclorometano, secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida con temperatura menor a 30°C. Posteriormente al crudo de reacción se le colocó de nuevo un agitador magnético y se le adiciono azida de sodio (0.187g, 2.88 mmol), TBAF (0.126g, 0.48mmol) y 5mL de DMF. El crudo fue colocado a reflujo con temperatura de 70-80°C durante 1 hora. Al término de este tiempo el nuevo crudo se extrajo con acetato de etilo, secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporo a presión reducida. Fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano:Acetato de etilo, 15:1) obteniéndose (5) como un líquido transparente, en un 85% de rendimiento.

Síntesis de la Azida-Alofuranosa

3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-alofuranosa (6)

En un matraz bola de 50mL dotado de un agitador magnético, se colocó la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (3) (0.250g, 0.96mmol) y con ambiente inerte, se colocó en un baño de hielo con sal. Posteriormente se le adiciono 2 mL de CH_2Cl_2 por las paredes del matraz y piridina (0.116 ml, 1.44 mmol) justo en el centro.

La mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos y enseguida se le agregó anhídrido trifluorometansulfónico (0.19 ml, 1.152 mmol). El crudo se agitó durante otros 25 minutos. Al término de este tiempo el crudo se extrajo con diclorometano, secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida con temperatura menor a 30°C.

Posteriormente al crudo de reacción se le colocó de nuevo un agitador magnético y se le adiciono azida de sodio (0.187g, 2.88 mmol), TBAF (0.126g, 0.48mmol) y 5mL de DMF. El crudo fue colocado a reflujo con temperatura de 70-80°C durante 1 hora. Al término de este tiempo el nuevo crudo se extrajo con acetato de etilo, secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporo a presión reducida. Fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano:Acetato de etilo, 10:1) obteniéndose (6) como un líquido transparente, en un 45% de rendimiento.

Síntesis del allofuranosil -triazol-teofilina

7-((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-2,2-dimethyltetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-yl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)-3-methyl-3,7-dihydro-1H-purine-2,6-dione (7)

En un tubo de microondas dotado de su respectivo agitador magnético se le colocó azida de la allofuranosa (6) (0.066g, 0.231 mmol), teofilina propargilada (2) (0.0607g, 0.277 mmol), CuI como catalizador (0.0088g, 0.0462 mmol), ascorbato de sodio (0.0046g, 0.0231 mmol), DIPEA (0.016mL, 0.0924 mmol), disueltos en 1.5mL de CH_3OH/H_2O (3:1). El crudo de reacción se colocó en un reactor de microondas y se calentó a 100°C durante 1 hora. 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; Hexano:Acetato de etilo, 1:5) para dar el triazol (7), en un 88% de rendimiento.

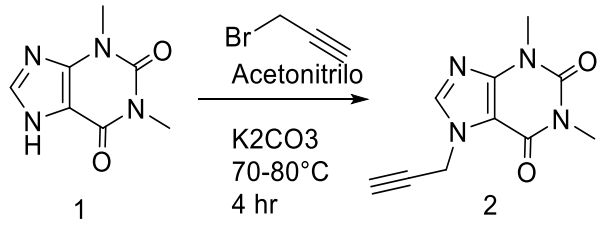
Síntesis del glucofuranosil -triazol-teofilina

7-((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-2,2-dimethyltetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-yl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)-3-methyl-3,7-dihydro-1H-purine-2,6-dione (8)

En un tubo de microondas dotado de su respectivo agitador magnético se colocó azida de la glucofuranosa (5) (0.049g, 0.1717mmol), teofilina propargilada (2) (0.0451g, 0.206 mmol), CuI como catalizador (0.0065g, 0.0343 mmol), ascorbato de sodio (0.0034g, 0.0172 mmol), DIPEA (0.012mL, 0.0687 mmol), disueltos en 1.5 de CH_3OH/H_2O (3:1). El crudo de reacción se colocó en un reactor de microondas y se calentó a 100°C durante 1 hora. 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; Hexano: Acetato de etilo, 5:1) para dar el triazol (8), en un 89% de rendimiento.

Resultados y discusión

Para la obtención de los dos triazoles se comenzó por la síntesis de los 3 reactivos principales a utilizar. El primer reactivo para formar los triazoles fue la teofilina propargilada (2) a partir de la teofilina (1) por una reacción de sustitución S_N2 con el bromuro de propargilo. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de la teofilina propargilada (2).

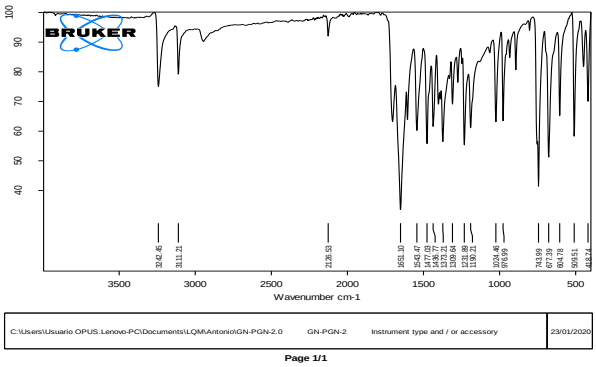
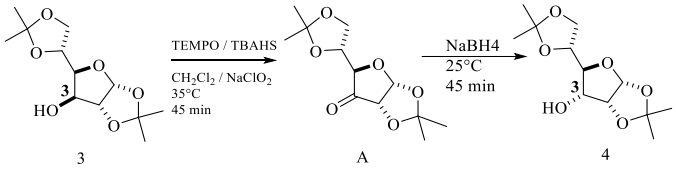


Figura 1. Espectro de Infrarrojo del compuesto (2).

El análisis del Espectro Infrarrojo (Figura 1) nos permitió identificar a la molécula (2). Esto por la ubicación de la vibración correspondiente al alquino terminal presente en la molécula (2) ubicado a 2126 cm^{-1}.

Para la obtención de azida-glucofuranosa fue necesario llevar a cabo la inversión de configuración en el **C3** a partir 1,2:5,6-Di- O-isopropyliden-α-D-glucofuranosa (4) a partir de la oxidación de (3) con TEMPO/NaClO donde se obtuvo el intermediario A el cual no fue aislado y posteriormente fue reducido con boro hidruro de sodio (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de la 1,2:5,6-Di- O-isopropiliden-α-D-alofuranosa (4).

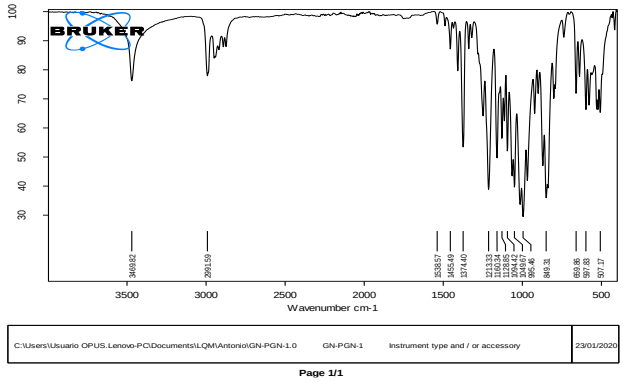
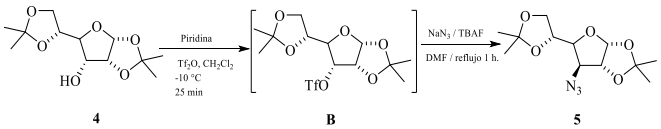


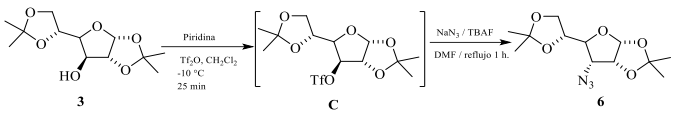
Figura 2. Espectro Infrarrojo de la molécula (4).

La presencia de la vibración ubicada en 3469 cm^{-1} en el Espectro Infrarrojo (Figura 2) indica la presencia de un grupo OH característico de la molécula (4).

Se obtuvieron dos azidas por una reacción de sustitución. La primera azida (5) a partir de la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-*D*-alofuranosa (4) (Esquema 3) y la segunda azida (6) a partir de la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (3) (Esquema 4), obteniendo como intermediarios de reacción B y C, los cuales no fueron aislados.



Esquema 3. Síntesis de azida glucofuranosa (5).



Esquema 4. Síntesis de azida alofuranosa (6).

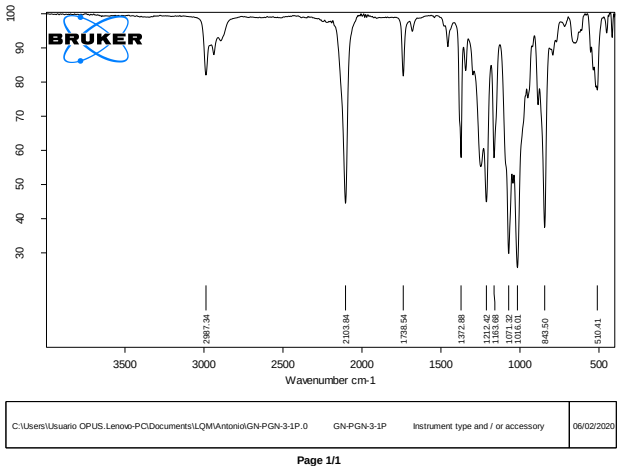


Figura 3. Espectro Infrarrojo de la molécula (5).

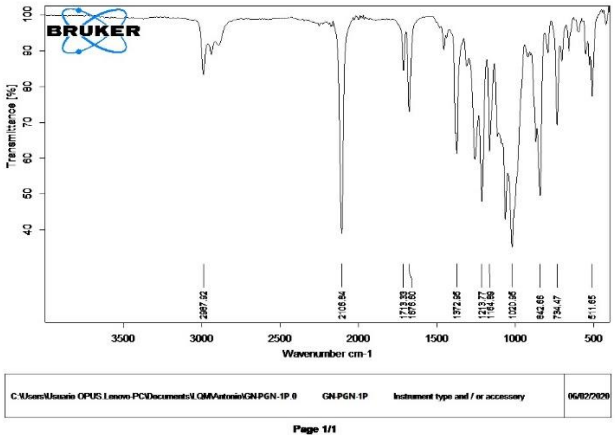
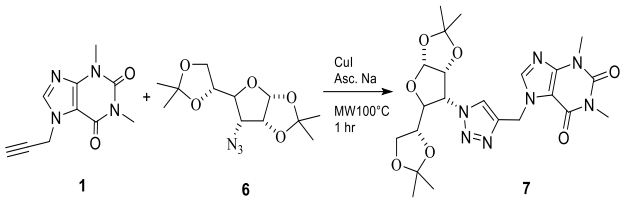


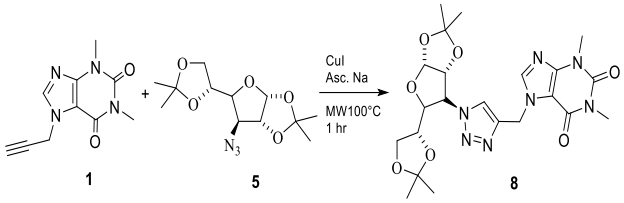
Figura 4. Espectro Infrarrojo de la molécula (6).

Ambos Espectros Infrarrojos (Figura 3 y 4) presentan vibraciones en 2103 cm^{-1} y 2106 cm^{-1} respectivamente, ambas vibraciones indican la presencia del enlace N=N=N en las moléculas 5 y 6. En el caso de la molécula 6 su Espectro Infrarrojo (Figura 4) fue comparado con el Espectro Infrarrojo (Figura 2) de su molécula precedente 4 para comprobar que la vibración característica al enlace OH no estuviera presente.

Una vez obtenidos los reactivos principales (2), (5) y (6) se procede la reacción de cicloadición [3+2] para la obtención de los 1,2,3 triazoles correspondientes (7) (Esquema 5) y (8) (Esquema 6). Estos productos fueron obtenidos con altos rendimientos debido al catalizador utilizado (CuI) que favoreció las reacciones.



Esquema 5. Síntesis del alofuranosil -triazol-teofilina



Esquema 6. Síntesis del glucosil -triazol-teofilina

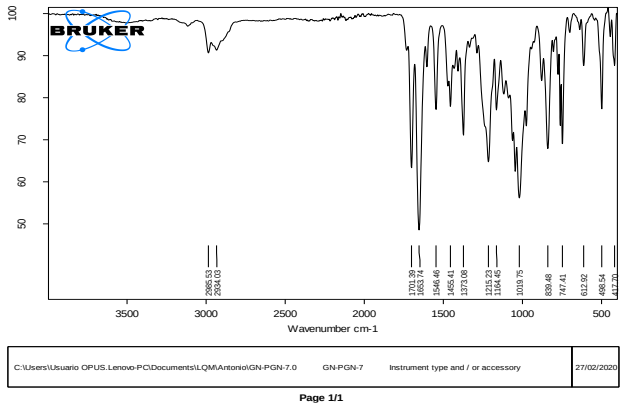


Figura 5. Espectro Infrarrojo de la molécula (7).

En este espectro infrarrojo correspondiente a la molécula 7 (Figura 5) se observan las siguientes vibraciones:

Tabla 1. Vibraciones características de la molécula 7.

Enlace característico	Vibración cm^{-1}
C-H	2934-2985
C=O	1701
N-H	1653
C-O	1019

Todas estas vibraciones representan enlaces característicos presentes en la molécula número (7), lo que permite su identificación. Con respecto a la molécula (8), las vibraciones son muy parecidas ya que se trata de un estereoisómero.

Conclusiones

Se presenta la metodología para la obtención de dos triazoles que son estereoisómeros entre sí. Estos triazoles se obtuvieron por una reacción de cicloadición [3+2] entre una azida y un alquino, potencializando su rendimiento debido al uso del catalizador CuI debido a que le dio selectividad a la reacción. En ambas moléculas se utilizó teofilina como materia prima para su formación, siendo el alquino que se unió con la azida, por lo que aumentan la probabilidad de tener actividad biológica, ya que esta por si sola cuenta con ella.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca ayudante SNI 18950, por los recursos aportados.

Referencias

Ferreira S., Sodero A., Cardoso M., Lima E., Kaiser C., Silva F. Ferreira V. (2010). Synthesis, Biological Activity, and Molecular Modeling Studies of 1H-1,2,3-Triazole Derivatives of Carbohydrates as r-Glucosidases Inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry, 53*(6), 2364-2375.

Jenne J. (1967). Theophylline as a Bronchodilator in COPD and Its Combination with Inhaled β-Adrenergic Drugs. *CHEST, 92*(1), 7S-14S.

Kohlmeier M. (2003). Carbohydrates. *Nutrient Metabolism,* 187-193.

Moratalla R. (2008). Neurobiología de las metilxantinas. *Trastornos Adictivos, 10*(3), 201-207.

Osswald H., Schnermann J. (2010). Methylxanthines and the Kidney. *Handbook of Experimental Pharmacology,* 391-412.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis e índices de reactividad de triazoles derivados de lactosa y las xantinas teofilina y teobromina

Mendoza Merlos Carlos[1], Navarrete López Alejandra Montserrat[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], 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:
06/marzo/2020

Aceptado:
23/octubre/2020

Palabras clave:
Triazol,
DFT,
reactividad

Keywords:
Triazole,
DFT,
reactivity

RESUMEN

Mediante un sistema de reacción de cicloadición (3+2) regioselectiva, ha sido posible unir mediante una estructura principal de triazol a los grupos tipo carbohidrato –lactosa– y a los grupos derivados de la familia xantina – teobromina y teofilina– para obtener la síntesis del producto correspondiente. Se espera que este tipo de moléculas presenten actividad como inhibidores de la corrosión. Para su estudio y caracterización hemos usado los índices de reactividad globales basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) que han llegado a ser una poderosa herramienta para el estudio de la reactividad de compuestos orgánicos. Se muestran los siguientes parámetros como E_{HOMO}, E_{LUMO}, GAP, la dureza y el momento dipolar como indicadores del comportamiento inhibidor de la corrosión de las moléculas sintetizadas.

ABSTRACT

Through a regioselective cycloaddition (3+2) reaction system, it has been possible to link the carbohydrate-lactose- like groups and the groups derived from the xanthine-theobromine and theophylline-family through a triazole structure corresponding product. It is expected that this type of molecules present activity as corrosion inhibitors. For its study and characterization, we have used the global reactivity indices based on the Theory of Density Functionalists (TFD) that have become a powerful tool for the study of the reactivity of organic compounds. The following parameters are shown as E_{HOMO}, E_{LUMO}, GAP, hardness and dipole moment as indicators of the corrosion inhibitory behavior of synthesized molecules.

Introducción

Previamente demostramos que 1,2,3-triazoles derivados de la xantina teofilina (Negron et al., 2019) han demostrado ser eficientes inhibidores orgánicos de la corrosión ácida de aceros al carbón (Espinoza-Vazquez et al., 2019). Recientemente pusimos en evidencia, que la lactosa funciona como inhibidor de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en una solución ácida. Lo anterior nos motivó a sintetizar 1,2,3-triazoles derivados de lactosa acoplada con las xantinas teofilina y teobromina. Los 1,2,3-triazoles antes mencionados se prepararon mediante reacciones de ciclo adición azida-alquino catalizadas con hidrotalcitas Cu/Al calcinadas.

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 octaacetillactosa 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 cromatografíca (silica gel, hexano: acetato de etilo, 1:1) obteniéndose 1.6g de lactosa octaacetilada como un sólido blanco p.f = 189-191°C en un (81%) de rendimiento, los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Potewar et al 2013).

Síntesis de *β azida lactosa 3*

Una suspensión de la lactosa octaacetilada, (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 (silica 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 teofiliina (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 entonces 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 (silica 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, et al 2000).

Síntesis de la teobromina propargilada 5

En un matraz de fondo redondo con su respectivo agitador magnético se disuelve la teobromina comercial (0.500g, 2.76 mmol) en 3 ml de acetonitrilo (CH_3CN) se lleva a agitación constante durante 10 minutos, en seguida se añaden (0.266 g, 6.657 mmol) de NaH, finalmente y de manera lenta se agrega el bromuro de propargilo (0.495g, 3.329mmol). La mezcla reacción se deja durante 1 hora a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC. Al finalizar el tiempo de reacción, fue extraída en un embudo de separación de 50 ml con lavados de AcOEt y agua destilada x5, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (8:1) obteniendo el producto **4** como un sólido cristalino café claro con un punto de fusión de 70-72°C, y un 70.89% de rendimiento.

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 **3** (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 cromatografíca (silica 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.

Determinación de índices de reactividad

La estructura electrónica de las dos moléculas sintetizadas ha sido determinada usando el programa Gaussian09 (Frisch M. J. 2009). Todos los cálculos han sido llevados a cabo con el funcional hibrido B3LYP, y el conjunto de base 6-311++G, a través de optimizaciones totales y para asegurar que estamos estudiando la geometría de mínima energía, realizamos el cálculo de frecuencias.

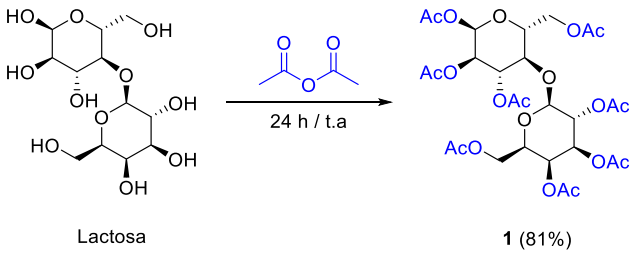
El efecto del solvente, en este caso agua, ha sido incluido a través del modelo SMD (*Solvation Model based on Density)* y para reproducir de una mejor manera el medio ácido, (HCl 1M) en que se llevó a cabo la parte experimental se ha considerado la protonación del nitrógeno.

Resultados y discusión

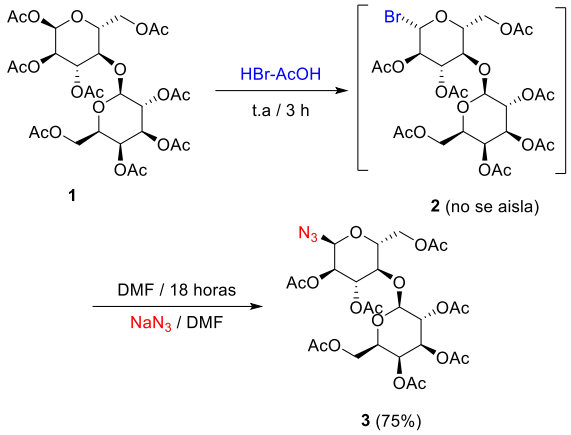
La lactosa comercialmente disponible fue tratada en condiciones ácidas con anhidrido acético durante 24 horas generando el compuesto octaacetilado **1** (Esquema 1).

El posterior tratamiento con HBr de la lactosa pentaacetilada **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 el azida sodio. Esquema **1**

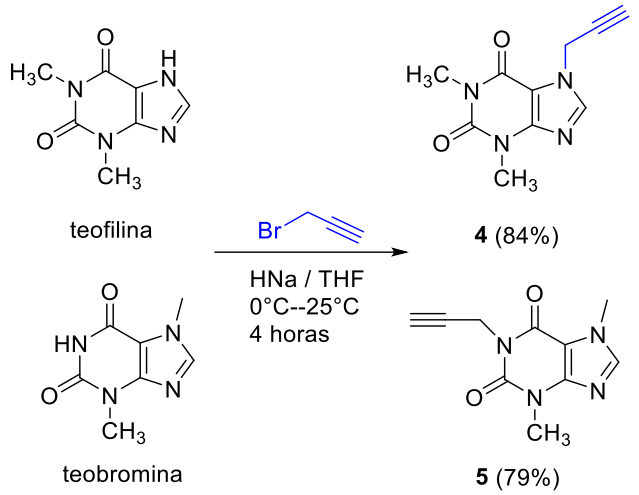


Esquema 1. Reacción de pentaacelitación de la lactosa en condiciones ácidas.



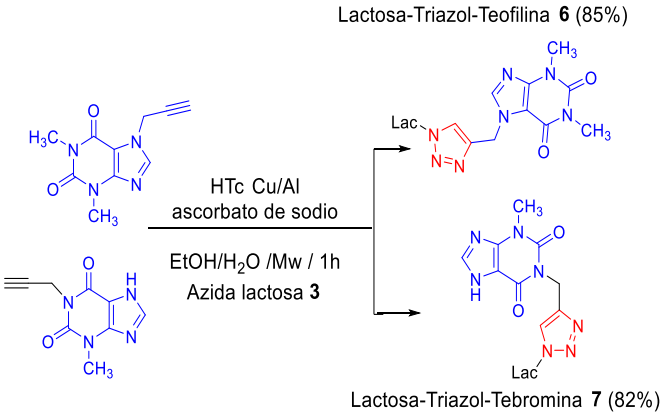
Esquema 2. Síntesis esteroselectiva de la β-lactosil-azida **3.**

Una vez obtenida la azida orgánica **3**, nos enfocamos en la obtención de los alquinos terminales **4 y 5,** derivados de la correspondientes Xantinas (teofilina y teobromina), 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 rindiendo los compuestos propargilados **4 y 5** en muy buenos rendimientos (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de las xantinas propargiladas **4 y 5.**

Con los alquinos terminales **4 y 5** y la correspondiente **β**-glucosil azida **3** 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 observando la formación del triazol deseado **6 y 7,** en muy buenos rendimientos y en tan solo 40 minutos de reacción (Esquema 4).



Esquema 4. síntesis de Lactosa-Triazol-Teofilina y Lactosa-Triazol -Teobromina a través de una reacción de ciclo adición.

La caracterización del triazol **7,** 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.

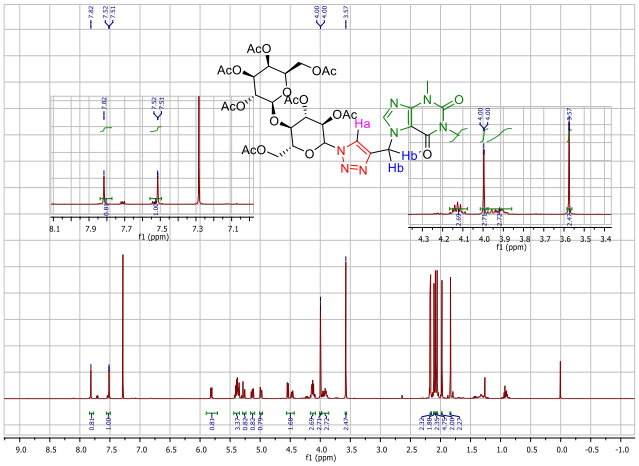


Figura 2. Caracterización ^{1}H-RMN de lactosa-triazol-teofilina **5**.

Por otra parte, mediante del análisis del espectro de IR de la Lactosa-Triazol-Teobromina se pudo apreciar las bandas correspondientes de los grupos que contiene la molécula como se muestra en la tabla 1 e Imagen **1**.

Tabla 1. Vibraciones características para lactosa-triazol-teobronina.

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

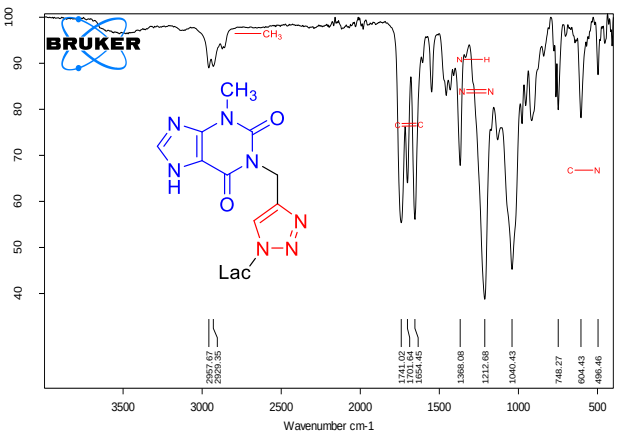


Figura 3. Espectroscopía IR de la lactosa-triazol-teo*bromina.*

Determinación de índices de reactividad

Las geometrías de los compuestos de estudio antes de la protonación y protonados son presentadas en la figura 4.

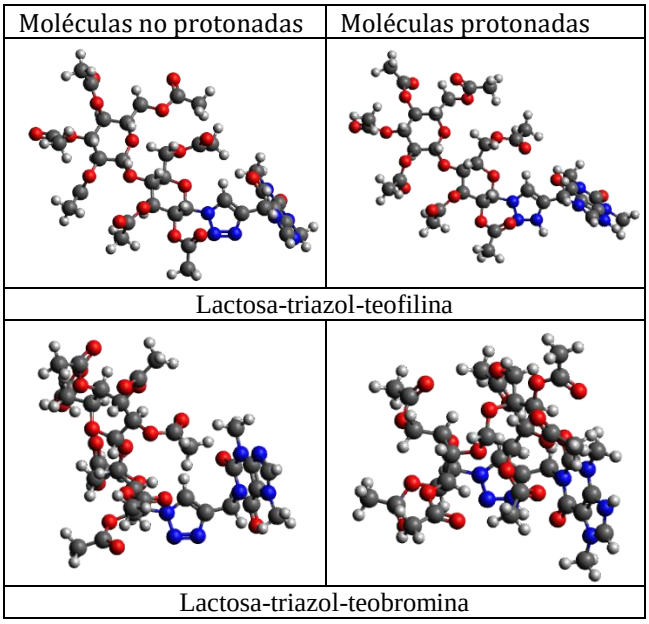


Figura 4. Geometrías optimizadas de las moléculas de estudio sin protonar y protonadas.

En particular observamos que la presencia de la teobromina y la protonación del nitrógeno llevan a un plegamiento mayor de la molécula. El efecto del solvente también es importante, incrementa el doblamiento de las moléculas y lo observamos en las conformaciones de la figura 2.

Con respecto a los parámetros de reactividad, la teoría de los orbitales frontera ha sido ampliamente utilizada para caracterizar las habilidades como inhibidores de la corrosión de varias moléculas orgánicas (Frisch, M. J. 2009).

La energía del orbital HOMO se relaciona con la disposición de una molécula de donar electrones hacia la superficie metálica y el orbital LUMO como la habilidad de aceptar densidad electrónica. En la tabla 1, observamos los valores de la energía de estos orbitales frontera.

Tabla 1. Valores para EHOMO y ELUMO (eV) para las moléculas sin protonar al vacío, protonadas y protonadas con solvente.

Molécula	Sin protonar	Protonada	Protonada con solvente
		E_{HOMO}	
1	-6.59	-10.30	-7.19
2	-6.38	-11.55	-7.19
		E_{LUMO}	
1	-1.66	-8.55	-2.50
2	-1.45	-7.92	-2.39

De la tabla 1, se observa que ambas moléculas muestran un comportamiento semejante a las que esta protonadas y con efecto del solvente, ambas son igualmente susceptibles a donar electrones hacia la superficie metálica. Mientras la molécula 2, podría recibir electrones más fácilmente que la **1**.

Bentiss, (Bentis et all 2003) establecieron que las moléculas con baja energía de GAP, (**Δ**E) son buenos inhibidores de la corrosión, al necesitar bajas energías de excitación para remover un electrón del orbital HOMO. La tabla 2 muestra los valores de la energía de GAP.

Tabla 2. Valores de **Δ**E (eV) para las moléculas sin protonar al vacío, protonadas y protonadas con solvente.

Molecule	Unprotonated	Protonated	Protonated in solvent
5	4.93	1.85	4.69
6	4.93	3.63	4.80

Ambas moléculas muestran una habilidad muy similar, sin embargo, la molécula 1 podría presentar mejores eficiencias como anticorrosivo. En cuanto al momento dipolar, ambas moléculas muestran valores muy grandes, 26.36 D para la 2 y de 59. 77 D para 1.

Conclusiones

Se reporta una metodología eco-amigable para la síntesis de dos nuevos triazoles derivados de xantina-carbohidrato compuestos con un gran potencial biológico, en tan solo 4 etapas y excelentes rendimientos de cicloadición empleando como catalizador heterogéneo HTC Cu/ Al, calcinada sintetizada en nuestro laboratorio. Por otra parte, los resultados encontrados a partir de parámetros de reactividad confirman las excelentes eficiencias reportadas experimentalmente de estas moléculas como inhibidoras de la corrosión.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca ayudante SNI 17215.

Referencias

Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Lagrenée M. (2003). Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations. *Corrosion science*, *45*(2), 371-380.

Espinoza-Vázquez A., Rodríguez-Gómez F. J., Martínez-Cruz I.K., Ángeles-Beltrán D., Negrón-Silva G.E., Palomar-Pardavé M., Lomas-Romero L., Pérez-Martínez D., Navarrete-López A. M. (2019). Adsorption and corrosion inhibition behavior of new theophylline-triazole based derivatives for steel in acidic medium. *Royal Society Open Science, 6*: 181738.

Espinoza Vázquez, A., Cervantes Robles, M. A., Negrón Silva G. E., Rodríguez Gómez, F. J., Palomar-Pardavé M., Lomas Romero L., Ángeles-Beltrán D., Pérez-Martínez D. (2019). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci., 14* 9206–9220.

Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. Barone V., Mennucci, B., Petersson G.A., Nakatsuji H. Caricato M, Li. X., H.ratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JrJ, A., Peralta, J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J, Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts, R., Stratmann R.E., Yazyev, O., Austin A.J., Cammi, R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth G.A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski, J., Fox D.J. (2009). *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT).

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. Carbohydrate research, 379: 60-67.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Actividad catalítica de CuI, en una reacción "Click" entre azida alofuranosa y derivados del 2-mercaptobenzoimidazol

Ruiz González Ana Gabriela[1], Sánchez Eleuterio Alma[1*], 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@htmail.com

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
24/octubre/2020

Palabras clave:
mercaptobenzoimidazol,
cicloadición,
reacción click

Keywords:
mercaptobenzoimidazole
cicloadition,
click reaction

RESUMEN

En este trabajo se presentan dos productos heterociclos obtenidos de al 2-mercaptobenzoimidazol (que ha presentado interesantes propiedades biológicas como antimicrobianos, antivirales, anticancerígenos entre otras) y un derivado de carbohidrato, mediante un núcleo de triazol. La reacción se llevó a cabo mediante una reacción de cicloadición [3+2] llamada reacción "click" catalizada por Cu(I) las cuales son muy eficientes y de alto rendimiento. Para este propósito, se obtuvieron dos productos mono y di propargilado derivados del mercaptobenzoimidazol, que al igual que los triazoles mencionados anteriormente, podrían exhibir propiedades biológicas y /o inhibidoras de corrosión de aceros, ya que está demostrado que ambos tipos precursores han mostrado ser eficientes inhibidores de la corrosión en aceros API 5L X52 y API 5L X70.

ABSTRACT

This work we present two heterocycle products obtained from 2-mercaptobenzoimidazole, which presents interesting biological properties such as antimicrobial, antiviral, anticancer among others, and a carbohydrate derivative through a triazole core. The reaction was carried out by means of a cycloaddition reaction [3 + 2] called a "click" reaction catalyzed by Cu (I) which are very efficient and with high yield. For this purpose, two mono and dipropargylated products derived from mercaptobenzoimidazole were obtained, that like the triazoles mentioned above, they could exhibit biological properties and / or steel corrosion inhibition properties, since it is proven that both precursors types have been shown to be efficient corrosion inhibitors in API 5L X52 and API 5L X70 steels.

Introducción

Los triazoles son compuestos heterocíclicos orgánicos, que contienen una estructura de anillo de cinco miembros compuesto de tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono en posiciones no adyacentes, $C_2H_3N_3$. (H Zhou, C. y Wang, Y., 2012). En este heterociclo puede presentarse en dos diferentes tautómeros **1** y **2**, que estructuralmente se diferencian por la posición en la que se encuentra el átomo de hidrógeno, figura 1.

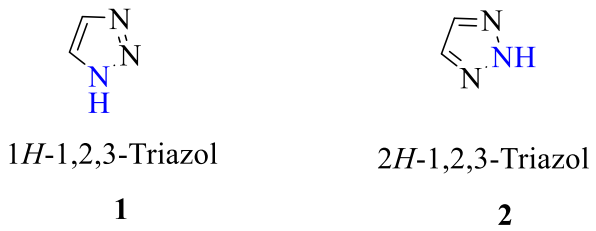


Figura 1. Tautómetos de 1,2,3 triazoL

La unidad triazol es resistente a los procesos de degradación enzimática, hidrólisis y oxidación, por lo que el anillo de triazol puede ser una buena alternativa para reemplazar otros conectores más lábiles en las moléculas biológicamente activas. De hecho, se ha demostrado, que el 1,2,3-triazol y sus derivados sirven como intermedios sintéticos para la preparación de muchos medicamentos que exhiben una amplia gama de actividades biológicas. Por otra parte, desde el punto de vista químico, los triazoles poseen intrínsecamente un fuerte momento dipolar, alta capacidad para formar puentes de hidrógeno y una gran estabilidad química**,** figura 2.

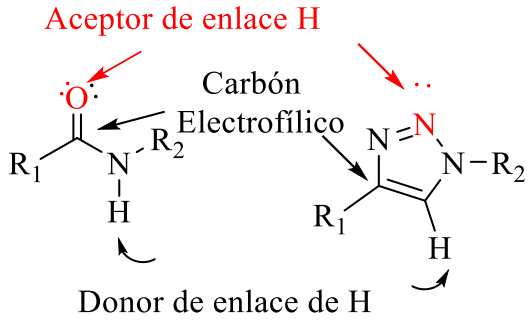


Figura 2. Momento dipolar de triazol

Estas interesantes características químicas hacen de esta estructura un excelente andamio molecular que se ha convertido en una pieza clave para la síntesis de nuevos compuestos activos, ya que sus propiedades pueden ser moduladas cambiando los sustituyentes en sus moléculas precursoras, por lo que se ha conseguido sintetizar un sinfín de compuestos que presentan actividad biológica.

Por otra parte, los compuestos que contienen benzimidazol han demostrado ser una buena fuente de compuestos de interés biológico, destacando su importancia en el desarrollo de nuevos agentes antimicrobianos. Esto puede deberse a su estructura, que es muy parecida a la de las purinas, además de su capacidad de formar enlaces de hidrógeno, enlaces π-π e interacciones hidrofóbicas, con diferentes dianas moleculares, figura 3.

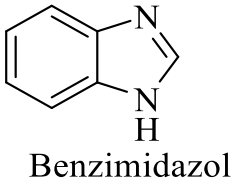


Figura 3. Estructura de benzimidazol

En este contexto, en este trabajo de investigación, se describe el diseño y la síntesis de dos nuevos triazoles, mediante con una reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC), entre la azida alofuranosa y dos alquinos terminares derivados del 2-mercapto-benzolimidazol.

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 FTIR/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.

Obtención de Azida alofuranosa

En un matraz de bola de 100 mL se colocó la materia prima 1,2: 5,6 –Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa **1** (0.500 g, 1.921 mmol) seguida de la adición de 15 ml de disolvente diclorometano seco (CH_2Cl_2), se dejó entonces en agitación durante 15 minutos y luego se llevó a baño de hielo durante 5 minutos más. Posteriormente se agregaron 0.31 ml de piridina seca (0.303 g 3.842 mmol), y se dejó en agitación constante por 5 minutos. Por último, se agregaron 0.65 ml de TfO_2 (1.084 g, 3.8242 mmol) y se dejó en agitación constante durante 15 minutos. La reacción se monitorea con TLC hasta el consumo de la materia prima. Una vez consumida la materia prima, el crudo de reacción se extrae inmediatamente empleando un embudo de separación de 50 ml con diclorometano (CH_2Cl_2) y agua destilada. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad y el residuo resultante se concentra a presión reducida a una temperatura de 20°C obteniendo así el triflato**.**

El triflato (como crudo de reacción), es colocado en un matraz de bola de 100 ml, junto con azida de sodio (NaN_3) (0.375 g, 5.763 mmol), luego entonces se añadieron 6ml de DMF recién destilada, posteriormente se añadieron 0.96 ml de TBAF (0.251 g, 0.960 mmol) La mezcla resultante fue llevada a reflujo constante durante una hora. Al finalizar el tiempo de reacción, el crudo de reacción fue extraído en un embudo de separación de 50 ml con lavados de acetato de etilo, y agua destilada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor para el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (10:1). Obteniendo así el producto **2** de apariencia líquida color transparente en un 45.61%. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 2967, 2106 (N_3), 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. **^{1}H NMR** (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 5.80 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.75 (dd, *J* = 4.8, 3.7 Hz, 1H), 4.27 – 4.10 (m, 2H), 4.02 (td, *J* = 8.9, 8.5, 5.5 Hz, 2H), 3.55 (dd, *J* = 9.1, 4.8 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.37 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 113.27, 110.12, 103.92, 80.56, 78.04, 77.24, 75.73, 66.75, 62.58, 26.51, 26.44, 26.29, 25.06.

Obtención de 2-Mercaptobenzoimidazol propargilado

En un matraz de fondo redondo con su respectivo agitador magnético se disuelven el 2-mercaptobenzoimidazol **3** (0.500g, 3.329 mmol) en 3 ml de acetonitrilo (CH_3CN) y se agita de manera constante durante 10 minutos. Posteriormente se añaden (0.266 g, 6.657 mmol) de NaH y finalmente se adiciona de manera lenta bromuro de propargilo (0.495g, 3.329mmol). La mezcla de reacción se deja durante 1 hora a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC. Al finalizar el tiempo de reacción, fue extraída en un embudo de separación de 50 ml con lavados de AcOEt y agua destilada x5, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (8:1) obteniendo el producto **5** como un sólido cristalino café claro con un punto de fusión de (70-72) °C, y un 60.89% de rendimiento. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados (Rezki, N., 2017). **FTIR** (ATR cm^{-1}) : 3269 (≡CH), 3062, 2966, 2925 (C-H), 2123(C≡C), 1613 (C=N. **^{1}H NMR** (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.26 – 7.21 (m, 4H), 4.03 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 2.32 (s, 1H).

Por otro lado, se empleó un sistema hexano acetato (6:1) para la obtención de **4** como un sólido cristalino en un 31.11% de rendimiento y con un punto de fusión de 165-169 °C. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados (Yaroshenko et al 2008). **FTIR** (ATR cm^{-1}): 3281(C≡C), 2957, 2802, 1615 (C=N), 1504, 1401(CH_2), 1349, 1266, 1224, 1011, 975, 823, 739, 654, 635, 465, 432. **^{1}H NMR** (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.73 – 7.69 (m, 1H), 7.44 – 7.40 (m, 1H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 4.92 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 4.12 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.37 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 2.26 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H).

Obtención de glicoconjugados

Triazol monopropargilado

En un tubo de microondas, se colocaron (0.100 g, 0.350 mmol) de la azida alofuranosa **2** (0.072 g, 0.385 mmol) de 2-mercaptobenzotiazol monopropargilado **4** (0.0015 g, 0.077 mmol) del catalizador CuI, y (0.00016 g, 0.0077 mmol) de ascorbato de sodio como agente reductor, y por último se agregaron 0.742 ml de DIPEA (0.0004 g, 0.0031 mmol), para favorecer la reacción de cicloadición y reducir al mínimo la formación de subproductos. Como disolvente se utilizaron 0.6 ml de una solución de etanol-agua 3:1 y se insertó una barra de agitación magnética. La reacción se dejó por una hora en el reactor de microondas a 100°C, e inmediatamente después de que el tiempo de reacción terminó, se le realizó una placa de cromatografía en placa fina comparando los productos predecesores con el nuevo producto, y al no aparecer en la placa cromatográfica la materia prima del triazol se procedió a su extracción en un embudo de separación de 50 ml, se realizaron lavados con AcOEt y agua destilada x5. La fase orgánica pasó por un embudo con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Después la fase orgánica fue llevada al rotavapor para la eliminación del disolvente. La purificación del producto **6** se realizó en una columna de separación cromatográfica con gel de sílice, iniciando en un sistema 5:1, hexano-acetato. El producto se obtuvo en un sistema de 2:1 acetato-hexano. La reacción tuvo un rendimiento del 35%. Su aspecto fue sólido color blanco. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 3054 (=CH), 2987, 1438 (C=C), 1375, 1264(C-O), 1217, 1165, 1064, 1046, 1024, 840, 730 (C-H). ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.76 (s, 1H), 7.25 (dd, *J* = 6.0, 3.1 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.19 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.02 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.45 (s, 2H), 4.34 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.98 – 3.90 (m, 2H), 3.12 (dt, *J* = 9.4, 5.3 Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.17 (s, 3H).

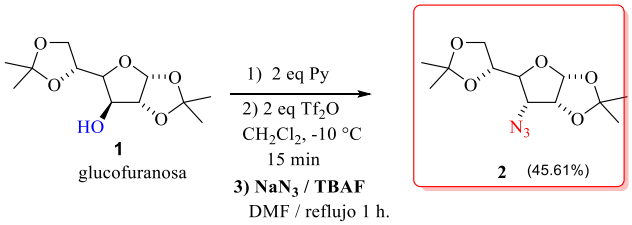
Triazol dipropargilado

En un tubo de microondas, se colocaron (0.01 g, 0.044 mmol) de la materia prima 2-mercaptobenzoimidazol dipropargilado **5**. En este caso al contar con dos grupos

alquino, la azida alofuranosa **2** es la que debe estar en exceso, por eso se decidió poner 2.5 equivalentes, (0.0315 g, 0.1104 mmol) para que fuera posible la formación de los dos anillos de triazol. Posteriormente se colocaron (0.0017 g, 0.0088 mmol) del catalizador CuI, (0.00087 g, 0.0044 mmol) de ascorbato de sodio y 0.742 ml de DIPEA (0.0022 g, 0.0176 mmol). Como disolvente se utilizó una solución de etanol-agua 3:1, se añadieron 0.6 ml y se insertó una barra de agitación magnética. La reacción se dejó por una hora en el reactor de microondas, de la misma forma que el triazol monopropargilado se procedió a su extracción en un embudo de separación, con AcOEt y agua destilada x5. La fase orgánica fue llevada al rotavapor para la eliminación del disolvente. Por último, el producto **7** fue purificado en una columna de separación cromatográfica con gel de sílice, iniciando en un sistema 5:1, hexano-acetato, obteniendo **7** en un 42% de rendimiento. Su aspecto es un sólido. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 2926 (-CH3), 1716 (C=C), 1671, 1613, 1445, 1372 (N=N), 1211, 1163, 1017 (C-N), 837, 737, 510.**^{1}H NMR** (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.89 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H) 7.49 – 7.44 (m, 1H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 5.92 (d, *J* = x Hz, 1H) 5.39 (s, 2H), 5.08 (ddd, *J* = 14.5, 9.7, 4.7 Hz, 2H), 4.78 (ddd, *J* = 7.2, 4.7, 3.6 Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 4.29 (ddd, *J* = 9.6, 7.8, 5.6 Hz, 2H), 4.22 – 4.12 (m, 2H), 4.00 – 3.95 (m, 1H), 3.88 (dd, *J* = 8.8, 6.5 Hz, 1H), 3.60 (dd, *J* = 8.9, 5.3 Hz, 1H), 3.45 (dd, *J* = 8.8, 5.6 Hz, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.27(s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.90(s, 3H).

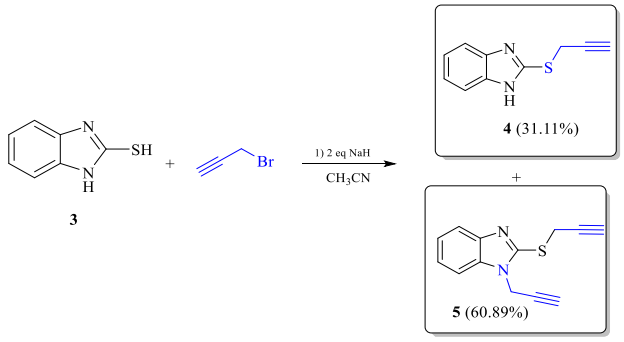
Resultados y discusión

La síntesis de los glicoconjugados **6, 7** comenzó con una serie de reacciones estándares. En este sentido inicialmente se llevó a cabo una reacción triflación en presencia de anhidrido triflico y piridina. La posterior azidación del crudo de reacción en presencia de azida de sodio y TBAF, rindió la a-azida orgánica **2** en muy buenos rendimientos. Esquema 1



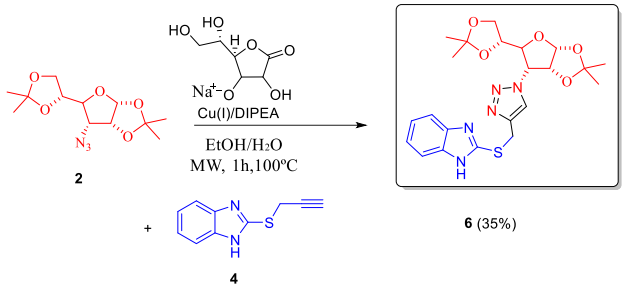
Esquema 1: Síntesis del azida orgánica a través de una serie de reacciones secuenciales S_N2

De forma paralela, la síntesis de los derivados propargilados **4** y **5**, se consiguieron mediante la adición de bromuro de propargilo a la materia prima 2-mercaptobenzoimidazo **3** en condiciones básicas utilizando acetonitrilo como disolvente. De esta forma lamono y di -propargilación se realizó en una sola etapa. Esquema 2.



Esquema 2: Síntesis de los derivados mono y dipropargilados **4** y **5**

Una vez que se tienen listos los precursores claves **2**, **4** y **5**, el siguiente paso fue la síntesis del triazol monopropargilado **6** empleando como paso clave una reaccion tipo "click" o también conocida como reacción de cicloadición [**CuAAC**]. Esta reacción fue asistida por calentamiento con microondas en presencia de catalizador de cobre Cu(I) y ascorbato de sodio como agente reductor a 100°C por una hora. Con estas condiciones de reacción fue posible obtener el nuevo policiclo **6** en un 35% de rendimiento.



Esquema 3: Síntesis de glicoconjugado **6.**

El análisis espectroscópico por ^{1}H RMN demostró la presencia del nuevo anillo de triazol **6**, donde las principales señales claves son, el protón anomérico H_1 en 6.26 ppm con una integración para 1H y la señal más importante, la señal simple del protón del anillo del triazol H_8 en 7.76 y que integra para 1H, ver figura 4.

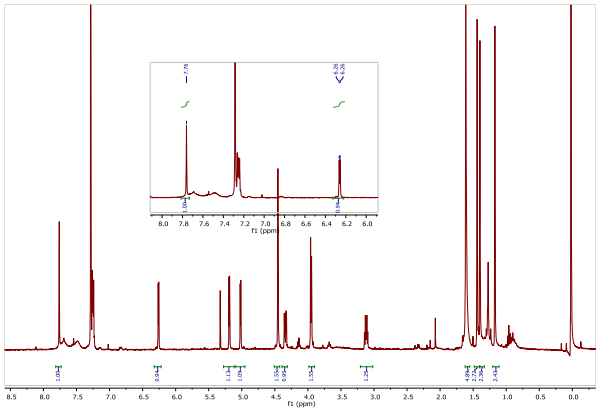


Figura 4. RMN **^{1}H** para alofuranosa-triazol-2-mercaptobenzoimidazol **6.**

Reacción clic entre azida alofuranosa y 2-mercaptobenzoimidazol dipropargilado

Finalmente, bajo el mismo esquema de reacción se realizó la síntesis del ditriazol asimetrico **7**. El análisis espectroscópico para el ditriazol **7** demostró que el desplazamiento de los protones **H_8** y **H_{16}** correspondientes a los dos nuevos anillos del triazol tienen un desplazamiento en 7.90 y 7. 66 ppm y cada señal integra para un protón. Otro dato importante son las 8 señales simples correspondientes a los isopropilidenos de los carbohidratos y que tienen un desplazamiento entre 1-1.5 ppm. La reacción tuvo un rendimiento del 42% y el producto se obtuvo como un sólido de color blanco, ver figura 5.

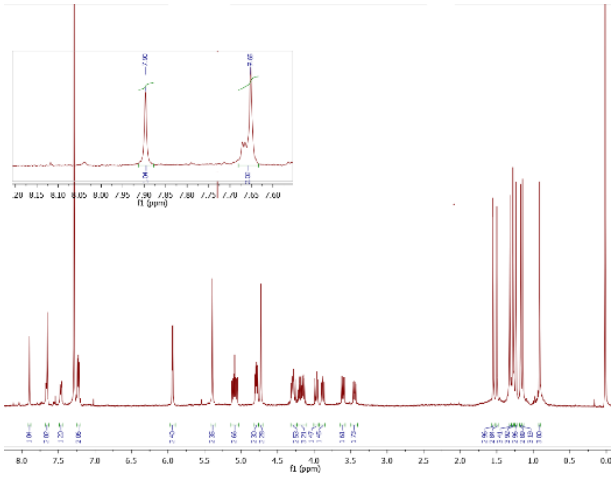


Figura 5. RMN **^{1}H** para alofuranosa-triazol-2-mercaptobenzoimidazol dipropargilado **7**.

Conclusiones

Se sintetizó la azida alofuranosa a partir de 1,2: 5,6 –Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa

Se sintetizaron el 2-mercaptobenzoimidazol monopropargilado y dipropargilado con rendimientos aceptables.

Se sintetizó el triazol derivado de 2-mercaptobenzoimidazol monopropargilado y 1,2: 5,6 –Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa mediante una reacción de cicloadición.

El catalizador de cobre CuI favorece la reacción de cicloadición en ambos triazoles, utilizando un reactor de microondas.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca de licenciatura 29806, por los recursos aportados.

Referencias

Zhou H.C., Wang Y. (2012). Recent researches in triazole compounds as medicinal drugs. *Current medicinal chemistry*, *19*(2), 239-280.

Rezki N. (2017). Green microwave synthesis and antimicrobial evaluation of novel triazoles. *Organic Preparations and Procedures International*, *49*(6), 525-541.

Yaroshenko T.I., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., Elokhina V. N., Amosova S.V. (2008). Interaction of benzimidazole-2-thione with propargyl bromide and 1, 3-dibromopropyne. *Chemistry of heterocyclic compounds*, *44*(9), 1129.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Reacción CuAAC entre azida alofuranosa y derivados propargilados del 2-mercaptobenzoimidazol

Gris Fox Astrid Estefani[1], Ramírez Domínguez Elsie[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

* Autor para correspondencia: erddominguez@gmail.com

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
24/octubre/2020

Palabras clave:
Triazoles-azida alofuranosa, propargilados - benzimidazol, catalizador CuI

Keywords:
Triazoles allofuranose azide, propargylated benzimidazole, CuI catalyst

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de dos 1,2,3-triazoles 1,4-disustuidos obtenidos mediante una reacción de cicloadición catalizada por cobre (I) (CuACC), entre la azida de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa y uno de los alquinos terminales del 2-mercaptobenzoimidazol (monopropargilado o dipropargilado). Las reacciones se realizaron en condiciones clásicas asistidas por microondas, se purificaron por extracciones y cromatografías en columna y se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^{1}H Los precursores 2-mercaptobenzimidazoles y carbohidratos han demostrado numerosos ejemplos de glicoconjugados de triazolio que poseen una variedad de efectos biológicos tales como propiedades antimicrobianas, antitumorales o antiinflamatorias y efectos inhibidores de la corrosión en aceros API 5L X52 y API 5L X70. Los carbohidratos están involucrados en el proceso de adhesión celular y otras interacciones que son cruciales para el desarrollo de infecciones bacterianas y virales. Los mercaptobenzimidazoles han exhibido propiedades biológicas y /o inhibidoras de corrosión de aceros.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of two 1,2,3-triazoles 1.4-disused obtained by a copper catalyzed cycle-ad reaction (I) (CuACC), between the azide of 1 2:5,6-Di-O-isopropiliden-A-D-glucofuranose and one of the terminal alchemies of the monopropargilated or dipropargilated 2-mercaptobenzoimidazole. The reactions were performed under classic microwave-assisted conditions, purified by column extractions and chromatography, and characterized by infrared spectroscopy, and ^{1}H nuclear magnetic resonance imaging. 2-mercaptobenzimidazole precursors and carbohydrates have demonstrated numerous examples of triazolium glycoconjugates that possess a variety of biological effects such as antimicrobial, antitumor or anti-inflammatory properties and corrosion inhibitory effects in API 5L X52 and API 5L X70 steels. Carbohydrates are involved in the process of cellular adhesion and other interactions that are crucial for the development of bacterial and viral infections and mercaptobenzimidazole has exhibited biological properties and/or corrosion inhibitors of steels.

Introducción

El concepto de química "click" fue introducido para definir metodologías de síntesis que proporcionan mayor variedad en la obtención de estructuras complejas vía enlaces carbono–heteroátomo a partir de moléculas pequeñas (Kolb, 2001). La química "click" produce reacciones de alto rendimiento, eficientes, selectivas y regioespecíficas que requieren de condiciones de reacción sencillas y de métodos de purificación accesibles, dando lugar a un amplio rango de aplicaciones en la síntesis orgánica, ciencias de los materiales y ciencias biomédicas. Entre la gran cantidad de reacciones que cumplen con este tipo de características, encontramos el método de cicloadición 1,3- dipolar entre azidas y alquinos. Esta reacción es la más importante para la síntesis de 1, 2, 3- triazoles, descrita por primera vez en 1960 por Huisgen.

En un principio, esta reacción se realizó con azidas orgánicas y acetilenos en condiciones poco prácticas, como largos tiempos de reacción, altas temperaturas y reflujo en disolventes; dando resultado una mezcla de 1,4 y 1,5 regioisómeros de 1, 2, 3-triazoles (Wang, 2005). Posteriormente se dio a conocer una variante de la cicloadición, la cual indica que en presencia de sales de cobre la reacción se produce en condiciones de química "click" obteniendo una reacción altamente selectiva con altos rendimientos. La catálisis por cobre permitió el desarrollo y aplicación de complejos en distintas áreas de la química.

Los triazoles son heterociclos aromáticos insaturados de cinco átomos, de los cuales tres son de nitrógeno y el esto carbonos, $C_2H_3N_3$. Estos átomos de nitrógeno se pueden acomodar consecutivamente o no, lo que se conoce como 1, 2, 3-triazoles o 1, 2, 4-triazoles. Las propiedades entre los isómeros 1, 2, 3-triazol y 1, 2, 4-triazol son muy distintas y dependen del tipo de mecanismo de reacción, ya que N2 sustituido tiene propiedades distintas al N1 o al N3, a pesar de su similitud estructural. En la investigación farmacéutica se tiene particular interés en la síntesis de 1, 2, 3-triazoles N2 sustituido.

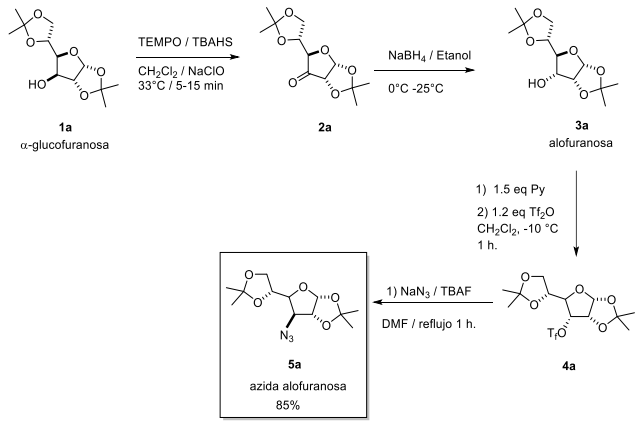
Se ha demostrado que sistemas heterocíclicos derivados de carbohidratos y benzimidazoles cuentan con una amplia gama de actividad biológica, como la antibacteriana (Gill, 2008) (Reck, 2005), antiviral (Tonelli, 2010), antimicrobiano (El-masry, 2000) y anticancerígeno (Nofal, 2011).

En el 2004, el equipo del laboratorio de Química de Materiales del Área de Química, de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco de investigación, demostraron que el 2-Mercaptobenzoimidazol inhibía la corrosión ácida del acero API 5L X52 (Morales, 2004), años después en el 2013 en nuestro grupo de investigación, se sintetizó el primer 1,2,3-triazol-1,4-disutituídos, al cual se le determinó su actividad inhibidora de la corrosión ácida del acero API 5L X52 (González, 2013) y recientemente demostramos que los carbohidratos glucosa, galactosa y lactosa, inhiben la corrosión ácida del acero API 5L X70 (Espinoza, 2019).

En este trabajo de investigación, se describe la síntesis de dos nuevos triazoles, mediante con una reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC).

Metodología

Síntesis de 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-*D*-alofuranosa 5a



Esquema 1. Síntesis de azida alofuranosa.

Procedimiento 5a

Obtención de la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa 3a

En un matraz bola de 100 ml provisto de una barra magnética, se adicionó **1a** *1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-*glucofuranosa 1g (3.84 mmol), 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) 90 mg (0.58 mmol) y sulfato de hidrógeno tetrabutilamonio (TBAHS) 260.7 mg (0.77 mmol); posteriormente se agregaron a la reacción 5.32 ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y 5.32 ml (0.77 mmol) clorito de sodio (Na_2ClO). El matraz se coloca en un baño de aceite a una temperatura de 35°C, durante 15 minutos monitoreándose por TLC, obteniendo el producto **2ª**, la mezcla se lleva a 0°C y se agrega borohidruro de sodio ($NaBH_4$) 290.7 mg (7.68 mmol) y retirar del baño de hielo, la reacción se deja en agitación por 30 minutos y fue monitoreada por TLC, se neutralizó adicionando 2 mL de agua, la extracción se llevó a cabo con (2 X 10 mL) CH_2Cl_2, el disolvente se eliminó al vacío, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando hexano / acetato de etilo 2:1, obteniendo 630 mg de alofuranosa **3a**. Los datos espectroscópicos correspondieron a los

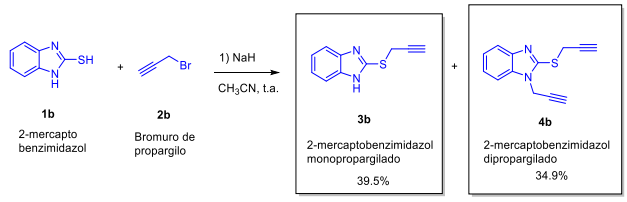
reportados. Obteniendo un sólido blanco con rendimiento del 80% y punto de fusión de 73-76 °C.

***Obtención de la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-D-alofuranosa* 5a**

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se preparó una solución de 630 mg (2.42 mmol) de alofuranosa **3a** en 8 mL de diclorometano seco y se llevó a una temperatura de -10 ºC, después se agregaron 0.3 mL (3.63 mmol) de piridina y posteriormente 0.5 mL (2.90 mmol) de anhídrido trifluorometano sulfonato, la reacción se dejó a esta temperatura por 1 hora, se filtró y se evaporó a presión reducida. Enseguida el producto **4a** se disolvió en 3.5 mL de DMF seca y se agregaron 1.2 mL (1.21 mmol) de flururo de tetrabutilamonio y 449.5 mg (7.26 mmol) de azida de sodio, la reacción se llevó a reflujo por 1 hora y posteriormente se extrajo con una mezcla agua / acetato de etilo (1:1), el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando hexano/acetato de etilo 9:1, obteniendo 460 mg de la azida **5a**. Liquido incoloro de rendimiento del 85%

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.32 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 3.98 (dd, *J* = 8.7, 4.5 Hz, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.13 (dd, *J* = 8.7, 6.0 Hz, 1H), 4.23 (m, 1H), 4.62 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H).

Síntesis de 2-(prop-2-in-1-iltio)-1H-benzo[d]imidazol 3b/ 1-(prop-2-n-1-il)-2-(prop-2-in-1-iltio)-1H-benzo[d]imidazol 4b



Esquema 2. Síntesis de alquinos terminales 2-mercaptobenzoimidazol monopropargilado y dipropargilado.

Procedimiento 3b/4b

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se preparó una solución de 2-mercaptobenzimidazol **1b** 800 mg (5.33 mmol) en 10.5 mL de acetonitrilo (CH_3CN), se llevó a 0°C y se agregó hidruro de sodio (NaH) 426 mg (17.75 mmol), después se adiciono 0.7 mL (7.9 mmol) de bromuro de propargilo **2b**, la reacción se mantuvo a temperatura ambiente y en agitación constante por 1 hora. La mezcla de reacción se neutralizó con 5 mL de agua y se extrajo con acetato de etilo (3 X 20 mL), y se evaporo a presión reducida, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando hexano / acetato de etilo 8:1, obteniendo 370 mg del producto **3b** y 420 mg del producto 4**b**.

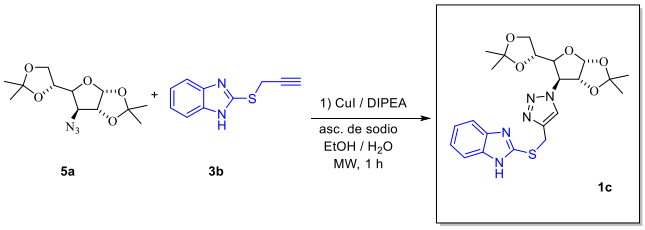
Siendo el producto **3b** un **s**ólido café claro con punto de fusión entre 162 - 165°C y rendimiento del 39.5%

Siendo el producto **4b** un sólido amarillo claro con punto de fusión entre 69 - 72°C y rendimiento del 34.9%

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.31 (t, 1H), 4.03(d, 2H), (s, 3H), 7.24 (m, 2H). **3b**

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.26 (t, 1H), 2.37 (t, 1H), 4.12(d, 2H), 4.92(d, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.47 (m, 1H), 7.41 (m, 1H). **4b**

Síntesis de triazol 1c (5a/3b)



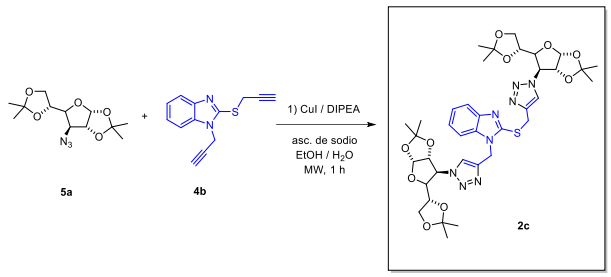
Esquema 3. Síntesis del triazol monopropargilado.

Procedimiento 1c

En un tubo de reacción provisto de una barra magnética, se colocaron los siguientes reactivos previamente pesados, se utilizó como materia prima **5a** (azida alofuranosa) 200 mg (0.7 mmol), 2-mercaptobenzimidazol monopropargilado **3b** 158.46 mg (0.84 mmol), yoduro de cobre (CuI) 13.36 mg (0.07 mmol) y ascorbato de sodio 14 mg (0.07 mmol); posteriormente se agregó a la reacción 1 ml de una mezcla etanol /agua (3:1) y 0.05 ml (0.28 mmol) de DIPEA. La mezcla de reacción fue irradiada (70 W) a 100°C por 1.10 h. entonces se adiciono 1 mL de solución de cloruro de amonio y se extrajo con acetato de etilo (3x 2 mL), se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por columna en un sistema 2:1 (hexano / EtOAc) para obtener un producto de apariencia solida de color blanco con un rendimiento 60% y punto de fusión 122 - 125°C.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) d: 1.11 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.40(s, 3H), 1.58(s, 3H), 3.09 (dt, 1H), 3.90 (m, 2H), 4.31 (dd, 1H), 4.48 (s, 2H), 4.99(d, 1H), 5.12(d, 1H), 6.21 (d, 1H), 7.22(m, 2H), 7.56 (s,1H), 7.74 (s, 1H).

Síntesis de triazol 2c (5a/4b)



Esquema 4. Síntesis del triazol dipropargilado.

Procedimiento 2c

En un tubo de reacción provisto de una barra magnética, se colocaron los siguientes reactivos previamente pesados, se utilizó como materia prima **5a** azida alofuranosa 200 mg (0.7 mmol), 2-mercaptobenzimidazol dipropargilado **4b** 190.5 mg (0.84 mmol), yoduro de cobre (CuI) 26.72 mg (0.014 mmol) y ascorbato de sodio 14 mg (0.07 mmol); posteriormente se agregó a la reacción 1 mL de una mezcla etanol /agua (3:1) y 0.05 mL (0.28 mmol) de DIPEA. La mezcla de reacción fue irradiada (70 W) a 100°C por 1.10 h, posteriormente se adiciono 1 mL solución de cloruro de amonio y se extrajo con acetato de etilo (3 X 2 mL), se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por columna en un sistema 2:1 (hexano / EtOAc) para obtener un compuesto de apariencia liquida de color amarillo claro con un rendimiento 56%.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.11 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.40(s, 3H), 1.58(s, 3H), 3.09 (dt, 1H), 3.90 (m, 2H), 4.31 (dd, 1H), 4.48 (s, 2H), 4.99(d, 1H), 5.12(d, 1H), 6.21 (d, 1H), 7.22(m, 2H), 7.56 (s,1H), 7.74 (s, 1H).

Resultados y discusión

La oxidación con TEMPO del producto comercial 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa **1a** seguida de una reducción estéreoselectiva con hidruro de sodio, permite generar la 2:5,6-di-O-isopropiliden-α-*D*-alofuranosa **3a**, la que posteriormente se transforma en el triflato correspondiente, para que posteriormente mediante una reacción de sustitución nucleofílica con azida de sodio se forma el 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-*D*-glucofuranosa **5a.** Los alquinos terminales monopropargil **3b** y dipropargil **4b** del 2-mercaptobenzoimidazol se obtienen mediante sustituciones nucleofílicas del bromuro de propargilo con 2-mercaptobenzoimidazol en medio básico (NaH). La reacción de ciclo adición catalizada por Cu(I) en el medio básico di isopropil etil amina (DIPEA) asistida por microondas entre los alquinos terminales **3b** y **4b** genera los sistemas mono- triazol **1c** y di triazol 2**c** correspondientes.

Reacción CuACC entre azida alofuranosa y 2-mercaptobenzoimidazol monopropargilado.

A través de la resonancia magnética nuclear de protones (RMN, ^{1}H) se observó la presencia del nuevo anillo de triazol **1c**, las principales señales que indican la formación del triazol es el desplazamiento del protón anomérico $\mathbf{H_1}$ en **6.21** ppm el integra para un hidrogeno (1H), y la señal más importante, es la señal simple del protón del anillo del triazol $\mathbf{H_8}$ en 7.74 ppm que integra para 1 hidrogeno (**1H)**, como se observa en la figura 1.

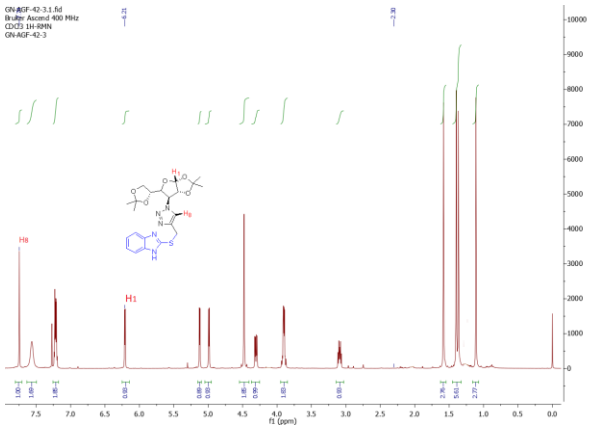


Figura 1. RMN ^{1}H de triazol monopropargilado **1c.**

Reacción CuACC entre azida alofuranosa y 2-mercaptobenzoimidazol dipropargilado

Gracias a la resonancia magnética nuclear de protón (RMN, ^{1}H) se observaron los hidrógenos pertenecientes a los dos anillos de triazol generados, dichos protones tienen un desplazamiento de 7.78 y 7.55 ppm y cada señal integra para 1H, ver figura 2.

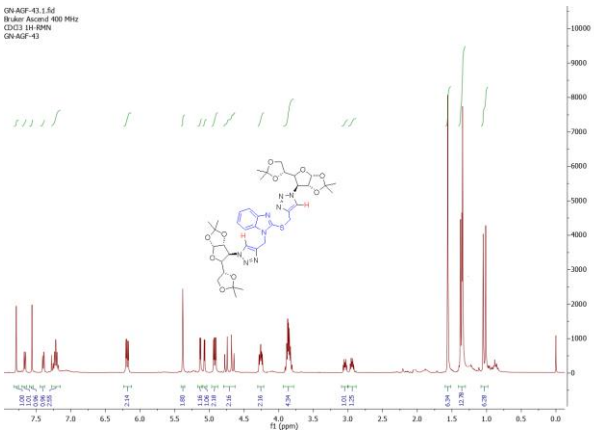


Figura 2. RMN ^{1}H de triazol dipropargilado **2c.**

Conclusiones

Se sintetizaron en buenos rendimientos y alta pureza los productos intermedios 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-*D*-alofuranosa y 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-*D*-glucofuranosa **5a**, a partir del producto comercial 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa **1a**, así como 2-(prop-2-in-1-iltio)-1H-benzo[d]imidazol **3b** y 1-(prop-2-n-1-il)-2-(prop-2-in-1-iltio)-1H-benzo [d] imidazol **4b**, a partir del producto comercial 2-mercaptobenzoimidazol y los productos finales **1c** y **2c**, mediante reacciones de cicloadición asistidas por microondas catalizadas por Cu(I), CuACC entre la azida **5a** con los alquinos terminales **3b** y **4b** , se logró obtener los triazoles 1c/ 2c los cuales son derivados de carbohidratos y del derivado heterocíclico benzimidazol, los cuales se ha demostrado presentan actividad biológica por lo que se someterán a pruebas biológicas y de corrosión.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca de licenciatura 29820, por los recursos aportados.

Referencias

El-masry A., Fahmy H., Ali Abdelwahed S. (2000). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Benzimidazole Derivatives, *Molecules,* 5, 1429-1438.

Espinoza Vázquez A., Cervantes Robles M., Negrón Silva G., Rodríguez Gómez F., Palomar Pardavé M., Lomas Romero L., Ángeles Beltrán D., Pérez Martínez D. (2019). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J., Electrochem. Sci*., 14 9206–9220.

Gill C., Jadhav G., Shaikh M., Kale R., Ghawalkar A., Nagargoje D., Shiradkar M. (2008). Clubbed [1,2,3] triazoles by fluorine benzimidazole: a novel approach to H37Rv inhibitors as a potential treatment for tuberculosis, Bioorg. Med. *Chem. Lett.* 18, 6244.

González Olvera R., Espinoza Vázquez A., Negrón-Silva G., Palomar-Pardavé M., Romero Romo M., Santillan R. (2013). Multicomponent Click Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Pyrimidine Nucleobases: Promising Acidic Corrosion Inhibitors for Steel, *Molecules,* 18,15064-15079.

Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB, Angew. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Chem. Int.,* 40.

Morales-Gil P., Negrón-Silva G., Romero-Romo M., Ángeles-Chávez C. and Palomar-Pardavé M. (2004). Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1M H_2SO_4 aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta,* 49, 4733-4741.

Nofal Z. M., Soliman E. A., Abd El-Karim S. S., El Zahar M. I., Srour A. M., Sethumadhavan S., Maher T. J. (2011). Novel benzimidazole derivatives as expected anticancer agents, *Acta Pol. Pharm.* 68, 519.

Reck F., Zhou F., Girardot M., Kern G., Eyermann C.J., Hales N.J., Ramsay R.R., Gravestock M.B. (2005). Identification of 4-substituted 1,2,3-triazoles as novel oxazolidinone antibacterial agents with reduced activity against monoamine oxidase A, *Med. Chem.,* 48, 499.

Tonelli M., Simone M., Tasso B., Novelli F., Boido V., Sparatore F., Paglietti G., Pricl S., Giliberti G., Blois S., Ibba C., Sanna G., Loddo R., La Colla P. (2010). Antiviral activity of benzimidazole derivatives. II. Antiviral activity of 2-phenylbenzimidazole derivatives, *Med. Chem.* 18, 2937.

Wang Q., Chittaboina S., Barnhill H.N. (2005). Highlights in Organic Chemistry Advances in 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Azides and Alkynes - A Prototype of "Click" *Chemistry, Lett Org. Chem,* 2, 293-301.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Obtención de un complejo organometálico derivado de glucofuranosa-triazol-2(piridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol

Carrasco Serrano Miguel Ángel[1], Sánchez Eleuterio Alma[1], Ramírez Domínguez Elsie[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], López Medina Ricardo[2], González Sebastián Lucero[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 Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]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:
06/marzo/2020

Aceptado:
03/octubre/2020

Palabras clave:
Complejo organometálico, triazol, cobre

Keywords:
Organometalic complex, triazole, copper

RESUMEN

Es conocido que muchos de los compuestos de cobre bioactivos muestran interesantes actividades biológicas, como: daño en la función mitocondrial de hongos, ser promisorios agentes anticancerígenos, y la alta toxicidad que muchos patógenos experimentan en presencia de este metal, mientras que sus efectos en el ser humano son mínimos. El presente trabajo describe la síntesis de un nuevo precursor bioactivo de Cu, "alofuranosa-triazol-pyridylbenzimidazol", compuesto sintético estructuralmente interesante con posible actividad biológica; y su respectivo complejo organometálico. El precursor bioactivo se sintetizo mediante una reacción de cicloadición [3+2] en presencia de CuI como catalizador, mientras que su correspondiente complejo se obtuvo bajo condiciones estándares de coordinación. Los nuevos compuestos fueron caracterizados por RMN de ^{1}H, y espectroscopias de Infrarrojo y Raman.

ABSTRACT

Its known that many of copper bioactive compounds show interesting biological activity, such as: damage to fungus mitochondrial function, promising anti-cancer agents, and the high toxicity that many pathogens experiment in presence of this metal, while their effects on humans are minimal. The following work describes the synthesis of a new bioactive Cu precursor, "allofuranose-triazole-pyridilbenzimidazole", a structurally interesting synthetic compound with possible biological activity; and its respective organometallic complex. The bioactive precursor was synthetized by a cycloaddition reaction [3 + 2] in presence of CuI as a catalyst, while its corresponding complex was obtained under standard conditions of coordination. This new compounds were characterized by ^{1}H NMR, and infrared and Raman spectroscopy.

Introducción

Los compuestos de coordinación han cobrado un Importante lugar no solo en la química inorgánica medicinal, sino también en la industria al ser empleados como pigmentos, destaca también su uso en análisis químicos, así como catalizadores en síntesis orgánica. Aunado a esto, en los últimos años se han realizado numerosos estudios que han explorado su actividad anticancerígena tal y como lo reportó y col (Saczewsky F., 2006) figura 1.

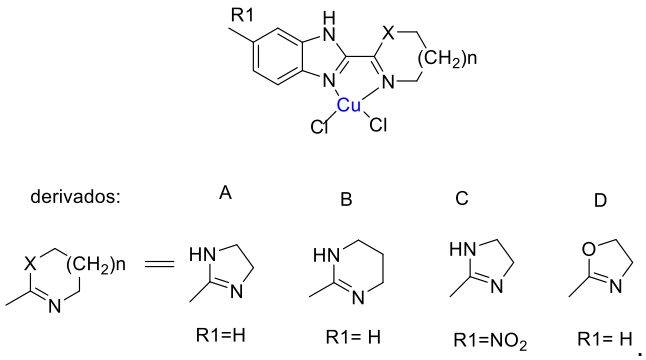


Figura 1. Compuesto de coordinación de cobre y derivados.

Es interesante resaltar que una característica estructural de estos derivados son la presencia de los benzimidazoles, los cuales son moléculas con una amplia gama de atributos, poseen una marcada propiedad antihelmíntica, además de ser buenos agentes antitumorales, antibacteriales, y antifúngicos (Spasov et al., 1999). El que la estructura del benzimidazol le permita tener derivados sustituidos en la posición 2 de su anillo, los cuales deben tener átomos de N, S, u O adyacentes al N imidazólico, hace que este tipo de compuestos presenten una variedad de modos en los que el metal pueda coordinarse, por lo que son muy usados como ligandos bidentados en la síntesis de complejos (Téllez et al., 2008).

Por otra parte, los carbohidratos son una fuente natural de energía por excelencia, otras características principales es la alta disponibilidad que presentan, y la capacidad que tienen de funcionalizarse con gran variedad de otros grupos. Dentro del campo de los compuestos de coordinación, estos presentan propiedades que mejoran al complejo, como aumentar su solubilidad en agua y reducir la posible toxicidad derivada del metal de transición al que estén ligados (Storr et al., 2006). Por estas cualidades mencionadas anteriormente también han sido objeto de investigación en tratamientos contra el cáncer, demostrando tener actividad citotóxica ante células cancerosas (Cucciolito et al., 2010).

Una forma útil para aprovechar las particularidades de ambos grupos, y usarlos como un único ligando, es la formación de un 1,2,3-triazol que los unifique, estructura presente en compuestos heterocíclicos que han denotado un amplio espectro de actividades farmacológicas, como: ser agentes antifúngicos, antivirales, antibacterianos, y antiinflamatorios (Lauria et al., 2014; Asif , 2016).

Finalmente es conocido que el cobre forma parte de diversos procesos biológicos dentro del organismo humano, razón por la cual es altamente usado como ion metálico en la formación de complejos (Sorenson J., 1989). En adición a esto, se ha demostrado que el cobre tiene la capacidad de amplificar la actividad antibacteriana, antifúngica, antiviral y antiinflamatoria que presentan por si mismos los ligandos a los que se encuentra unido en compuestos de coordinación (Brewer G., 2003).

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher-Johns y no estan corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se generaron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz respectivamente, empleando $CDCl_3$ como disolvente. Los espectros Raman se produjeron en el equipo correspondiente.

Síntesis del ligando glucofuranosa-triazol-piridinylbenzimidazol

1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose (3)

En un tubo sellado, dotado de un agitador magnetico, se colocó 1,2:5,6-Di.O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (1) (1g, 3.84 mmol) obtenido de manera comercial, TBAHS (0.260g, 0.768 mmol), y TEMPO (0.090g, 0.576 mmol), los cuales se disolvieron en 15mL de mezcla CH_2Cl_2/Sol. NaClO 13% (1:1 v/v) y se llevó a calentamiento a 33°C durante 20 minutos en agitacion constante. Una vez pasado este tiempo se confirmó el termino de la reaccion mediante TLC. Habiendo terminado de reaccionar (1), y convertirse en el intermediario (2), se retiró el tubo del calentamiento y se adicionó $NaBH_4$ (0.290g, 7.68 mmol) a 0°C. Posteriormente se dejó la reaccion en agitacion a temperatura ambiente (23°C) durante 40 minutos siguiendo su progreso por TLC. Pasado el tiempo, se extrajo el crudo de reacción con CH_2Cl_2 y fue secado con Na_2SO_4 anhidro y presion reducida. Depués, el crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 1:1) obteniendose un solido blanco (3).

3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose (5)

En un matraz balon de 100mL con agitador magnetico y atmósfera de N_2 se agregó allofuranosa (3) (0.5g, 1.92 mmol) y se disolvió con 5mL de CH_2Cl_2, paso seguido se llevó a un baño de hielo con sal (-10°C) en agitación, se adiciono piridina (0.228g, 2.88 mmol) y se dejó agitando por 5 minutos. Transcurridos los minutos se añadió lentamente Tf_2O (0.648g, 2.29 mmol) y se continuó agitando la reaccion durante 1 hora, tiempo durante el cual fue monitoreada por TLC.

Con el intemediario (4) formado, se quitó el matraz del baño de hielo y se filtro el crudo de reacción con un algodón hacio otro matraz. Después, mediante presion reducida, se evaporó el CH_2Cl_2, se colocó nuevamente una barra magnetica, y se adicionó NaN_3 (0.374g, 5.76 mmol), TBAF (0.251g, 0.96 mmol), y 4mL de DMF para disolverlos. Posteriormente se monto el matraz de reaccion en un equipo de reflujo simple y se dejó reflujando a 70°C durante 1 hora. Al termino de la reacción, determinado por TLC, se extrajo el crudo con AcOEt y se pasó por un filtro con Na_2SO_4 anhidro para eliminar las trazas de agua restantes. Finalmente se purifico el crudo mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1) y se obtuvo un aceite transparente (5).

1-propargyl-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (7)

En un tubo sellado con su respectivo agitador magnetico se agregó pyridinbenzimidazol (6) (1g, 5.12 mmol) y se disolvio con 6mL de DMF, luego a baja temperatura (0°C) se adicionó NaH al 70% (0.263g, 7.68 mmol), se dejo agitando por 5 minutos, y se añadio por goteo bromuro de propargil al 80% (0.99g, 6.66 mmol). La reacción se llevo a calentamiento a 80°C durante 1.3 horas con agitacion constante. Pasado el tiempo, y habiendo verificado el termino de la reacción con TLC, se detuvo la reaccion con agua, se extrajo el crudo con AcOEt y se dejó en condiciones anhidras filtrandolo a traves Na_2SO_4 anhidro. Al final se purifico mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 3:1), logrando la obtención de un sólido blanco cristalino (7).

1-(((1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (8)

En un tubo para microondas, dotado de un agitador magnetico, se colocó azida-glucofuranosa (5) (0.050g, 0.17 mmol), pyridinbenzimidazol propargilado (7) (0.049g, 0.21 mmol), ascorbato de sodio (0.003g, 0.017 mmol), CuI (0.006g, 0.035 mmol), y DIPEA (0.009g, 0.07 mmol), los cuales se disolvieron con 0.3mL de una solución EtOH/H_2O (1:1). La reacción se llevo a cabo en un reactor de microondas CEM Vojager a una temperatura de 100°C a 90 Watts de potencia y maxima agitación durante 1 hora.

El termino de la reacción se determino mediante TLC. El crudo se extrajo con AcOEt, se dejo en condiciones anhidras con Na_2SO_4 anhidro y se seco a presión reducida. Por último se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 1:1), obteniendose un solido blanco (8).

Síntesis del complejo organometálico

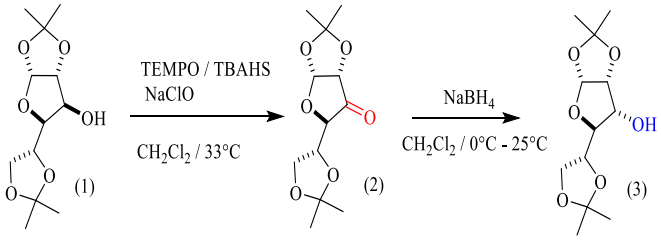
Dichloro[1-(((1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole-N,N']copper(II) (9)

En un tubo sellado dotado de su respectivo agitador magnético se agregó glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol (8) (0.025g, 0.048 mmol) y $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (0.01g, 0.06 mmol), posteriormente se disolvieron con 0.1mL de DMF y se dejó en agitación a temperatura ambiente (23°C) por 2 dias. Se dio seguimiento a la reacción mediante TLC hasta su término. El producto se decantó con Hex: AcOEt (2:1) y se lavó repetidamente con AcOEt hasta eliminar los residuos orgánicos. Se obtuvo un sólido verde opaco (9).

Resultados y discusión

Para lograr la obtención del complejo organometálico derivado de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol se partió de la síntesis del ligando, que, al ser un triazol, se centró en obtener una azida y un alquino terminal de las moléculas elegidas para su posterior unión en una reacción de cicloadición [3+2].

La síntesis de la azida-glucofuranosa comenzó con la inversión de la configuración del grupo -OH de la 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (1) mediante su oxidación con TEMPO y NaClO en condiciones acuosas y posterior reducción de la cetona con $NaBH_4$, obteniendo el producto 1,2:5,6-Di-O-isopro pylidene-α-D-allofuranose (3), sólido blanco con un P.F: 65-68°C en un 72% de rendimiento (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose.

Debido a la deficiencia de la espectroscopia infrarroja para la detección de estereoisómeros de una molécula se procedió al uso de RMN de ^1H para corroborar la obtención de 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose. Para esto, se comparó el espectro de la materia prima de partida (1) con su homólogo del estereoisómero esperado (3). La RMN de ^1H de 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (Figura 2) nos muestra la señal característica del protón del grupo -OH con un desplazamiento químico de 4.05 ppm, mientras que la misma señal en el espectro correspondiente a la 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose (Figura 3) se muestra con un desplazamiento químico de 3.72 ppm. Esta situación se debe a que hay un mayor apantallamiento electrónico sobre el grupo hidroxilo del carbohidrato cuando este se encuentra orientado adentrándose en el plano (allofuranosa), pudiendo ser los electrones de los átomos de oxígeno unidos a los carbonos C1 y C2 los principales causantes ya que al tener la misma orientación se encuentran más cerca del -OH. Lo anterior nos confirma que la materia prima se transformó en el producto deseado (3) exitosamente.

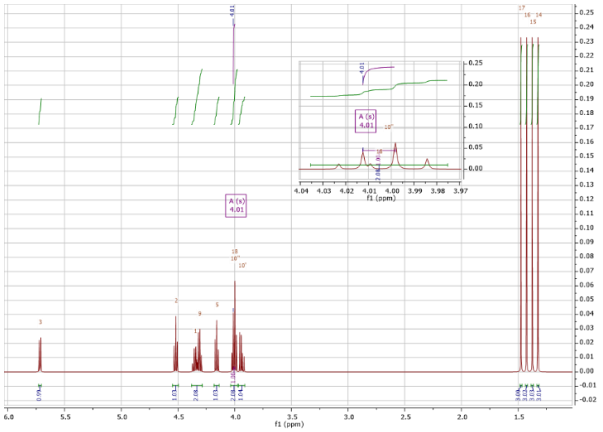


Figura 2. RMN de ^1H 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa.

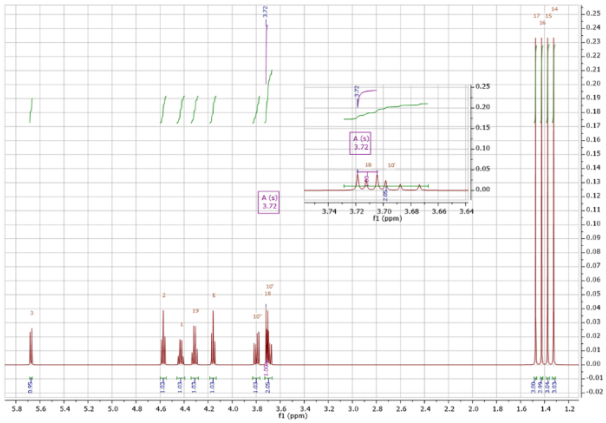
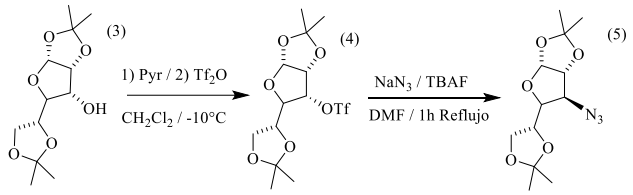


Figura 3. RMN de ^1H 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose.

Ya con la 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose (3) elaborada, se procedió con la síntesis de la azida-glucofuranosa, en la que primero se sustituyó el grupo -OH del carbohidrato por un -OTf, esto fue en un medio básico dotado por la Piridina y mediante la agregación de anhídrido trifluorometansulfónico (Tf_2O).

Habiendo generado el intermediario (4), que posee un mejor grupo saliente que su antecesor, este se hizo reaccionar con NaN_3 en una reacción de sustitución nucleofílica S_N2, producto de la cual se obtuvo 3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose (5), un líquido cristalino amarillento de consistencia aceitosa con en rendimientos del 83% (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de 3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa.

Tanto la alofuranosa como la azida-glucofuranosa se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR) con el fin de comparar ambos espectros y determinar la obtención de la azida.

El espectro IR de la 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-alofuranosa (Figura 4) nos muestra una señal en 3469 cm^{-1}, que al ser muy cercana a 3500 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace O-H del grupo hidroxilo del carbohidrato, además se puede apreciar una señal en 2991 cm^{-1} perteneciente a los enlaces C-H de los grupos metilo que conforman la molécula.

Por su parte, en el espectro IR de la 3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (Figura 5) se mantiene la señal correspondiente a la vibración del enlace C-H de los metilos, situación que indica que la molécula mantiene su estructura, pero la señal de la vibración del enlace O-H del grupo hidroxilo se pierde, y en su lugar aparece una señal fuerte en 2103 cm^{-1} que es característica de la vibración del enlace N=N=N de una azida. Esto ultimo nos confirma la formación de la azida-glucofuranosa (5).

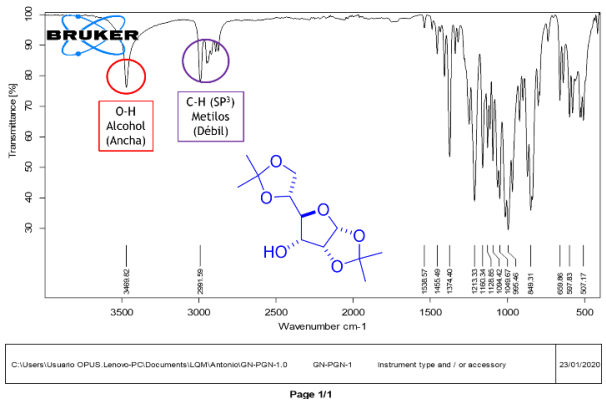


Figura 4. IR de 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranose.

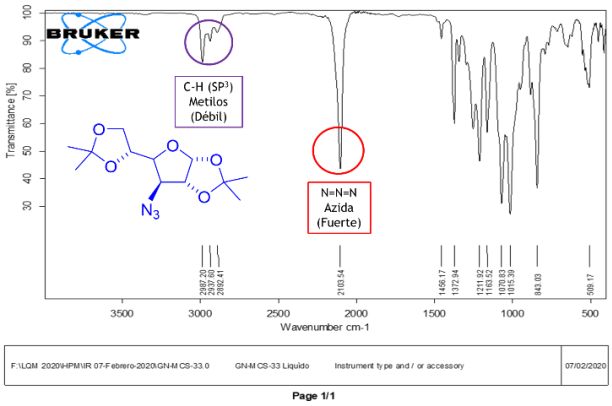
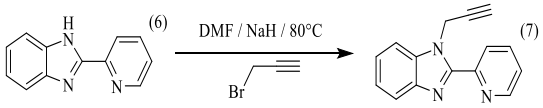


Figura 5. IR de 3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose.

Habiendo obtenido la azida, se procedió con la elaboración del alquino terminal. Para esto, se sometio al pyridinbenzimidazol (6) a un medio bastante básico usando NaH y asi favorecer la reacción S_N2 con el bromuro de propargilo a fin de sustituir el H, unido al N imidazolico, por el grupo propargilo. Gracias a lo anterior se logro la obtención de 1-propargyl-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (7), sólido blanco cristalino en forma de agujas con un p.f. 126°C-128°C y un rendimiento del 79% (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de 1-propargil-2-(piridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol.

El análisis espectroscópico de infrarrojo de 1-propargil-2-(piridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol (Figura 6) nos devela dos señales relevantes en el espectro IR, la primera es en 1330 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los enlaces C-N de la parte piridinica e imidazolica, lo que nos indica que la molécula conserva su estructura, pero la mas importante es la segunda señal que se encuentra en 2108 cm^{-1} perteneciente a la vibración del enlace C≡C de la parte del propargilo (alquino terminal), confirmandonos que se logró obtener la molecula deseada.

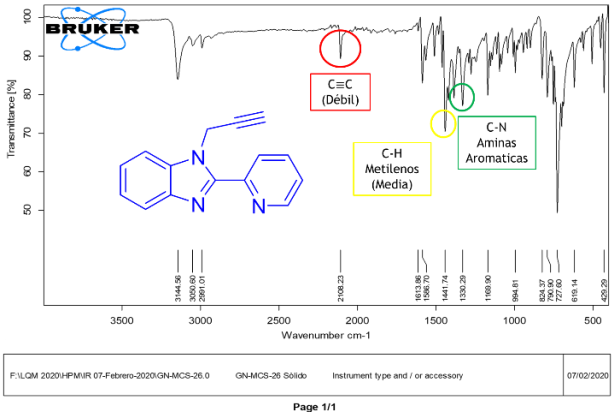
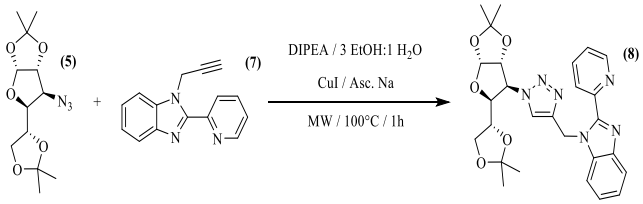


Figura 6. IR de 1-propargyl-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo [d]imidazole.

Una vez sintetizados los dos componentes del triazol (azida y alquino terminal), llegó el momento de unirlos, para lo cual se hicieron reaccionar en un reactor de microondas a 100°C, en un medio básico proporcionado por la DIPEA, y a un catalizador de cobre (I) para favorecer la reacción de cicloadición [3+2].

Como producto de esta síntesis se obtuvo el glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol (8), que es un sólido blanco con un p.f. 172°C-175°C y un rendimiento del 83% (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzi midazol.

El triazol obtenido se analizó y caracterizó mediante RMN de ^1H , mostrándonos en el espectro (Figura 7) un grupo de cuatro señales con un desplazamiento químico entre 0.75 y 1.5 ppm, que corresponden a los H de los cuatro grupos metilo de la parte del carbohidrato, también se aprecian un grupo de señales comprendidas entre un desplazamiento de 7.25 a 8.75 ppm que pertenecen a los H de los ciclos del piridinbenzimidazol, y por último y más importante se observa una señal con un desplazamiento de 7.81 ppm perteneciente al único H del ciclo que forma al 1,2,3-triazol, situación que nos indica la correcta formación del ligando.

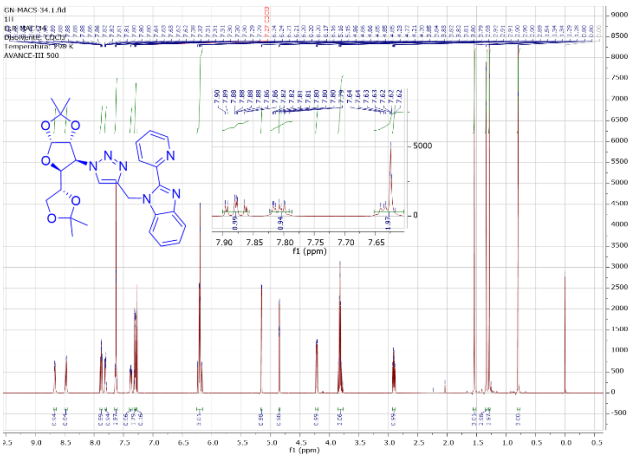


Figura 7. RMN de ^{1}H glucofuranosa-triazol-pyridinbenzi midazol.

^{1}H RMN (500 MHZ, CDCl3: δ (ppm) 8.66 (s, 1H), 8.48 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 7.88(ddd, J= 8.0, 7.6,1.8 Hz, 1H), 7.82-7.80 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 2H), 7.37 (ddd, J= 7.6,4.8,1.2 Hz, 1H), 7-32-7.28 (m, 2H), 6.24-6.16(m, 3H), 5.16 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 4.85 (d, J= 3.7, 1H), 4.22 (dd, J=9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.85-3.79 (m, 2H, 2.91(ddd, J= 9.3, 6.1,5.3 Hz, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.29(s, 3H), 0.80 (s, 3H). 13C RMN (100 MHz, $CDCl_3$):) δ 150.50, 149.21, 148.61, 144.63, 142.65, 137.22, 136.54, 124.90, 124.10, 124.02, 123.21, 120.19, 112.58, 110.97, 109.65, 106.49, 83.40, 80.77, 72.21, 67.66, 65.85, 41.65, 26.85, 26.82, 26.26, 24.60.

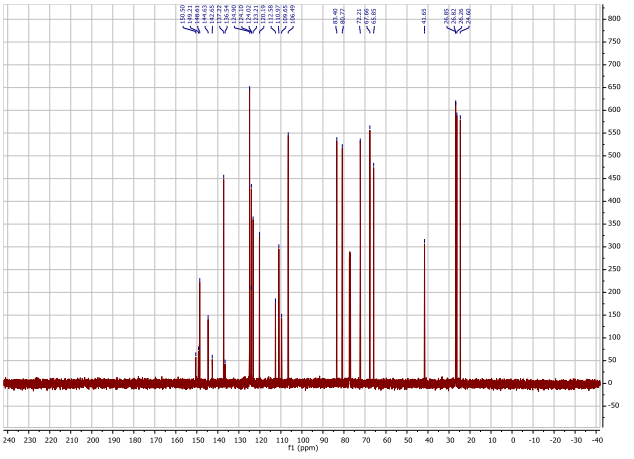
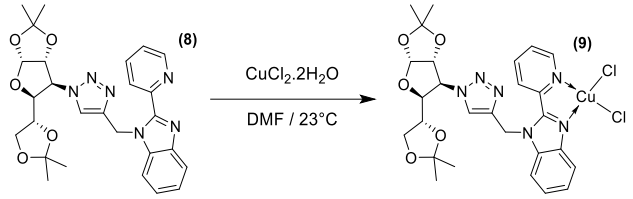


Figura 8. Caracterización por RMN de ^{1}H glucofuranosa-triazol-pyridinbenzi midazol.

Finalmente, ya con el ligando formado, se procedio a la sintesis del complejo organoimetálico derivado de glucofuranosa-triazol-piridinbenzimidazol, para lo cual se disolvió este último en un disolvente polar aprótico como lo es la DMF y se agregó $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ para complejar al triazol. Como resultado de esta reacción se obtuvo un sólido verde opaco (9) con un P.F: 227°C-229°C en rendimientos del 44% (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del complejo organometálico de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol.

Debido a que el equipo de IR utilizado para analizar los compuestos no permite observar las señales por debajo de los 500 cm^{-1}, y que la RMN de ^{1}H no es una buena opción para analizar complejos, se opto por utilizar espectroscopia Raman para este fin se obtuvieron los espectros Raman correspondientes al ligando (Figura 9) y al complejo formado (Figura 10) de los que se puede rescatar la deformación que genera el Cu en las señales de los enlaces C-N encontradas entre 1250 y 1350 cm-1, lo que nos da un indicio de la formación del complejo organometalico, producto de este trabajo.

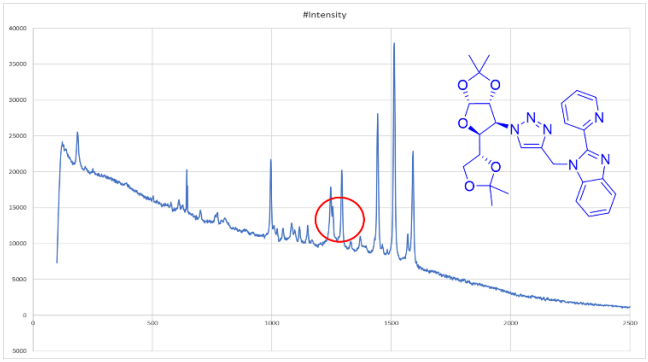


Figura 9. Raman de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzi midazol.

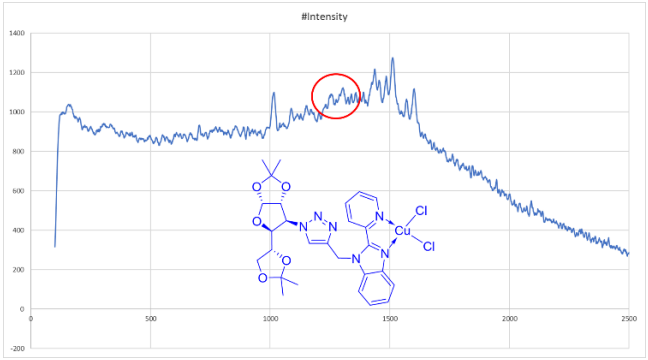


Figura 10. Raman del complejo organometálico de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol.

Conclusiones

Conforme a los resultados obtenidos de esta investigación se concluye que se logró la obtención del complejo organometálico derivado de glucofuranosa-triazol-pyridinbenzimidazol y cloruro de cobre (II) con rendimientos bastante aceptables. Cabe destacar que las moléculas componentes del triazol sintetizado poseen una amplia actividad biológica sobre distinta agentes patógenos, por lo que posteriormente se realizaran las pruebas correspondientes a la molécula para determinar su función farmacológica, además de mas pruebas para caracterizar completamente al compuesto.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca ayudante SNI 18623, por los recursos aportados. A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A y UAM-I.

Referencias

Sączewski F., Dziemidowicz E., Bednarski P., Grünert R., Gdaniec M., Tabin P. (2006). Synthesis, crystal structure and biological activities of copper (II) complexes with chelating bidentate 2-substituted benzimidazole ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1389-1398.

Asif M. (2016). Biological Potentials of Biological Active Triazole Derivatives: A Short Review. *Organic Chemistry Current Research*, 5(3).

Basolo F., Johnson R. (1980). Quimica de los compuestos de coordinacion. 1ª Ed. REVERTÉ, p. 9-18

Brewer G. (2003). Copper in medicine. *Current Opinion in Chemical Biology*, 7(2), 207–212.

Cucciolito M., Del Litto R., Fanizzi F., Migoni D., Roviello G., Ruffo F. (2010). Hydrophilic ligands derived from glucose: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxic activity on cancer cells of Pt(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 363(2010), 741-747.

Lauria A., Delisi R., Mingoia F., Terenzi A., Martorana A., Barone G., Almerico A. (2014). 1,2,3-Triazole in Heterocyclic Compounds, Endowed with Biological Activity, through 1,3-Dipolar Cycloadditions. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014(16), 3289-3306.

Sączewski F., Dziemidowicz E., Bednarski P., Grünert R., Gdaniec M., Tabin P. (2006). Synthesis, crystal structure and biological activities of copper (II) complexes with chelating bidentate 2-substituted benzimidazole ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1389-1398.

Sorenson J. (1989). Copper Complexes Offer a Physiological Approach to Treatment of Chronic Diseases. *Progress in Medicinal Chemistry*, 26, 437–568.

Spasov A., Yozhitsa I., Bugaeva L., Anisimova V. (1999). Benzimidazole derivatives: spectrum of pharmacological activity and toxicological properties. *Pharmaceutical Chemistry Journal,* 33(5), 232-243.

Storr ., Thompson K., Orvig C. (2006). Design of targeting ligands in medicinal inorganic chemistry. *Chemical Society Reviews*, 35(2006), 534-544.

Téllez F., López H., Castillo S., Barba N. (2008). Coordination behavior of benzimidazole, 2-substituted benzimidazoles and benzothiazoles, towards transition metal ions. *ARKIVOC*, 2008(5), 245-275.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Obtención de un carbohidrato-triazol-aminoácido

Sánchez Ordaz Miriam[1], Sánchez Eleuterio Alma[1], Ramírez Domínguez Elsie[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Lomas Romero Leticia[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:
06/marzo/2020

Aceptado:
24/octubre/2020

Palabras clave:
Triazol, carbohidrato, aminoácido

Keywords:
Triazole, carbohydrate, aminoacid

RESUMEN

El concepto click hace referencia a la facilidad, la eficiencia y las transformaciones químicas selectivas entre un alquino y una azida para generar un triazol empleando como catalizador CuI. Un gran número de triazoles han demostrado tener aplicaciones importantes en química de materiales como agentes anticorrosivos, también han demostrado poseer actividad biológica y algunos derivados de aminoácido-triazol han presentado actividad como organocatalizadores en reacciones de condensación 1,4; cuando dichos triazoles están conformados por carbohidratos y aminoácidos se incrementa la enantioselectividad de la reacción. En este trabajo, se presenta la síntesis de un nuevo triazol conformado por alofuranosa y prolina catalizada por CuI, los cuales individualmente son compuestos con mucho potencial, debido a los centros estereogénicos presentes en su estructura. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados adecuadamente por espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

ABSTRACT

The click concept refers to ease, efficiency and selective chemical transformations between an alkyne and an azide, to generate a triazole using a CuI catalyst. A big number of triazoles have proven to have important applications in materials chemistry as anticorrosive agents, they have also demonstrated possessing biological activity and some amino acid-triazole derivates have presented activity as organocatalysts in condensation reactions 1,4 When those triazoles are made up of carbohydrates and amonoacids the enantioselectivity of the reaction is increased. In this work, the synthesis of a new triazole consisting of allofuranose and *trans*-proline is presented, wich individually are compounds with a lot potential, due to stereogenic centers present in their structure. The compounds were adequately characterized by infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

Los triazoles son compuestos sintetizados facilmente mediante la química click y tienen diversas aplicaciones en química médica, elaboración de fármacos, agroquímicos y tintes, así mismo se han reportado una variedad de actividades biológicas que poseen dichos compuestos (Keivanloo et al., 2019); muchos triazoles incluyendo bis-triazoles se utilizan como farmacóforos heterocíclicos para el desarrollo de agentes antivirales, anticancerígenos y antibióticos (Zhang et al., 2007).

El enfoque de la "química click" ha sido el método más utilizado para la síntesis de bibliotecas de un gran número de marcos moleculares biológicamente activos, en particular para la síntesis regioselectiva de 1,2,3 trizoles, que involucra el cobre(I) catalizando la reacción de cicloadición entre azidas y alquinos terminales (CuAAC) y ha encontrado aplicación en varias facetas que incluyen síntesis química, medica, biología molecular y ciencia de materiales (Rostovtsev et al., 2002; Wang et al., 2003)

La mayoría de las moléculas que contienen nitrógeno son farmacológicamente muy activas, lo que puede atribuirse al hecho de que los compuestos nitrogenados son parte integrante de la diversidad biomolecular. Entre los compuestos nitrogenados biológicamente activos encontramos a los aminoácidos, ya que son producidos por el cuerpo humano y al obtenerse aminoácidos quirales de proteínas que tienen la configuración L en su átomo de carbono α como en el caso de la prolina; ésta es relativamente compacta y tiene flexibilidad conformacional limitada al tener una cadena lateral cíclica. Además, las amidas de la prolina no tienen enlaces N-OH, así que no pueden formar puentes de hidrógeno. En consecuencia, la presencia de prolina afecta la forma de una cadena peptídica, más que la mayoría de los demás aminoácidos (Carey, 1999b).

Por otra parte los carbohidratos son fuentes de producción de energía, así también son estructuras fundamentales de las células y componentes de numerosas rutas metabólicas (Carey,1999a), siendo útiles como sintones quirales en síntesis orgánica pues permiten efectuar reacciones regio y estéreoselectivas debido a su quiralidad intrinseca, la alosa por ejemplo es un carbohidrato poco abundante, sin embargo a partir de la glucosa se puede obtener tanto en su forma piranosa como furanosa, mostrando poseer propiedades como anticancerígeno, antiinfamatorio, antioxidante y presenta actividades inmunosupresoras (Lim y Oh, 2011).

En el presente trabajo se preparó un bis-triazol derivado de moléculas biológicamente activas como la azida derivada de la α, D- glucofuranosa y el propargilo derivado de la L prolina, al tener presentes los centros estereogénicos de ambos compuestos; alofuranosa y prolina, así como sus propiedades, son estructuras con potencial para la formación de un bis-triazol unido por un compuesto aromatico formando una estructura con potencial biologico o con actividad en quimica de materiales.

Metodología

Síntesis de carbohidrato

Síntesis de 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa 8

En un matraz bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se agregó 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **6** (1 g, 3.84 mmol), 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) (0.09 g, 0.58 mmol) y sulfato de hidrógeno tetrabutilamonio (TBAHS) (0.2607 g, 0.77 mmol); posteriormente se agregaron a la reacción 5.32 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y (5.32 mL, 0.77 mmol) clorito de sodio (Na_2ClO). El matraz se coloca en un baño de aceite a una temperatura de 35°C, durante 15 minutos monitoreándose por TLC, obteniendo el producto **7**, la mezcla se lleva a 0°C y se agrega borohidruro de sodio ($NaBH_4$) 290.7 mg (7.68 mmol) y retirar del baño de hielo, la reacción se deja en agitación por 30 minutos monitoreandola por TLC, se neutraliza adicionando 2 mL de agua, la extracción se lleva a cabo con (2 X 10 mL) CH_2Cl_2, el disolvente se elimina al vacío, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando hexano / acetato de etilo 2:1, obteniendo 630 mg de alofuranosa **8**. Los datos espectroscópicos correspondieron a los reportados. Obteniendo un sólido blanco con rendimiento del 80% y punto de fusión de 73-76°C.

Síntesis de azidas

Síntesis de etil-(2S,4S)-4-azida-2-(hidroxidifenilmetilo)-pirrolidina-1-carboxilato 5

Siguiendo la metodología (Niu et al. 2008) se sintetizó el compuesto **5**.

Síntesis de (3aR,5S,6S,6aR)-6-azida-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol 10

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se preparó una solución de (0.63 g, 2.42 mmol) de alofuranosa **8** en 8 mL de diclorometano seco y se llevó a una temperatura de -10 ºC, después se agregaron (0.3 mL, 3.63 mmol) de piridina y posteriormente (0.5 mL, 2.90 mmol) de anhídrido

trifluorometano sulfonato, la reacción se dejó a esta temperatura por 1 hora, se filtró y se evaporó a presión reducida. Enseguida el producto **9** se disolvió en 3.5 mL de DMF seca y se agregaron 1.2 mL (1.21 mmol) de flururo de tetrabutilamonio y 449.5 mg (7.26 mmol) de azida de sodio, la reacción se llevó a reflujo por 1 hora y posteriormente se extrajo con una mezcla agua / acetato de etilo (1:1), el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando hexano/acetato de etilo 9:1, obteniendo 460 mg de la azida **10**. Liquido incoloro de rendimiento del 85%.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.32 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 3.98 (dd, *J* = 8.7, 4.5 Hz, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.13 (dd, *J* = 8.7, 6.0 Hz, 1H), 4.23 (m, 1H), 4.62 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H).

Síntesis de alquinos

Síntesis de 4,4'-bis(prop-2-in-1-iloxi)-1,1'-bifenilo 13

En un matraz de bola dotado de su respectivo agitador se colocaron (0.5 g, 2.6851 mmol) de 4,4-dihidroxibifenilo **11** y (1.1133 g, 80554 mmol) de carbonato de potasio disueltos en 10 mL de etanol. La mezcla se calentó en baño de aceite a 66ºC, se agregó (.7178 mL, 8.0554 mmol) de bromuro de propargilo **12** y la mezcla de reacción se agitó durante 10h. 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 columna rindiendo **13** en un 70% de rendimiento como un sólido blanco.

Síntesis de triazoles

Síntesis de 1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-4-(((4'-(prop-2-in-1-iloxil)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol 14

En un tubo de microondas con su respectivo agitador se colocaron (0.005 g, 0.0190 mmol) de 4,4'-bis(prop-2-in-1-iloxi)-1,1'-bifenilo **13**, (0.005 g, 0.0190 mmol) de (3aR,5S,6S,6aR)-6-azida-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol **10,** (0.0037 g, 0.0190 mmol) de ascorbato de sodio, (0.00072 g, 0.0038 mmol) de yoduro de cobre y (0.00098 g, 0.0076 mmol) de DIPEA disueltos en 1 mL de un sistema etanol/ agua (3:1) durante 1.15 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se neutralizo con solución de cloruro de amonio(1mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 2 ml). El crudo de reacción se purifica por columna en sílica gel en un sistema 1:1 Hexano/ Acetato. Obteniéndose un sólido blanco **14** con un punto de fusión de 160-162ºC.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.79 (s, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 4H), 7.05 – 7.01 (m, 4H), 6.26 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.28 (s, 2H), 5.21 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 4.33 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.31 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 3.96 – 3.90 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.15 (s, 3H).

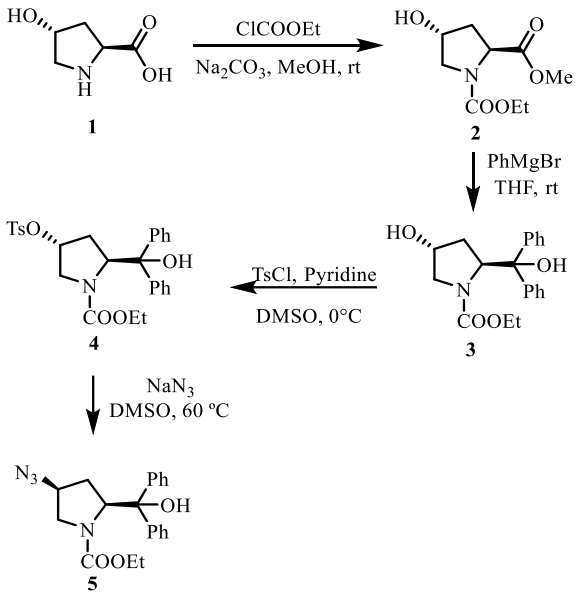
Síntesis de etil-(2S,4S)-4-(4-(((4'-((1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetilo-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)metoxi)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)-2-(hidroxidifenilmetil)pirrolidina-1-carboxilato 15

En un tubo de microondas con su respectivo agitador se colocaron (0.005 g, 0.0091 mmol) de **14**, (0.0033 g, 0.0190 mmol) del compuesto **5,** (0.0018 g, 0.0091 mmol) de ascorbato de sodio, (0.00034 g, 0.0018 mmol) de yoduro de cobre y (0.00047 g, 0.0036 mmol) de DIPEA disueltos en 1 mL de un sistema etanol/ agua (3:1) durante 1.15 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se neutralizo con solución de cloruro de amonio(1mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 2 ml). El crudo de reacción se purifica por columna en sílica gel en un sistema 1:2 Hexano/ Acetato. Obteniéndose un sólido blanco **15** con un punto de fusión de 204-206ºC.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.79 (s, 2H), 7.53 (dt, *J* = 6.3, 1.3 Hz, 5H), 7.48 – 7.43 (m, 8H), 7.42 – 7.35 (m, 8H), 7.33 – 7.21 (m, 8H), 7.05 – 6.99 (m, 8H), 6.26 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 5.27 (s, 3H), 5.26 – 5.04 (m, 10H), 5.01 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 4.45 (s, 2H), 4.32 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 2H), 4.00 – 3.87 (m, 6H), 3.08 (dt, *J* = 9.3, 5.4 Hz, 2H), 2.85 (dt, *J* = 14.2, 9.5 Hz, 2H), 2.47 (ddd, *J* = 14.2, 8.2, 5.8 Hz, 2H), 1.59 (s, 7H), 1.43 (s, 5H), 1.38 (s, 6H), 1.15 (s, 6H), 1.04 (s, 5H).

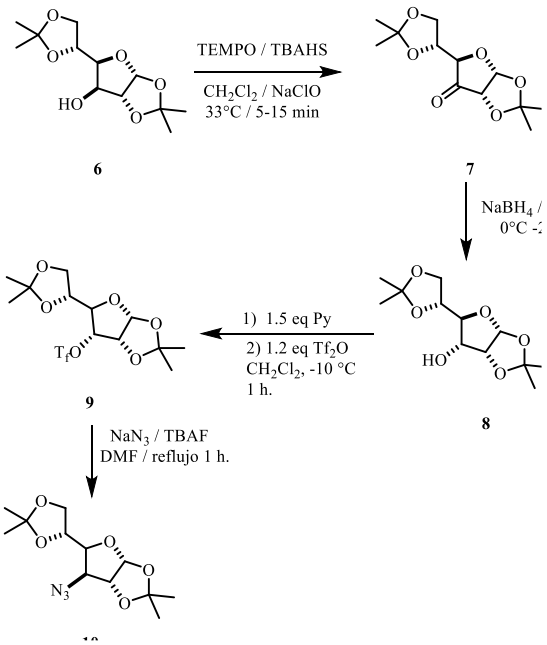
Resultados y discusión

Para la síntesis de nuestra azida **5**, fue necesario llevar a cabo la reacción de la 4-hidroxi-L-prolina **1** con cloroformiato de etilo y metanol dando el compuesto **2** que a su vez se hace reaccionar con un reactivo de Grignard para obtener el compuesto **3**, éste se somete a una tosilación en piridina para dar el producto tosilado **4** que es desplazado por la azida de sodio obteniendo así nuestro producto **5** como sólido blanco con un punto de fusión de 77-80ºC y un rendimiento de 80%.



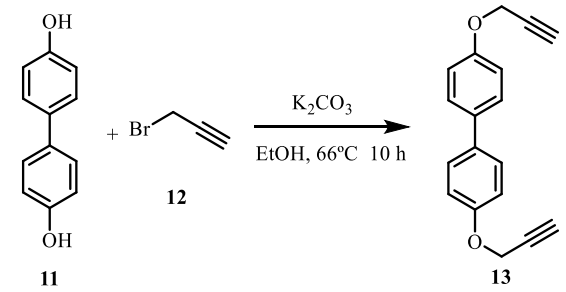
Esquema 1. Síntesis de etil-(2S,4S)-4-azida-2-(hidroxidifenilmetilo)-pirrolidina-1-carboxilato **5**.

Posteriormente partiendo 1,2:5,6-di-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **6** se invierte la configuración para poder sintetizar la azida proveniente de la 1,2:5,6-di-isopropiliden-α-D-alofuranosa **8,** la cual se tosila obteniendo el compuesto **9** para finalmente invertir la configuración al hacer reaccionar con la azida de sodio, obteniendo un producto **10** con un rendimiento de 85%.



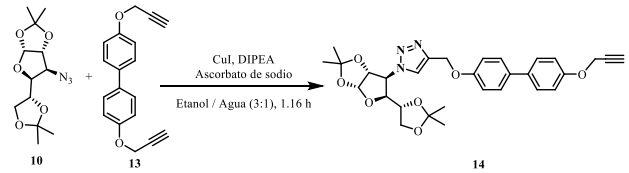
Esquema 2. Síntesis de (3aR,5S,6S,6aR)-6-azida-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol **10.**

Teniendo nuestra azida, procedemos a la síntesis del alquino **13** que será el que haga reacción posteriormente con éstas para la formación del triazol; para la obtención de dicho compuesto se sometió a una reacción de propargilación el 4,4-dihidroxibifenilo **11**, obteniendo un sólido blanco con rendimiento del 70%.



Esquema 3. Síntesis de de 4,4'-bis(prop-2-in-1-iloxi)-1,1'-bifenilo **13.**

Teniendo nuestros productos de partida para la formación de triazoles se procedió a la síntesis de ellos, primero realizando la reacción entre la azida del carbohidrato **10** y el alquino del bifenilo **13,** obteniendo el compuesto **14** como sólido blanco con punto de fusión de 160-162ºC (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de 1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-4-(((4'-(prop-2-in-1-iloxil)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol **14.**

Como se puede observar en la (Imagen 1) la resonancia es congruente con la estructura del compuesto **14** al integrar para 33 protones en los cuales destacan los 12 de los metilos en 1.15, 1.38, 1.43, 1.59 ppm; el protón acetilénico **a** en 2.54 ppm; los protones de los anillos aromáticos **b,b',e** y **e'** en 7.02 y **d, d', c** y **c'** en 7.47 ppm; el protón del carbono anomérico **g** en 6.26 ppm y el protón **f** del anillo del triazol en 7.79 ppm.

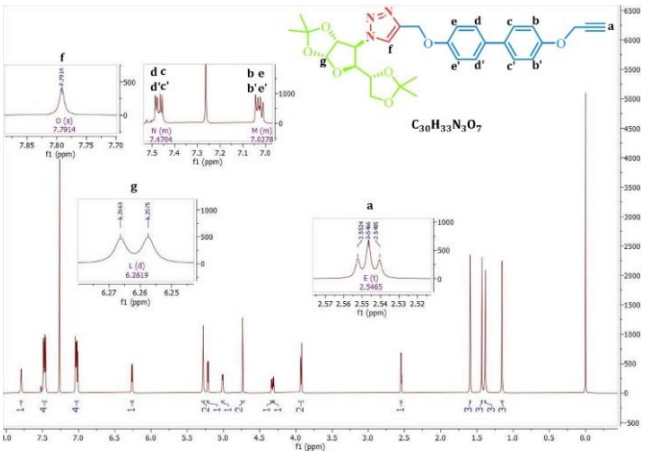
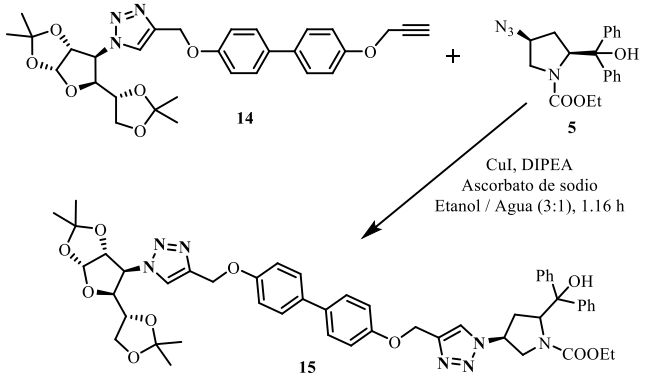


Figura 1. ^{1}H RMN de 1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-4-(((4'-(prop-2-in-1-iloxil)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol **14.**

Una vez obtenida la primera parte del triazol, se realiza el otro segmento uniendo la parte del alquino **14** con la azida **5** proveniente del aminoácido para así obtener el producto final **15** como sólido blanco con punto de fusión de 204-206ºC.



Esquema 5. Síntesis de etil-(2S,4S)-4-(4-(((4'-((1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetilo-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)metoxi)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)-2-(hidroxidifenilmetil)pirrolidina-1-carboxilato **15.**

Como se puede observar en la (Imagen 2) la resonancia es congruente con la estructura del compuesto **15** al integrar para 55 protones de los cuales destacan los 3 del metilo **a** de la prolina en 1.04 ppm; los 12 de la alofuranosa en 1.15,1.38 1.43 y 1.59 ppm; los del anillo de la prolina **b** y **b'** en 2.46 y 2.85 ppm; el del carbono anomérico **c** en 6.25 ppm; los de los anillos aromáticos que se ubican de 7.01 a 7.53 ppm y los provenientes del anillo de los triazoles **d** y **e** en 7.53 y 7.78 ppm, respectivamente.

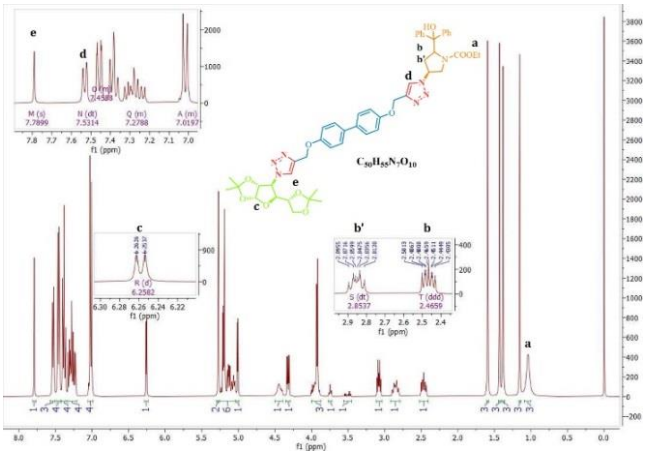


Figura 2. ^{1}H RMN de etil-(2S,4S)-4-(4-(((4'-((1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetilo-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)metoxi)-[1,1'-bifenilo]-4-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)-2-(hidroxidifenilmetil)pirrolidina-1-carboxilato **15.**

Conclusiones

Se sintetizo un bis-triazol en forma secuencial a partir de la unión de la función azida derivada de un carbohidrato y un aminoácido mediante un compuesto aromático, dicho triazol se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón y será sometido a pruebas biológicas posteriormente.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca de licenciatura 29242, por los recursos aportados.

Referencias

Carey F.A. (1999a). Química Orgánica. 6ª edición Ed.McGraw-Hill p. 1038-1040.

Carey F.A. (1999b). Química Orgánica. 6ª edición Ed.McGraw-Hill p. 1127-1129.

Keivanloo A., Bakherad M., Mokhtarei L. (2019). Sodium 4-amino-5-hydroxy-7-sulfonaphthalene-2-sulfonate an efficient ligand for click reaction in water: Synthesis of 1,2,3-triazole pharmacophore linked-quinazolinone scaffold. *Journal of Heterocyclic Chemistry.* 1-8

Lim Y.-R., Oh D.-K. (2011). Microbial metabolism and biotechnological production of d-allose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(2), 229–235.

Niu Y., Yan Z., Li G., Wei H., Gao G., Wua L., Liang Y. (2008). 1,2,3-Triazole-linked dendrimers as a support for functionalized and recoverable catalysts for asymmetric borane reduction of prochiral ketones *Tetrahedron: Asymmetry,* 19, 912–920.

Pagliai F., Pirali T., Del Grosso E., Di Brisco R., Tron G.C., Sorba G., Genazzani, A.A. (2006)., Rapid Synthesis of Triazole-Modified Resveratrol Analogues via Click Chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry,* 49(2), 467–470.

Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(14), 2596–2599.

Wang Q., Chan T.R., Hilgraf R., Fokin V.V., Sharpless,K.B., Finn M.G. (2003). Bioconjugation by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3 + 2] Cycloaddition. *Journal of the American Chemical Society,* 125(11), 3192–3193.

Zhang X., Hsung R. Li H. (2007), A triazole-templated ring-closing metathesis for constructing novel fused and bridged triazoles *Chem. Communication*., 2420–2422.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de triazol, a partir de alofuranosa y teobromina

Pacheco Gómez José Omar[1], Ramírez Domínguez Elsie*[1], García Martínez Cirilo[1], Corona Sánchez Ricardo[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: erddominguez@gmail.com

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Alofuranosa,
teobromina,
triazol

Keywords:
Allofuranose,
theobromine,
triazole

RESUMEN

Se sintetizaron los productos intermedios propargil teobromina, triflato de glucofuranosa, azida alofuranosa y un nuevo compuesto heterociclo híbrido final alofuranosa-triazol- teobromina, en buen rendimiento y alta pureza, mediante una reacción de cicloadición [3+2] entre la azida alofuranosa y el alquino terminal propargil teobromina catalizada por la sal de cobre CuI, reacción conocida como CuACC. Los productos intermedios y finales se purificaron por extracciones líquido-líquido, cromatografía en columna y cristalización y se caracterizaron por las técnicas de infrarrojo, y resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C.

ABSTRACT

The intermediates propargyl theobromine, glucofuranose triflate, alofuranose azide and a new final hybrid heterocycle compound alofuranose-triazole-theobromine were synthesized, in good yield and high purity, through a cycloaddition reaction [3+2] between alofuranose azide and terminal alkyne propargyl theobromine catalyzed by the CuI copper salt, a reaction known as CuACC. The intermediate and final products were purified by liquid-liquid extractions, column chromatography and crystallization and were characterized by infrared techniques, and ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance

Introducción

La corrosión del acero dulce (MS) es un problema mundial que afecta en gran medida al entorno industrial y natural. Para extender la vida útil de los electrodomésticos, es necesario el control de la corrosión. Para proteger al MS de la corrosión, específicamente de las condiciones ácidas, uno de los enfoques prácticos y más finos es la aplicación de inhibidores. Los derivados de triazol son inhibidores de la corrosión (IC) ecológicos que tienen toxicidades intrascendentes, excelentes eficiencias de inhibición (IEs) contra la corrosión y una rentabilidad extremadamente alta. (Negron et al. 2019) figura 1.

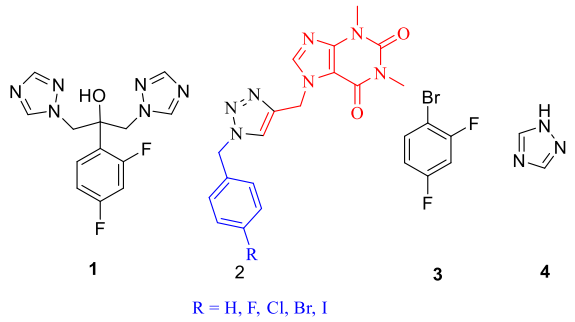


Figura 1: Inhibidores de la corrosión.

Los inhibidores orgánicos de la corrosión han alcanzado una importancia destacada en los últimos años, atribuida a sus muchos logros como agentes anticorrosión en un amplio espectro de entornos corrosivos. Se indica a partir de un estudio de la literatura que, en un ambiente ácido, existen numerosos compuestos orgánicos que son inhibidores de corrosión altamente efectivos como los aldehídos aromáticos α, β-insaturados, alcoholes acetilénicos, α-alquenil fenonas, sales cuaternarias de amonio, aminas, inhibidores que contienen carbonilo obtenidos por reacción de condensación y compuestos que contienen nitrógeno o azufre.

Entre estos compuestos orgánicos, los alcoholes acetilénicos se utilizan ampliamente como anticorrosivos en las industrias debido a su gran eficiencia de inhibición (IE) y disponibilidad comercial. Sin embargo, existen algunos inconvenientes en estos sistemas inhibidores: (i) la eficacia de los alcoholes acetilénicos es impresionante solo en grandes concentraciones, y (ii) en ambientes acidificantes, los alcoholes acetilénicos dan lugar a vapores tóxicos.

En este sentido un trabajo bastante interesante recientemente reportado por nuestro grupo de trabajo sobre la inhibición de la corrosión de derivados alil **5** y propargil de la xantina teofilina **6**, los cuales mostraron tener propiedades inhibidoras de la corrosión ácida del acero API 5L X70. (Espinoza-Vázquez, 2018), figura 2.

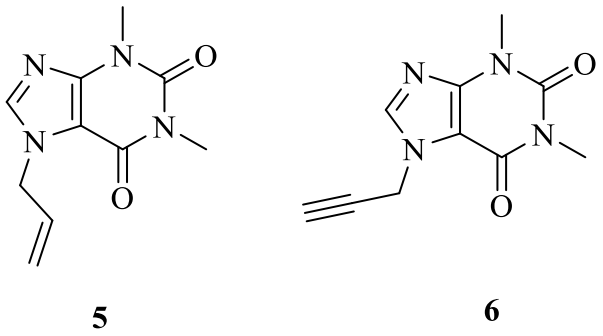


Figura 2. Estructuras de alil y propargil teofilina.

Xantinas

Es preciso mencionar que los compuestos 3,7-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona **9**, 1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purine-2,6-diona **8,** y 1,3,7-trimetil-3,7-dihidro-1H-purine-2,6-diona **10**, conocidos comúnmente como teobromina, teofilina y cafeína respectivamente son derivados metilados de la 3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (xantina) **7**, de ahí que también se les denomine metilxantinas y son considerados alcaloides, ya que son sustancias fisiológicamente activas, contienen nitrógeno y se encuentran en las plantas.

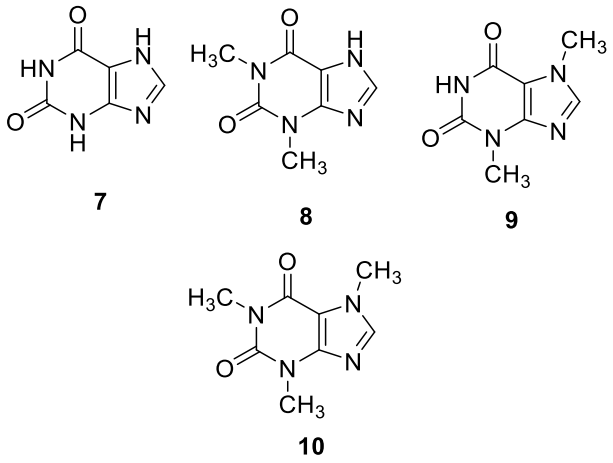


Figura 3. Estructuras de xantina, teobromina, teofilina y cafeína.

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 FTIR/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.

Obtención de Azida alofuranosa

En un matraz de bola de 100 mL se colocó la materia prima 1,2: 5,6 –Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (0.500 g, 1.921 mmol) seguida de la adición de 15 mL de disolvente diclorometano seco (CH_2Cl_2), se dejó entonces en agitación durante 15 minutos y luego se llevó a baño de hielo durante 5 minutos más. Posteriormente se agregaron 0.31 ml de piridina seca (0.303 g 3.842 mmol), y se dejó en agitación constante por 5 minutos. Por último, se agregaron 0.65 ml de TfO_2 (1.084 g, 3.8242 mmol) y se dejó en agitación constante durante 15 minutos. La reacción se monitorea con TLC hasta el consumo de la materia prima. Una vez consumida la materia prima, el crudo de reacción se extrae inmediatamente empleando un embudo de separación de 50 ml con diclorometano (CH_2Cl_2) y agua destilada x5. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad y el residuo resultante se concentra a presión reducida a una temperatura de 20°C. El triflato **A** (como crudo de reacción), es colocado en un matraz de bola de 100 ml, junto con azida de sodio (NaN_3) (0.375 g, 5.763 mmol), luego entonces se añadieron 6ml de DMF recién destilada, posteriormente se añadieron 0.96 ml de TBAF (0.251 g, 0.960 mmol) La mezcla resultante fue llevada a reflujo constante durante una hora. Al finalizar el tiempo de reacción, el crudo de reacción fue extraído en un embudo de separación de 50 ml con lavados de acetato de etilo, y agua destilada x5, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor para el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (10:1). Obteniendo así el producto **12** de apariencia líquida color transparente en un 45.61%. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 2967, 2106 (N_3), 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. **^{1}H NMR** (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 5.80 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.75 (dd, *J* = 4.8, 3.7 Hz, 1H), 4.27 – 4.10 (m, 2H), 4.02 (td, *J* = 8.9, 8.5, 5.5 Hz, 2H), 3.55 (dd, *J* = 9.1, 4.8 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.37 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 113.27, 110.12, 103.92, 80.56, 78.04, 77.24, 75.73, 66.75, 62.58, 26.51, 26.44, 26.29, 25.06.

Síntesis de la teobromina propargilada

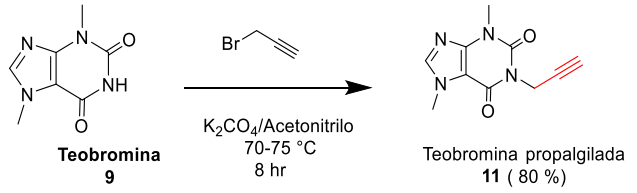
En un matraz de fondo redondo con su respectivo agitador magnético se disuelve la teobromina cormercial (0.500g, 2.76 mmol) en 3 ml de acetonitrilo (CH_3CN) se lleva a agitación constante durante 10 minutos, en seguida se añaden (0.266 g, 6.657 mmol) de NaH, finalmente y de manera lenta se agrega el bromuro de propargilo (0.495g, 3.329mmol). La mezcla reacción se deja durante 1 hora a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC. Al finalizar el tiempo de reacción, fue extraída en un embudo de separación de 50 ml con lavados de AcOEt y agua destilada x5, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (8:1) obteniendo el producto **11** como un sólido cristalino café claro con un punto de fusión de 70-72°C, y un 70.89% de rendimiento.

Síntesis del triazol-teobromina-carbohidrato

En un tubo de microondas, se colocaron (0.08 g, 0.28 mmol) de la azida alofuranosa **12**, (0.068.8 g, 0.335 mmol) de teobromina propargilada **11,** (0.011g, 0.057 mmol) del catalizador CuI, y (0.0054 g, 0.027 mmol) de ascorbato de sodio como agente reductor, y por último se agregaron 0.018 ml de DIPEA (0.014 g, 0.10 mmol), para favorecer la reacción de cicloadición y reducir al mínimo la formación de subproductos. Como disolvente se utilizaron 0.9 ml de una solución de etanol-agua 3:1 y se insertó una barra de agitación magnética. La reacción se dejó por una hora en el reactor de microondas a 100°C, e inmediatamente después de que el tiempo de reacción terminó, se le realizó una placa de cromatografía en placa fina comparando los productos predecesores con el nuevo producto, y al no aparecer en la placa cromatográfica la materia prima del triazol se procedió a su extracción en un embudo de separación de 50 ml, se realizaron lavados con AcOEt y agua destilada x 5. La fase orgánica pasó por un embudo con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad. Después la fase orgánica fue llevada al rotavapor para la eliminación del disolvente. La purificación del producto **14** se realizó en una columna de separación cromatográfica con gel de sílice, iniciando en un sistema 5:1, hexano-acetato. El producto se obtuvo en un sistema utilizando como disolvente acetato de etilo. La reacción tuvo un rendimiento del 69.7%. Su aspecto fue sólido color blanco, con un punto de fusión de 105 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.87 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 5.95 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H), 5.26 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 5.10 (dd, *J* = 9.9, 4.7 Hz, 1H), 4.81 (dd, *J* = 4.7, 3.6 Hz, 1H), 4.41 (dd, *J* = 9.8, 5.3 Hz, 1H), 4.26 – 4.18 (m, 1H), 4.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.98-3.07 (m, 1H), 3.62 (dd, *J* = 8.8, 5.6 Hz, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.07 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.17 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 154.76, 151.27, 148.85, 143.35, 141.59, 124.12, 113.74, 109.93, 107.63, 104.27, 79.11, 77.99, 75.54, 65.83, 62.98, 60.44, 35.85, 33.67, 29.74, 26.66, 26.36, 25.96, 24.91.

Resultados y discusión

Basados en los buenos precedentes obtenidos en nuestro grupo de trabajo nos propusimos la síntesis de un policiclo derivado de xantina y carbohidrato unido por un núcleo de triazol, como potencial inhibidor de la corrosión, por lo que nuestra síntesis comenzó con la obtención de los sustratos claves, el alquino terminal **11** y la azida orgánico. De esta forma y con el propósito de obtener el alquino terminal **11** derivado de la correspondiente teobromina, el precursor natural la teobromina **9,** fue sometida a una reacción de propargilacion mediante una reacción de sustitución nucleofílica S_N2, empleando como base el carbonato de potasio y como agente electrofílico al bromuro de propargilo. Obteniendo asi el compuesto orgánico **11** se obtuvo en un 80% de rendimiento. **Esquema 1.**



Esquema 1. Síntesis de propargil teobromina.

De acuerdo con el análisis por espectroscopia infrarroja, se logró deteminar que la banda ubicada en 3280 cm^{-1} corresponde al triple enlace entre C y C caracteristico de la teobromina propalgilada. De igual manera se encuentran los grupos N=C y N-C en 1649 y 926 cm^{-1} respectivamente, figura 4.

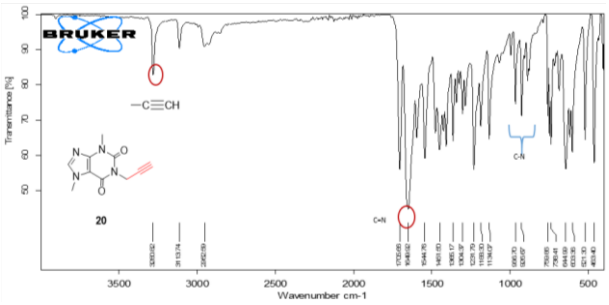
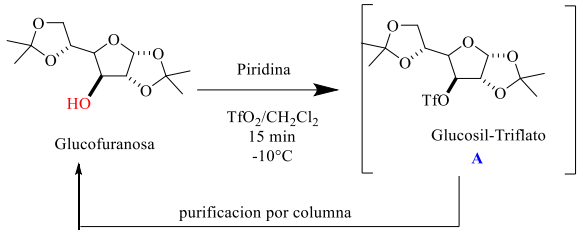


Figura 4. Espectro de IR, para teobromina propargilada.

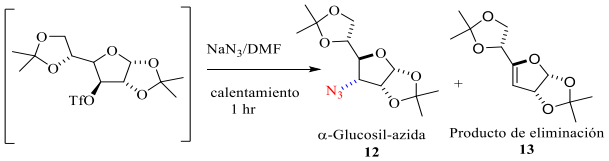
Síntesis de α-glucosilazida.

De forma paralela la se llevó a cabo la síntesis de la α-azida orgánica derivada de un carbohidrato **12**. Con la finalidad de introducir el grupo azido en la posición 3 y al mismo tiempo invertir la configuración de esta posición, la glucofuranosa fue tratada con anhidrido trifluoroacetico y piridina permitiéndonos la obtención del grupo saliente "A", es importante mencionar que al intentar llevar acabo la purificación de este intermediario clave, sin embargo, después de la purificación el producto obtenido era la materia prima de la cual se había partido, lo cual nos llevó a pensar que la acidez de la columna estaba provocando la hidrolisis de nuestro triflato. Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis del grupo saliente A.

Teniendo esto en mente, la determinación del glucosil triflato se llevó a cabo a través del análisis del crudo de reacción por ^1H RMN. Con el crudo de en mano se procedió a la síntesis de la de la α-glucosil-azida **12,** para lograr esto el triflato **A** fue tratado con azida de sodio y DMF recién destilada, obteniendo así, la tan deseada glucosil azida **13** en rendimientos bastante bajos (29%), esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de glucosil-azida.

Estos desafortunados resultados nos llevaron a cuestionarnos cual era razón del bajo rendimiento, de acuerdo al análisis cromatográfico y el análisis por ^1H RMN fue posible percatarnos que aparte de nuestro azida también estaba formándose el producto de eliminación **12** en un 36% rendimiento, si bien la formacion de este producto de eliminación es termodinamicamete favorable, dado que tenemos un protón muy acido en la poscion β al grupo saliente, favoreceindo asi la β-eliminacion figura 5.

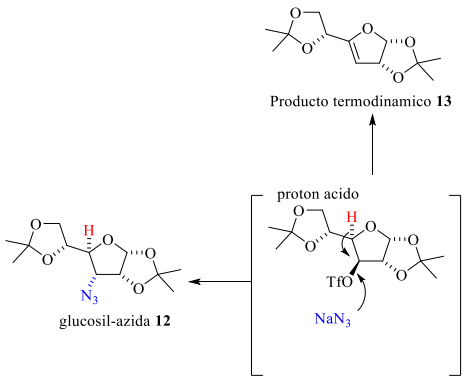


Figura 5. Protón acido en posición ⍰, responsable de la ⍰⍰ eliminación.

Se realizaron algunos cambios en algunas variables para favorecer en mayor rendimiento nuestra compuesto organico deseado **12**, tabla 1.

De acuerdo a los datos observados en la tabla 1, el mejor rendimiento obtenido es cuando pasamos de una temperatura 100 a 70°C en un tiempo mínimo de 40 minutos se obtiene un rendimiento mejor del 50%.

Nuevamente el análisis por espectroscopía de infrarrojo mostró una banda en 2967 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos metilos característicos de la α-glucosil azida **12**. Por otro lado tambien se aprecia una vibración en una longoitud de 2106.84 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 6.

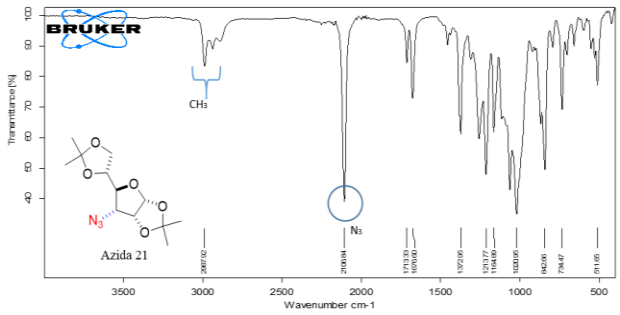
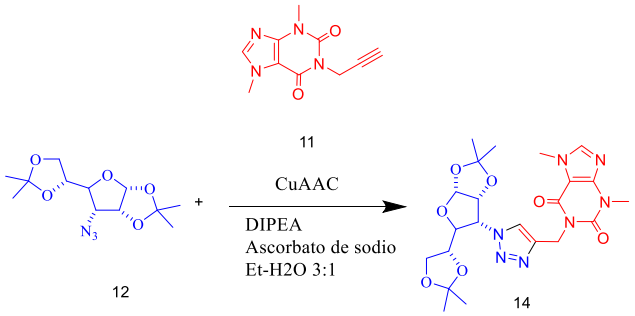


Figura 6. Espectro de IR, para la α-glucosil azida.

Síntesis del 1,2,3- triazol-1,4 disustituido Di-isopropiliden-α-D-glucofuranosa-teobromina

Finalmente, la síntesis de la glucosil-triazol-xantina **14,** la cual fue sintetizada en excelentes rendimientos (70%) empleando como reacción clave una reacción de cicloadición [3+2] catalizada por Cu (I).

En este sentido, la α-glucozil azida y la teobromina propargilada fueron colocados sobre un tubo de microondas con el respectivo catalizador de Cu, a 100°C durante 1 hora, conduciendo así a al pentaciclo **14** como un sólido blanco de buen rendimiento. Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis del glucosil-triazol-teobromina

Tabla 1. Variantes en las condiciones de reacción para la formación de la glucosil-azida.

Entrada	Pyr (Eq)	Tf_2O (Eq)	NaN_3 (Eq)	TBAF (Eq)	T (°C)	t	Rend. (%)
1	1.5	1.2	3	0.5	100	1:30 horas	29%
2	1.5	1.2	3	0.5	70	1:00	36%
3	1.5	1.2	3	0.5	70°C	40 min	50%

Una vez obtenido el triazol **14** ya purificado, se realizó un espectro en infrarojo para determinar las longitudes de onda que se esperaban obtener y que corresponden a los grupos funcionales que conforman la molécula del triazol **14**. Figura 7.

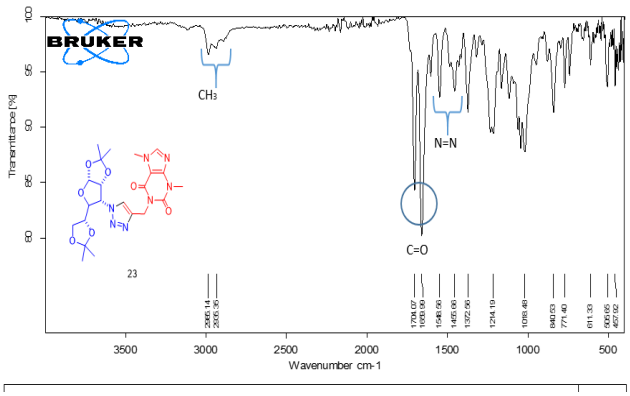


Figura 7. Espectro de IR, para la α-glucosil azida.

En el espectro se muestra una banda ubicada en una longitud de onda de 2935 cm^{-1} el cual corresponde a los grupos metilos caracteristico de la molecula de triazol **14**, tambien se ubica en el IR una banda en 1659 cm^{-1} la cual corresponde al grupo C=O y por ultimo el enlace caracteristico de triazol N=N ubicado en una longitud de onda de 1455 cm^{-1}.

Finalmente, el análisis espectroscópico por ^1H RMN demostró la presencia del nuevo anillo de triazol **14**, donde las principales señales claves son, el protón anomérico H_1 en 5.95 ppm con una integración para 1H, las 5 y las 4 señales simples que corresponden a los isopropilidenos y que integran para 3H y cada una que se encuentran de 1.17-1.66 ppm y finalmente la señal más importante, la señal simple del protón del anillo del triazol en 7.53 ppm y que integra para 1H. Figura 8.

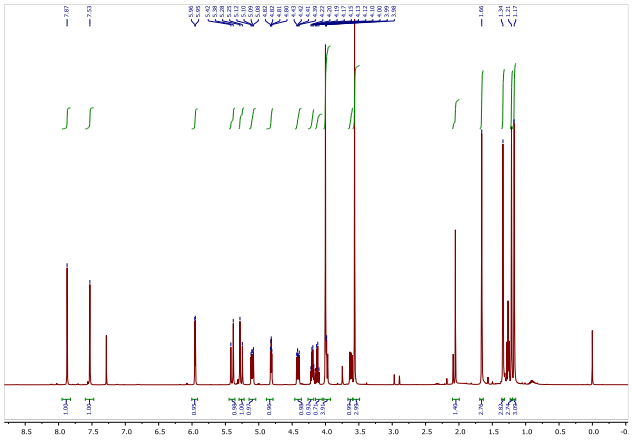


Figura 8. ^{1}H RMN para la glucofuranosa-triazol-teobromina.

Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización de un nuevo hibrido de carbohidrato-xantina utilizando como conector un corazón de triazol, mediante la reacción de cicloadición azida-alquino usando como catalizador yoduro de cobre (CuI). Los procesos de reacción se llevaron favorablemente obteniendo rendimientos superiores al 70 %. Su síntesis y obtención en buenos rendimientos permitirá a nuestro grupo de trabajo estudiar su potencial actividad biológica y su prometedora inhibición de la corrosión tal y como lo antecedentes algunos reportes hachos en el mismo laboratorio.

El nuevo gliconjugado fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de Infrarrojo (IR), RMN ^{1}H ^{13}C

Agradecimientos

Se agradece a la UAM proyecto CB012-19 y al CONACYT proyectos 1014, 255819 y beca de licenciatura 30275, por los recursos aportados.

Referencias

Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V.V., Van der Eycken E. (2004). A microwave-assisted click chemistry synthesis of 1,4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles via a copper (I)-catalyzed three-component reaction. *Organic Letters, 6*(23), 4223-4225, 2004.

Espinoza-Vázquez A., Cervantes-Robles M.A., Negrón-Silva G.E., Rodríguez-Gómez F.J., Palomar-Pardavé M., Lomas-Romero L., Ángeles-Beltrán D., Pérez-Martínez D., (2019). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci., 14,* 9206–9220, 2019.

Espinoza-Vázquez A., Rodríguez-Gómez F.J., Martínez-Cruz I.K., Ángeles-Beltrán D., Negrón-Silva G.E., Palomar-Pardavé M., Lomas-Romero L. Pérez-Martínez D., Navarrete-López A.M., (2019). Adsorption and corrosion inhibition behavior of new theophylline-triazole based derivatives for steel in acidic medium. *Royal Society Open Science,* 6: 181738.

Espinoza A., Rodríguez-Gómez F., Negrón Silva G.E., González-Olvera R., Ángeles Beltrán D., Palomar-Pardavé M., Miralrio A., Castro M., (2020). Fluconazole and fragments as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel immersed in 1M HCl. *Corrosion Science 174,* 108853

Espinoza-Vázquez F.J. Rodríguez Gómez I. K. Martínez Cruz G. Negrón Silva G.E., Palomar-Pardavé M. (2018). Determination of Inhibition Properties of Caffeine, Theophylline and their Allylic and Propargylic Derivatives on API 5L X70 Steel Immerse in 1M HCl. *ECS Transactions, 84* (1) 165-171.

Feldman A.K., Colasson B., Fokin V.V. (2004). One-pot synthesis of 1, 4-disubstituted 1, 2,3-triazoles from in situ generated azides. *Organic letters, 6*(22), 3897-3899.

Huisgen R. (1963). Kinetics and mechanism of 1, 3-dipolar cycloadditions. *Angewandte Chemie International Edition, 2*(11), 633-645.

Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B.A. (2002). Stepwise huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes. *Angewandte Chemie, 114*(14), 2708-2711.

Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *The Journal of organic chemistry, 67*(9), 3057-3064.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Influencia de la fase cristalina del material tipo hidrotalcita Cu/Al en la síntesis de triazoles derivados de diosgenina

Montoya Sánchez Karen Guadalupe[1], Ángeles Beltrán Deyanira*[1], López Medina Ricardo[2], Lara Corona Víctor Hugo[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 Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340. México.

Autor para correspondencia: dab@uam.azc.mx

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
27/octubre/2020

Palabras clave:
Cu/Al hidrotalcitas,
triazol,
diosgenina

Keywords:
Cu/Al hydrotalcites,
triazol,
diosgenine

RESUMEN

Se sintetizaron hidrotalcitas Cu/Al por la técnica asistida por ultrasonido con relaciones 2:1 y 3:1 de los respectivos cationes. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por DRX, SEM-EDS y FT-IR. Ambos materiales se utilizaron como catalizadores en la síntesis de un triazol derivado de la diosgenina mediante una reacción “Click”. Se observó distinto comportamiento catalítico en la obtención del compuesto orgánico en función de las fases cristalinas presentes en los materiales obtenidos.

ABSTRACT

Cu/Al hydrotalcites were synthesized by the ultrasound-assisted technique with 2:1 and 3:1 ratios of the respective cations. The solids obtained were characterized by DRX, SEM-EDS and FT-IR. Both materials were used as catalysts in the synthesis of a triazole derived from diosgenin by a "Click" reaction. Different catalytic behavior was observed in the organic compound yields, depending on the crystalline phases present in the obtained materials.

Introducción

Hidrotalcitas

En la Química Orgánica moderna el uso de catalizadores eficientes, recuperables y reutilizables ha motivado el desarrollo de distintas vertientes de la catálisis heterogénea. En este contexto el uso de materiales catalíticos como los hidróxidos dobles laminares (HDLs) o compuestos del tipo hidrotalcitas es de interés en nuestro grupo de investigación. Los HDL son hidróxidos mixtos con cationes di- y trivalentes asociados a diferentes aniones con fórmula $[\boldsymbol{M(II)_{1-X}\,M(III)_X\,(OH)_2(A^{n-})\,x/n}]\cdot\boldsymbol{mH_2O}$, que pertenecen a la familia de las arcillas aniónicas, donde M(II) y M(III) corresponden a metales con cargas $\mathbf{2}^+$ y $\mathbf{3}^+$, respectivamente; el término $(\boldsymbol{A^{n-}})\ \boldsymbol{x/n}$ se refiere a la presencia de un anión que estabiliza la carga positiva generada por la incorporación del metal en estado de oxidación $\mathbf{3}^+$ en la red de un hidróxido de un metal divalente (1,2).

La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de la brucita $[Mg(OH_2)]$, en la cual el catión Mg^{2+} está situado en el centro de un octaedro y coordinado a seis grupos OH^-. En este compuesto los octaedros comparten los lados formando láminas planas e infinitas que se apilan unas sobre otras y que se mantienen unidas a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno. **Figura 1** (Lwin Y et al., 2001).

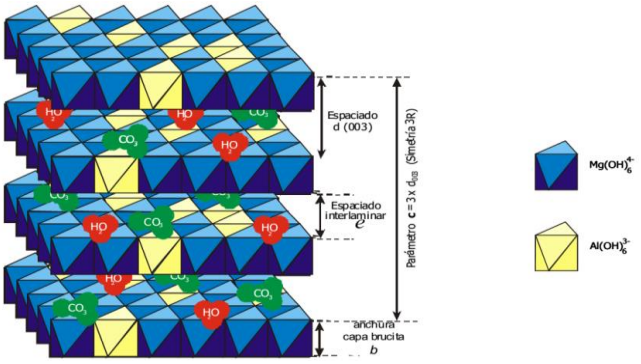


Figura 1. Estructura de un compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al (Lwin Y et al., 2001b).

Hidrotalcitas Cu/Al

Las hidrotalcitas Cu/Al se han sintetizado mediante la técnica de coprecipitación al utilizar precursores de nitratos metálicos y carbonato de sodio, por lo que al analizar su fase cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA), la fase cristalina que es similar a la hidrotalcita está presente como componente principal en todos los precipitados, es por ello que las estructuras de las hidrotalcitas que contienen Cu-Al se pueden preparar en una amplia gama de proporciones metálicas, en la obtención de las hidrotalcitas con alta relación Cu/Al, el exceso de Cu da como resultado la formación de la fase malaquita, mientras que en los de baja relación Cu/Al puede presentar especies de Al puro amorfas (Lwin Y et al.,2001c).

Las hidrotalcitas Cu/Al se han utilizado exitosamente en adsorción de CO_2, oxidación de estireno y fenol, oxidación de clorofenoles, entre muchas otras, por lo que la actividad catalítica y selectiva de estos catalizadores está determinada por su composición química, los procesos de activación, así como sus condiciones de reacción. **Figura 2.**

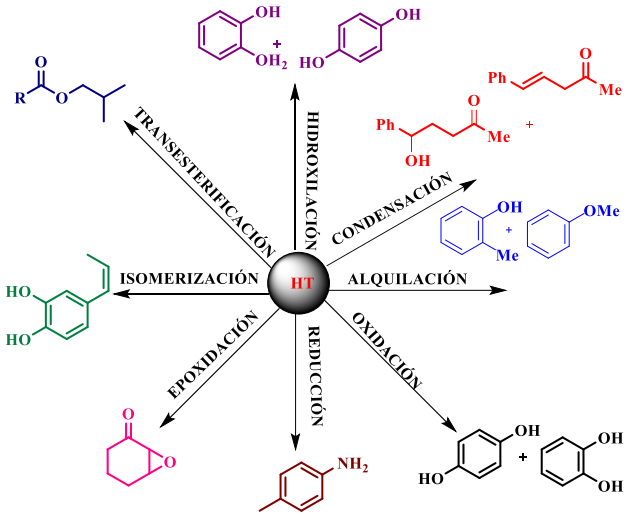


Figura 2. Aplicaciones de las hidrotalcitas [HTs] en síntesis orgánica utilizado como catalizador.

En el grupo de investigación se han utilizado exitosamente materiales tipo hidrotalcita tipo hidrotalcita Cu/Al en la síntesis de distintos tipos de triazoles, los cuales son compuestos de gran interés por su actividad biológica e inhibidora de la corrosión de aceros.

En el presente trabajo, se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita o HDL Cu/Al con relaciones molares 2:1 y 3:1 por la técnica asistida por microondas y se estudió la influencia de las fases cristalinas presentes en los materiales obtenidos al utilizarlos como catalizadores heterogéneos en la síntesis de un triazol derivado de diosgenina.

Metodología

Hidrotalcita Cu/Al

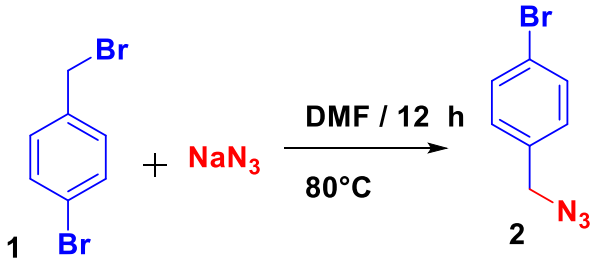
En un vaso de precipitados se colocaron 3.86 gr de $Cu(NO_3)_2{\cdot}2.5H_2O$ con 3.12 gr de $Al(NO_3){\cdot}9H_2O$ (3:1) y 30 mL de agua destilada, la mezcla se mantuvo en agitación

y calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 40°C y un pH inicial de 5. Posteriormente, se incrementó la temperatura a 80°C y se adicionó gota a gota una solución acuosa de Na_2CO_3 0.5M (66ml, en 90min, pH 11, se obtuvo un gel verde turquesa). El gel obtenido se trató en un reactor de microondas CEM Labmate ® a 90 W y 70°C, durante 5 minutos. Después del tratamiento se obtuvo una suspensión con pH de 9-11 con coloración verde turquesa. El sólido obtenido se filtró y se secó en una estufa a 110°C durante 18 hrs finalmente, se trituró en un mortero de ágata. (Santiago 2019).

El procedimiento anterior se repitió pero para obtener una HDL Cu/Al con relación 2:1. (Montoya 2019).

Síntesis de 1-(azidometil)-4-bromo benceno.

En un tubo sellado con su respectivo agitador magnético se colocó el 4-bromobencil-bromuro **1** (1 g, 4.71mmol) y la azida de sodio (0.0260 g, 5.65 mmol) en 7 mL de DMF anhidra, la mezcla de reacción fue llevada a agitación constante durante 12 horas a 80°C. Una vez pasado ese tiempo se adicionó agua y el crudo se extrajo con acetato de etilo y una solución de cloruro de amonio, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida en un rotavapor. El residuo se purificó por columna cromatográfica (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 8:1) para dar 0.7634 g de la azida **2** con apariencia de aceite amarillo en un 90% de rendimiento. Los datos espectroscópicos corresponden a los ya reportados. (Cilliers et al 2019). **Esquema 1.**

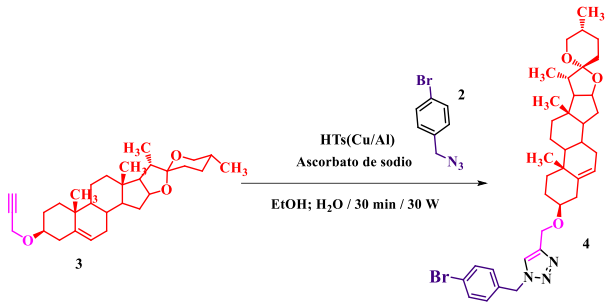


Esquema1. Síntesis de la azida orgánica mediante una reacción de SN_2.

Triazol derivado de la diosgenina

1-fenil- (1Br-1,2,3-triazol-4il) metoxi diosgenina

En un tubo para microondas se colocó, la diosgenina propargilada **3** (0.050g 0.12 mmol), ascorbato de sodio (0.012 mmol), azida orgánica **2** (0.14 mmol), 1mL de una solución $EtOH/H_2O$ (1:1) y 0.010g de hidróxido doble laminar (HDL) Cu/Al, se utilizaron los materiales obtenidos con dos relaciones molares, 2:1 y 3:1. 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 siguió mediante cromatografía 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 purificó por columna cromatográfica. **Esquema 2.**



Esquema 2. Síntesis de triazol derivado de diosgenina catalizador por HDL Cu/Al con relación 3:1.

Resultados y discusión

Tanto el HDL Cu/Al 2:1 como el 3:1 se analizaron por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips X´Pert con CuKα. En la **Figura 3** se observa el comparativo de los Difractogramas, en los que se observa la presencia de dos fases cristalinas la fase hidrotalcita cobre aluminio (Ref. Cod. 00-0046-0099) y la fase malaquita o carbonato hidróxido de cobre (Ref. Cod. 01-075-1163). Además, se puede notar que la muestra 3:1 es más cristalina que la muestra 2:1.

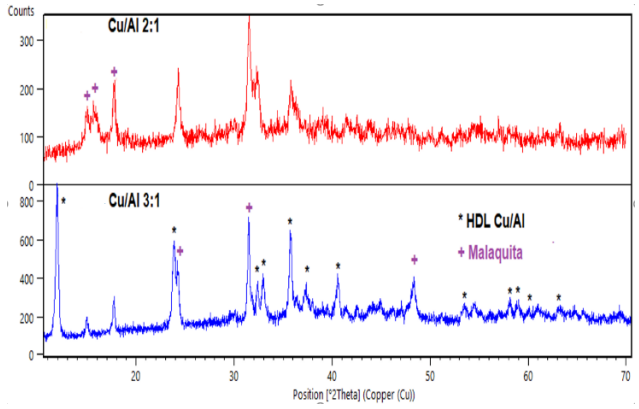


Figura 3. Difractogramas de los HDL Cu/Al.

Con ayuda del software X´Pert High Score se obtuvo la siguiente distribución de fases descrita en la tabla 1 y se cuantificó un 12% de trazas de materias primas en la muestra 2:1.

Tabla 1. Relación de fases cristalográficas de la HTs Cu/Al con relación molar 2:1 y 3:1.

Cu/Al	%Hidrotalcita	% Malaquita
2:1	78	10
3:1	90	10

Por microscopía electrónica de barrido con el detector de electrones secundarios, se observaron ambos materiales y se pudo notar que el material 2:1 está constituido por aglomerados de material con algunos cristales en forma de barra. **Figuras 4 y 5.**

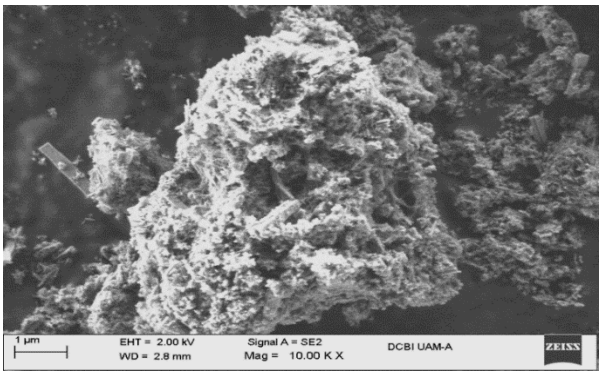


Figura 4. Micrografía de la muestra 2:1 a 10,000 aumentos.

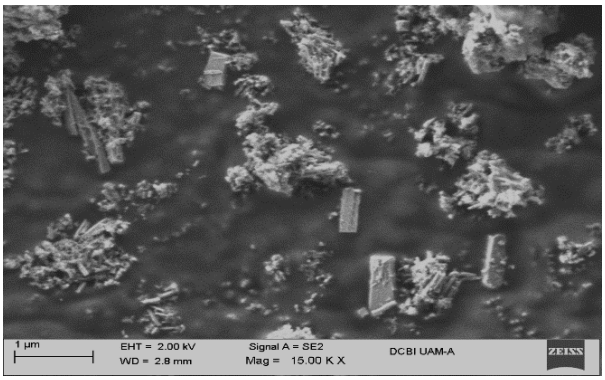


Figura 5. Micrografía de la muestra 2:1 a 15,000 aumentos.

En la muestra 3:1 está formada por aglomerados de hojuelas del HDL Cu/Al pero se observó predominio de los cristales en forma de barras. **Figura 6.**

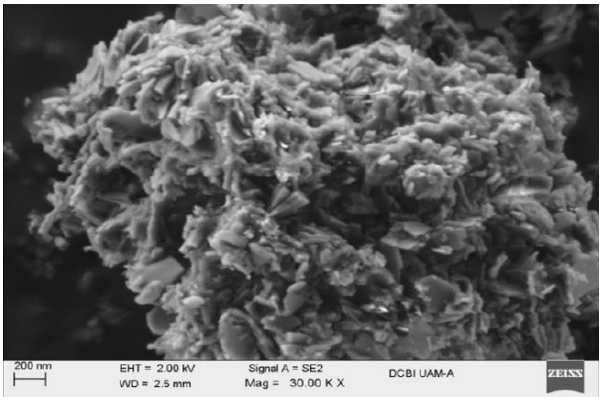


Figura 6. Micrografía de la muestra 3:1 a 30,000 aumentos.

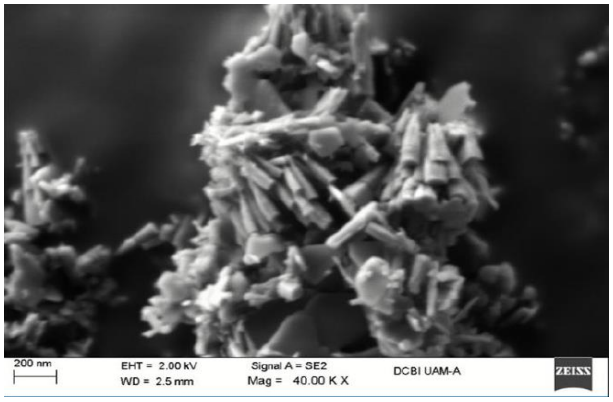


Figura 7. Micrografía de la muestra 3:1 a 40,000 aumentos.

Por EDS se obtuvo la composición de ambas muestras, en la 2:1 se observa la presencia de Cu en un 28.82% **Figura 8** y en la muestra 3:1 un 56.98% **Figura 9**.

Elemento	% Peso
C K	8.49
O K	44.65
Na K	9.31
Al K	8.50
Si K	0.24
Cu L	28.82
Total	100.00

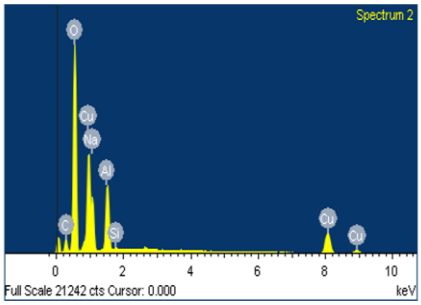


Figura 8. Espectro de emisión y composición del HDL 2:1.

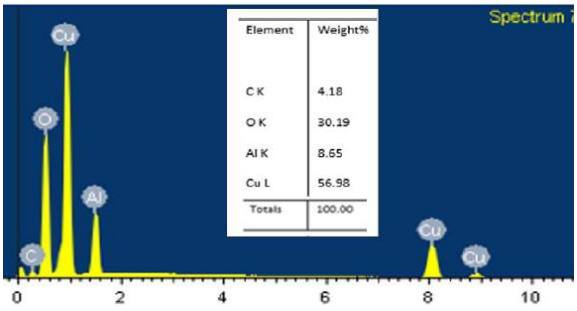


Figura 9. Espectro de emisión y composición del HDL 3:1.

Mediante la espectroscopia de infrarrojo se observaron las vibraciones correspondientes a los grupos característicos del HDL Cu/Alrelación 2:1; en 3017.01 cm^{-1} de los grupos OH, en 1498.28 cm^{-1} de la banda estiramiento de los carbonatos, en 1386.19 cm^{-1} de los nitratos y en 845.65 a 923.10 cm^{-1} las vibraciones correspondientes a las interacciones metal-oxígeno-metal. **Figura10.**

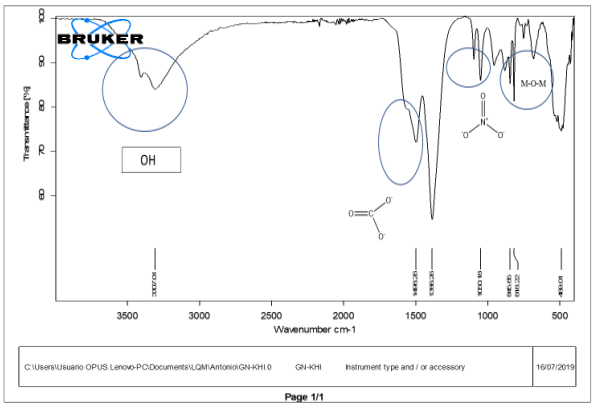


Figura 10. Espectro de FT-IR del HDL Cu/Al 2:1.

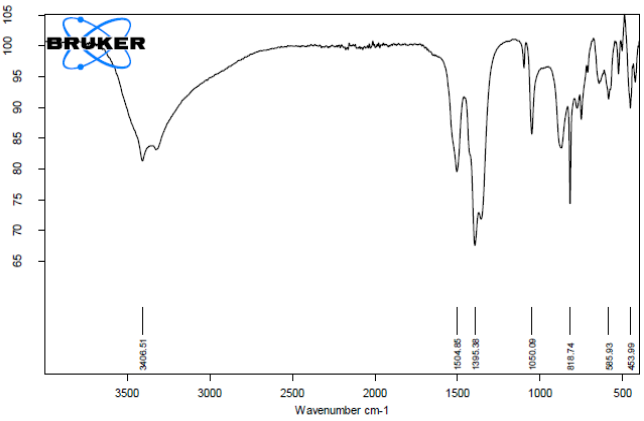


Figura 11. Espectro de FT-IR del HDL Cu/Al 3:1.

Como se puede observar en la figura 11, tabla 2, al evaluar la actividad catalítica de ambos HDL Cu/Al se obtuvo un mejor rendimiento en la obtención del triazol derivado de disogenina usando el material con la relación 3:1 que con el 2:1, tribuimos lo anterior a que el Cu presente en el HDL Cu/Al 3:1 está en mayor proporción además de que, dicho material es más cristalino y la fase hidrotalcita predominó sobre la fase malaquita, lo anterior favoreció su actividad catalítica en comparación con el HDL Cu/Al con relación 2:1 que es menos cristalino, tiene impurezas y una mayor proporción de fase malaquita.

Tabla2. Comparación de relación de la Hidrotalcita HTs(Cu/Al) en la síntesis de triazol derivado de diosgenina.

HDL Cu/Al	Rendimiento del triazol derivado de diosgenina
3:1	56%
2:1	35%

1-fenil- (1Br-1,2,3-triazol-4il) metoxi diosgenina

Purificado por columna cromatográfica (hexano: acetato de etilo 2:1) para dar 0.028g (56%) **4** como un sólido blanco con un p.f = 196-198 °C. $[\alpha]_D^{25}$=-9.0 (c 1, $CHCl_3$). FT-IR/ATR IR (ATR) ν_{max} 2951, 1326, 1170cm^{-1}. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.46 (s, 2H), 5.33 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.66 (s, 2H), 3.30 (s, 1H), 2.36 (s, 1H), 2.27 – 2.17 (m, 1H), 2.05 – 1.74 (m, 6H), 1.67 – 1.23 (m, 16H), 1.20 – 1.01 (m, 8H), 0.91 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.87 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H), 0.86 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.79, 133.78, 132.43, 129.90, 123.07, 121.99, 79.21, 77.48, 77.16, 76.84, 56.91, 56.30, 53.63, 50.30, 42.47, 39.92, 39.67, 39.16, 37.31, 36.99, 36.34, 35.93, 32.08, 32.03, 28.44, 28.38, 28.16, 24.43, 23.97, 22.96, 22.71, 21.21, 19.50, 18.86, 12.00.

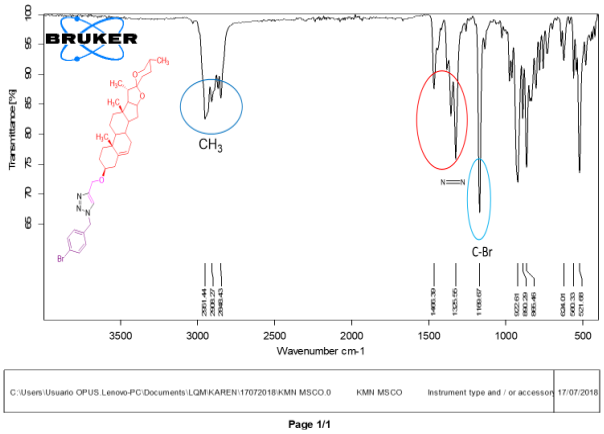


Figura 12. Espectro de FT-IR del triazol derivado de la diosgenina.

El subsecuente análisis estructural para el policiclo **4** 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 1H, otra de las señales escalares importantes son los hidrógenos bencílicos HA y HA´ que aparecen como una señal simple en 4.66 y que integra para 2H, finalmente otra señal importante son los hidrógenos alílicos HB y HB´ que se desplazan en 5.46 ppm y que aparecen como una señal simple e integran para 2H ver Figura 13 y 14.

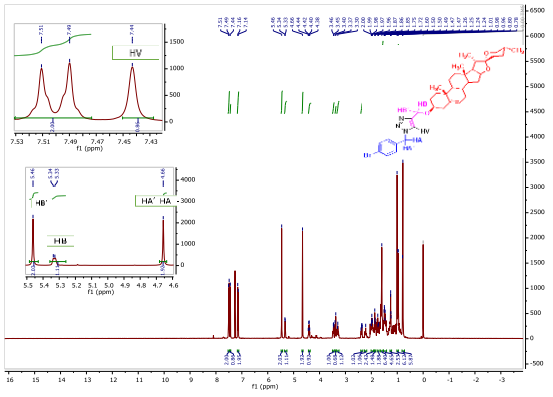


Figura 13. ^{1}H-RMN del triazol derivado de la diosgenina.

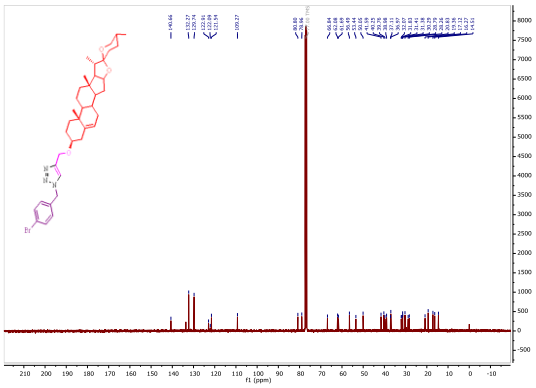


Figura 14: ^{13}C-RMN del triazol derivado de la diosgenina.

Conclusiones

Se logró la síntesis del triazol puro derivado de diosgenina. Se demostró que en la síntesis de un HDL Cu/Al por la técnica asistida por microondas se obtiene la fase hidrotaltica Cu/Al en mayor proporción utilizando la relación molar 3:1, mientras que con 2:1 se obtiene un material con mayor proporción de fase malaquita.

Se demostró que el hidróxido doble laminar (LDH) Cu/Al es un catalizador heterogéneo eficiente en este tipo de reacción.

Los tiempos de reacción son más cortos utilizando el catalizador hidróxido doble laminar (LDH) Cu/Al. Las reacciones se realizaron asistidas por microondas obteniendo mejor rendimiento con el HDL Cu/Al 3:1.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM por los recursos provenientes del proyecto CB012-19, al CONACYT (1014, 255819), al Programa Especial de Apoyo a la Investigación de la UAM, así como por la beca de ayudante SNI 2139 de Karen Montoya. Gracias también a los laboratorios de RMN de la UAM-A y UAM-I, así como al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la UAM-A.

Referencias

Al-Khuzaie MGA, Al-Majidi SMH: (2012). Iraqi J. Sci 2014; 55 (2B), 582-593 2) Hanif M, Saleem M, Hussain MT, Rama NH, Zaib S, Aslam MAM, Jones PG and Iqbal JJ. Braz. *Chem. Soc. 23*(5):854-860.

Bascal Z, Holden-Dye L, Willis RJ, Smith SWG, Walker RJ. (1996). 112: 253–269. [c] Biagi G, Giorgi I, Livi O, Lucacchini A, Martini C, Scartoni VJ. Pharm Sci. (1993); 82: 893–896. [d] Moltzen EK, Pedersen H, Bogeso KP, Meier E, Frederiksen K, Sanchez C, Lembol KL. *J Med Chem.* (1994); 37: 4085–4099.

Bhunia P.D., Pallavi M.C., Bonam-S.S.R., Reddy A., Verma Y., Sampath-Kumar H.M. (2015). Design, Synthesis, and Evaluation of Novel 1,2,3-Triazole-Tethered Glycolipids as Vaccine Adjuvants,689-703,2015.

Cilliers P., Seldon 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.

Greenwood P.D., Grenet E., Waser J. (2019). Palladium - Catalyzed Carbo - Oxygenation of Propargylic Amines using in Situ Tether Formation. Chemistry – *A European Journal*, 25(12), 3010-3013.

González O.R., Urquiza C.C.I., Negrón S.G.E., Angeles B.D., Lomas R.L., Gutiérrez C.A., Lara V.H., Santillan R., Morales S.J.A. (2019). Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water*, RSC Advances, 6,* 63660- 63666, 2016.

Lwin Y., Yarmo M. A., Yaakob Z., Mohamad A. B. Wan Daud W.R., (2001). Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin, 36*, 193–198.

Mohamed Ramadan El Sayed Aly, Hosam Ali Saad and Shams Hashim Abdel-Hafez, (2015). Synthesis, antimicrobial and cytotoxicity evaluation of new cholesterol congeners. *Beilstein J. Org. Chem., vol. 11,* 1922–1932.

Montoya-Sánchez K.G. (2019). Síntesis de triazoles derivados de colesterol y diosgenina. Proyecto de integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Morales S.J.A, Jaime V.M.A. García R.E., Cruz A.,, Angeles B.D., Lomas R.L., Negrón S.. G.E., Cárdenas J. (2013). Efficient Activity of Magnesium/Aluminium Hydrotalcite in the Synthesis of Amides, *RSC Adv., 3*, 23046-23050.

Negrón S.G.E., Guerra N., Lomas L., Gaviño R., Cárdenas J. (2003). Calcined Mg-Al Hydrotalcites Catalyst in the Regioselective Synthesis of Silylated Vicinal Azidohydrines, *Arkivoc, 11*, 179-184.

Santiago-Lozano B. (2019). Síntesis de los materiales hidróxido doble laminar Cu/Al y su óxido mixto Cu(Al)O y su evaluación, como catalizador en la obtención de un triazol derivado de benzimidazol. Proyecto de integración en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Soto C.D., Lara C.R.C., Pina C.M.S., Santillán R., Hernández H.M.T., Negrón S.G.E., Pérez C.E., Rincón S. (2017). Solvent-free synthesis of 6β-phenylamine-cholestan-3β,5α-diol and (6β,25R)-phenylamine-spirostan-3β,5α-diol as potential antiproliferative agents. *Steroids.* 126, 92-100.

Wamhoff H. (1984). 1,2,3-Triazoles and their Benzo Derivatives Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Oxford: *Pergamon Press, Vol. 5.* P. 670–732.

Cerámicos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio

Rangel-Contreras Verónica[1*], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[2], Torres-Rodríguez Miguel[2], 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.

*Autor para correspondencia: rangelveronica2123@gmail.com

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Hidroxiapatita, adsorción, fluoruro

Keywords:
Hydroxyapatite, adsorption, fluoride

RESUMEN

La elevada concentración de iones fluoruro en agua en algunas regiones de México se ha convertido en un problema de salud, ya que con una ingesta continua de esta provoca fluorosis. Se realizó el estudio de adsorción de iones fluoruro en agua sintética utilizando hidroxiapatita. La hidroxiapatita se sintetizó bajo el método sol-gel y se tamizó para utilizarla en un sistema de columna. Partiendo de soluciones controladas de concentración inicial de 10 ppm y volumen de 100 ml, utilizando 3 g de HAp y con un tiempo de contacto de 24 h, se logró la adsorción de fluoruro del 99%, la capacidad de adsorción de la HAp es de 182.26 mgF^-/g HAp. Las concentraciones finales de las soluciones controladas están por debajo de los límites máximos permisibles tanto por la OMS como por la NOM-127-SSA1-1994. Por lo que este material adsorbente puede implementarse en sistemas de tratamiento de agua contaminada con fluoruro.

ABSTRACT

The high concentration of fluoride ions in water in some regions of Mexico has become a health problem, since with a continuous intake of this causes fluorosis. The fluoride ion adsorption study in synthetic water was performed using hydroxyapatite. Hydroxyapatite was synthesized under the sol-gel method and was used in a column system. Starting from controlled solutions of initial concentration of 10 ppm and 100 ml volume, using 3 g of HAp and with a contact time of 24 h, fluoride adsorption of 99% was achieved, the adsorption capacity of the HAp is 182.26 mgF^-/gHAp. The final concentrations of the controlled solutions are below the maximum permissible limits by both OMS and NOM-127-SSA1-1994. Thus, this adsorbent material can be implemented in water treatment systems polluted with fluoride.

Introducción

La Hidroxiapatita (HAp) es uno de los tres elementos principales que constituyen el cuerpo humano y se puede encontrar en el 60% de los huesos, el 97% en el esmalte dental y el 70% en la dentina. La HAp es un tipo de fosfato de calcio que posee una gran variedad de características, las cuales hacen que tenga una excelente compatibilidad biológica y ósea, capacidad de intercambio iónico y alta capacidad de adsorción, y esta última permite que una de sus aplicaciones sea en el control de parámetros ambientales como fluoruros en agua (Oshida, 2015). Los problemas de salud que se presentan al consumir de manera prolongada agua contaminada con fluoruros ocasionan enfermedades como la fluorosis dental y esquelética, donde la magnitud y tipo de lesión dependen de la dosis, tipo y tiempo de exposición, así como el estado fisiológico y nutricional del individuo (Grimaldo et al., 1995). La Organización Mundial de la Salud (OMS) indica que los niveles óptimos de fluoruros en agua de consumo humano se encuentran entre 0.5 y 1 ppm y el límite máximo permisible de fluoruros en agua potable es de 1.5 ppm (Mourabet et al., 2015).

En México se han detectado en diferentes regiones algunos pozos con alto contenido de fluoruros que se utilizan como abastecimiento de agua para consumo humano, los cuales han sido plenamente identificados en los estados de Baja California, Chihuahua, Durango, Sonora, Tamaulipas, Zacatecas, Aguascalientes, Guanajuato, San Luís Potosí y Jalisco (Lozano, 1992). Las concentraciones de fluoruros en los pozos contaminados en México van de 0.5 hasta 3.7 ppm en promedio, sin embargo, hay localidades en donde la concentración de fluoruros es mayor, tal es el caso de la localidad de Valle de Guadiana en Durango con un valor de 5.67 ppm (Gleason, 2002) y la Región de los Altos en Jalisco, donde los pozos registraron una concentración de entre 6.64 – 7.5 ppm (Hurtado et al., 2000) por mencionar algunos.

Debido a esta problemática de salud pública, se han diseñado diversos métodos para remover fluoruros en agua y estos se dividen en dos grupos: los métodos de remoción de alto costo, que incluyen técnicas como: osmosis inversa, intercambio iónico, método electroquímico, destilación y el método de coagulación y precipitación. Sin embargo, estos métodos no son factibles ni recomendables en nuestro país por las condiciones socioeconómicas, además de que los procesos de coagulación y precipitación implican adición de químicos en el agua, lo cual genera residuos en ella. Por otro lado, los métodos de remoción de bajo costo incluyen la técnica de adsorción con diversos materiales como alúmina activada y carbón animal. (Trejo y Hernández, 2004). Y en base a esto, se han realizado investigaciones utilizando diversos materiales a base de calcio debido a la excelente afinidad por el fluoruro, bajo costo en la naturaleza y biocompatibilidad con el cuerpo humano (Sanghranta y Tanvir, 2015), tal es el caso de la Hidroxiapatita (HAp) que es un potencial adsorbente para la eliminación de plomo, así como para la reducción de arsénico y flúor en aguas de abastecimiento humano (Coreño et al., 2010).

Aunque la HAp se ha estudiado como adsorbente de fluoruros en diferentes condiciones (Banerjee et al., 2007) uno de los objetivos de este estudio fue centrarse en el tamaño de partícula de la HAp y comprobar que un menor tamaño de partícula mejora la capacidad de adsorción de la HAp dentro del amplio espectro de los estudios de adsorción.

Metodología

Síntesis de HAp

La síntesis de la HAp se realizó utilizando el método de (Rojas-Trigos et al., 2018) quienes usan el método de síntesis de sol-gel. Se prepararon 2 muestras de HAp, la primera sin tamizar (HAp) y la segunda tamizada (HApT) a un tamaño de partícula de 0.200 mm, correspondiente a un Mesh No. 70.

Estudio de Adsorción

Estudio con HAp sin tamizar

El estudio de adsorción se realizó en un sistema de columna de flujo descendente, utilizando 3 g de HAp sin tamizar, con 100 ml de una solución de 10 ppm de F^-. La solución permaneció en contacto con el material adsorbente durante 24 h, después se dejó pasar gota a gota toda la solución.

Finalmente se midió la concentración de F^- con un módulo marca Orion modelo 710A y un electrodo marco Orion modelo 9609BNWP. Para medir la concentración de flúor se tomaron 2 ml del efluente con 2 ml de TISAB EXT-7024-F y se midió la concentración de flúor con el electrodo selectivo previamente calibrado. La figura 1 muestra el procedimiento del estudio de adsorción.

Estudio con HAp tamizada

Este estudio se realizó siguiendo el mismo procedimiento que es estudio de HAp sin tamizar, pero en la columna se colocó un lecho de 3 cm de zeolita natural tipo clinoptilolita del estado de Oaxaca, la cual no es capaz de adsorber F^- en su estado natural (Sampedro, 2018) con el fin de soportar los 3 g de HApT y evitar se colapse el flujo.



Figura 1. Fotografías del procedimiento del estudio de adsorción.

Vida útil del adsorbente (ciclos de tratamiento)

El número de ciclos de remoción de flúor en la columna de flujo descendente para las muestras de HAp y HApT permitió determinar los miligramos de flúor removidos por gramo de material.

Caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por 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 EDS marca Oxford y por Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo X'pert.

Resultados y discusión

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 2, A-B, se presentan las micrografías de las muestras sintetizadas de la HAp y HApT, se observaron algunos cristales tendiendo a forma esférica y en la figura 2, C-D, se presentan las micrografías de las muestras de HAp_F y HApT_F después del estudio de adsorción.

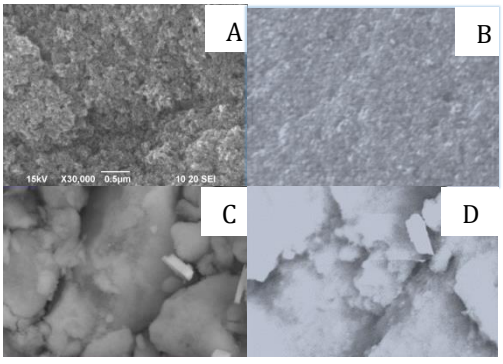


Figura 2. Micrografias por SEM **A.** HAp, **B.** HApT, **C.** HAp_F y **D.** HApT_F.

En la figura 3, A-B, se presentan los análisis EDS de las muestras sintetizadas de HAp y HApT y en la figura 3,C-D, se presentan los análisis EDS de las muestras de HAp_F y HApT_F después del estudio de adsorción.

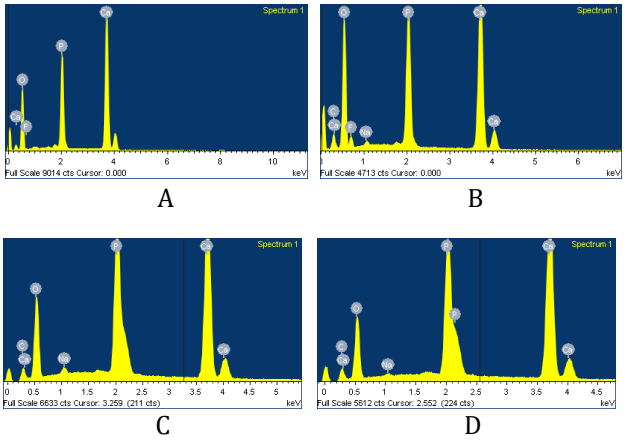


Figura 3. Análisis SEM/EDS **A.** HAp, **B.** HApT, **C.** Hap_F y **D.** HApT_F.

En la tabla 1, se muestran los porcentajes en peso de cada una de las muestras, se demuestra la aparición de flúor en las muestras después del estudio de adsorción, encontrandose un alto contenido en la muestra de HApT_F, comprobando así que un menor tamaño de partícula incrementa la capacidad de adsorción.

Tabla 1. Análisis elemental obtenido a partir del análisis SEM/EDS para HAp, HApT, HAp_F y HApT_F.

Muestra	Elementos (% en peso)					
	C	O	F	Na	P	Ca
HAp	5.91	44.15	--	0.79	14.88	34.27
HApT	6.22	47.57	--	1.18	14.94	30.08
HAp_F	5.07	50.07	1.56	--	14.57	28.74
HApT_F	5.59	46.63	6.77	0.46	13.67	26.88

Espectroscopía Infrarroja

En la figura 4, se presentan los espectros FTIR de la HApT y HApT_F, 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-}), ν3 (PO_4^{3-}). Las bandas anchas a 3400 cm^{-1} y 1644 cm^{-1} muestrsn la presencia de agua adsorbida y las tres bandas en 3570, 2955 y 1462 cm^{-1} corresponden a la presencia de flúor (Shen et al., 2016).

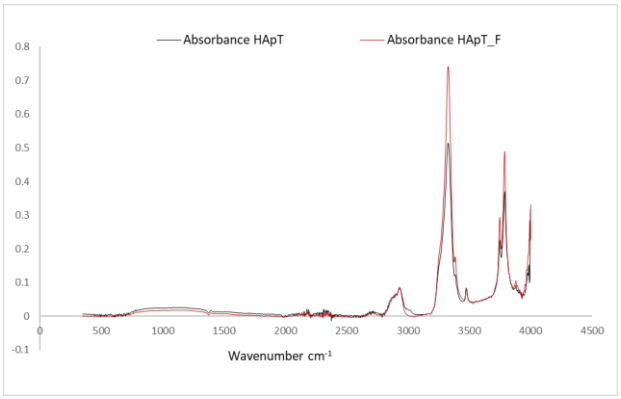


Figura 4. Análisis FTIR de la HApT y HApT_F.

Difracción de rayos X

El anáilisis de XRD de la muestra de HApT se muestra en la figura 5, en el espectro se observan los picos del patrón de difracción de la hidroxipatita 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 de la hidroxiapatita. El análisis de XRD de la muestra de HApT_F se muestra en la figura 6, en el espectro se observan los picos del patrón por el fluoruro de calcio en el ángulo 2Θ = 28.2°, 47.2°, 55.56° y 68.76°.

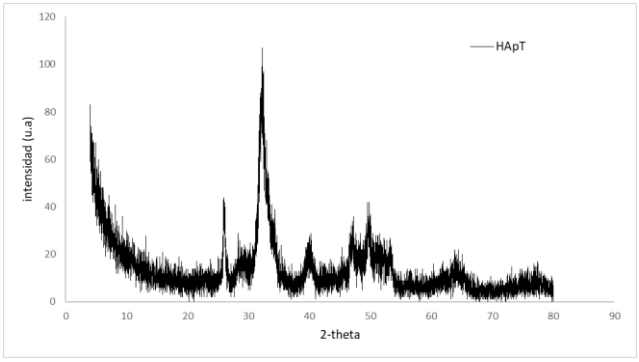


Figura 5. Difractograma XRD de la HApT.

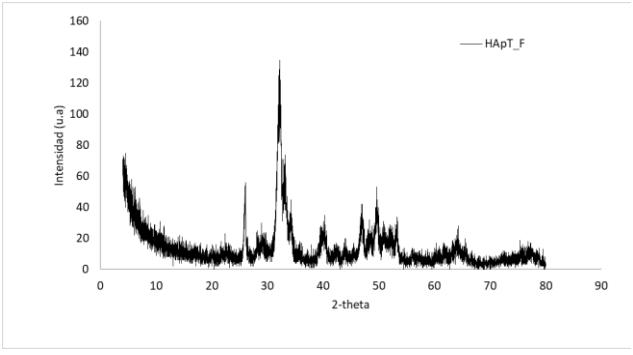


Figura 6. Difractograma XRD de la HApT_F.

Resultados del estudio de adsorción

Los resultados del estudio de adsorción de la HAp y HApT, muestran claramente que el tamaño de partícula influye en el proceso de adsorción, en la tabla 2 se muestran los resultados del estudio de adsorción de fluoruros utilizando ambos materiales, en las tablas 3 y 4 se muestran el número de ciclos de tratamiento de cada uno de los materiales adsorbentes y en la tabla 5, se muestran los resultados de la capacidad de adsorción (mg de F^- por g de material adsorbente) obtenidos de los resultados del analísis del ciclo de vida de cada uno de los materiles.

Tabla 2. Resultados del estudio de adsorción de la HAp y HApT.

Material	Ci (ppm)	Cf (ppm)
HAp	10	0.2
HApT	10	0.1

Tabla 3. Ciclos de tratamiento con HAp.

Estudio	Ci (ppm)	Cf (ppm)	Vol (mL)	Tiempo (h)
1	10	0.2	100	24
2	10	0.2	100	24
3	10	0.2	100	24
4	10	0.2	100	24
5	10	0.2	100	24
6	100	0.2	7	10
6	100	0.2	7	20
6	100	0.2	7	30
6	100	0.2	7	40
6	100	1.3	7	50
6	100	5.3	7	60
		Vol. Total	42	
		Vol. Tot. Est.	542	

Tabla 4. Ciclos de tratamiento con HApT.

Material	Cap.Ads. (mg F^-/g HAp)
HAp	47.4
HApT	182.26

Tabla 5. Resultados de la capacidad de adsorción de HAp Y HApT.

Estudio	Ci (ppm)	Cf (ppm)	Vol (mL)	Tiempo (h)
1	10	0.1	100	24
2	10	0.1	100	24
3	10	0.1	100	24
4	10	0.1	100	24
5	10	0.1	100	24
6	100	0.1	50	1
7	100	0.1	50	24
8	100	0.1	50	24
9	100	0.1	50	24
Estudio	Ci (ppm)	Cf (ppm)	Vol (mL)	T (min)
10	100	0.8	5	20
10	100	1.5	5	40
10	100	>>10	5	60
		Vol Total	15	
		Vol tot Est	715	

Conclusiones

Se determinó que la hidroxiapatita (HAp) es un material eficiente en la adsorción de fluoruros en agua, ya que presentó una eficiencia de remoción del 98%, sin embargo, la hidroxiapatita tamizada (HApT) es un material con una eficiencia de adsorción mucho mayor con respecto a la no tamizada (HAp), ya que presentó una eficiencia de adsorción del 100%, por lo que se logró reducir la concentración de F^- por debajo de los límites establecidos por la OMS. Estos resultados se pueden verificar tanto con el análisis SEM/EDS, como con el valor obtenido de la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales, en los cuales se determinó que la capacidad de adsorción de la HApT es casi 4 veces mayor que la de HAp, por lo tanto, y con base a los resultados del estudio de adsorción obtenidos, se puede concluir que la HApT es un excelente material para la remoción de fluoruros en agua contaminada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio G-105 de la UAM Azcapotzalco donde se realizó este trabajo y Rangel-Contreras agradece a CONACyT por la beca de maestría.

Referencias

Banerjee A., Bandyopadhyay A., Bose S. (2007). Hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, densification, and cell-materials interaction. *Materials Science and Engineering* 27, 729-735.

Coreño J.A., Mújica M.C., Hernández D.C., Herrera A.M.G., García J.S. (2010). Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas. *Superficies y Vacío* 23, 161-165.

Gleason S.V. (2002). Riesgo Sanitario Ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. *Comisión Nacional del Agua. Gerenc. Saneam. Y Calidad del agua*, 15.

Grimaldo M., Borja-Aburto V.H., Ramírez A.L., Ponce M., Rosas, M., Díaz-Farriga, F. (1995). Endemic Fluorosis in San Luís Potosí, México. I. Identification of risk factors associated with human exposure to fluoride. *Environ Res* 68, 25-30.

Hurtado R.J., Gardea T.J., Tiemann K, J. (2000). Fluoride occurrence in tap water at "Los Altos de Jalisco" in the central México region. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research,* 211-219.

Lozano V.M. (1992). Fluorosis Dental en Ensenada Baja California. *Rev. ADM* 49, 340-344.

Mourabet M.A., El Rhilassi H., El Boujaady M., Bennani-Ziatni M., El Hamri A., Taitai A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society,* 19, 603-615.

Oshida Y. (2015). Hydroxyapatite Synthesis and Applications. 1ª ed. *Momentum Press, LLC*, 1-5.

Rojas-Trigos J.B., Jiménez-Flores Y., Suárez V., Suárez-Quezada M., Nogal U. (2018). Sol-Gel Synthesis of Calcium-Deficient Hidroxyapatite: Influence of the pH Behaviour during Synthesis on the Structural, Chemical Composition and Physical Properties, *Powder Technology*, 79-96.

Sampedro J.D. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Shen J., Jin B., Jiang Q., Hu Y., Wang X. (2016) Morphology-controlled synthesis of fluorapatite nano/microstructures via surfactabt-assited hydro thermal process. *Materials and Design* 97, 201-212.

Sanghranta S.W. Tanvir A. (2015). Fluoride removal from wáter by calcium materials: A state-of-the-Art Review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 4, 8090-8102.

Trejo R.V. Hernández V.M. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica* 25. Recuperado el 20 de enero de 2019 de https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402504

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Propiedades estructurales y morfológicas de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por sol-gel y combustión

De la Huerta-Hernández Gloria Elena[1]*, Rosales Escalante Erik Ulises[1], Tejeda-Cruz Adriana[1], Chávez-Carvayar José Álvaro[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica, C.U., Ciudad de México. C.P. 04510. 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: gloriaelenadelahuerta@gmail.com

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
16/marzo/2020

Palabras clave:
Sol-gel,
combustión,
perovskitas

Keywords:
Sol-gel,
combustion,
perovskites

RESUMEN

Las celdas de combustible de óxidos sólidos, CCOS (*SOFC* por sus siglas en inglés) son dispositivos altamente eficientes, amigables con el ambiente, que convierten la energía química del hidrógeno directamente en energía eléctrica. Sin embargo la alta temperatura de operación limita el uso materiales en cuanto a sus componentes. Uno de los objetivos en las CCOS consiste en la búsqueda de nuevos materiales que permitan reducir su temperatura de operación y así obtener CCOS de temperatura intermedia, CCOS-TI. En este trabajo se sintetizó el compuesto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ por los métodos sol-gel y combustión con el propósito de analizar sus propiedades estructurales y morfológicas y así determinar el método que nos permita un mejor control de ellas y que conlleve a su aplicación como cátodo en una CCOS.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells, SOFC, are highly efficient and environmentally friendly devices that convert hydrogen chemical energy directly into electrical energy. However, the high operating temperature limits the use of materials in terms of their components. One of the objectives in SOFC is the search for new materials that reduce its operating temperature and thus obtain intermediate temperature SOFC, IT-SOFC. In this work, the compound $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ was synthesized by the sol-gel and combustion methods in order to analyze its structural and morphological properties and thus determine the method that allows to a better control of these properties and that leads to their application as a cathode in a SOFC.

Introducción

Actualmente la búsqueda de nuevas tecnologías para el progreso de la sociedad se ha enfocado al estudio de nanomateriales, es decir, materiales con estructuras cristalinas de tamaños nanométricos, cuyas propiedades físicas y características específicas, permiten su aplicación en diversas áreas como electroquímica, catálisis, remediación ambiental, almacenamiento de energía, entre otras (Lu *et al*., 2007, Medintz *et al*., 2005).

Entre las propiedades de los nanometariales que presentan un mayor interés se encuentran las electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas (Daniel y Astruc, 2004). Dentro de esta categoría, aquellos con estructura perovskita son especialmente interesantes, debido a la enorme cantidad de materiales que conforman esta familia.

La estructura tipo perovskita está constituida de átomos altamente simétricos cuya celda unitaria puede deformarse fácilmente, lo que permite la obtención de fases, no cubicas, relacionadas como tetragonal, ortorrómbica, romboédrica y monoclínica. La fórmula química general para una estructura perovskita es ABO_3, Figura 1 (Alvarado *et al*., 2015).

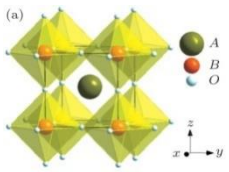


Figura 1. Estructura tipo perovskita ABO_3.

En este estudio, se analizan las potenciales propiedades de un compuesto a base de lantano, con estructura perovskita que contiene metales de transición en los sitios A y B, $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$, debido a que presenta una simetría romboédrica (R-3c)/ortorrómbica (*Pnma*), una porosidad controlada y un tamaño de cristal nanométrico (Alvarado et al., 2015). Este compuesto ha sido estudiado por su alta conductividad eléctrica y su coeficiente de expansión térmica compatible con cerámicos que han sido utilizados como electrolitos sólidos, estas características permiten que este material sea considerado como un potencial electrodo en celdas de combustible de óxidos sólidos Bevilaqua et al. 2006).

Ya que las propiedades físicas de un material se obtienen, en gran medida, por el método de síntesis, en este trabajo se utilizaron dos métodos de síntesis, sol-gel y combustión (Schmid, 2004).

Para el método de sol-gel, se utilizó la variante Pechini (Pechini, 1967), ya que se partió de nitratos en lugar de alcóxidos o cloruros como se realiza en el método original. En él, se mantiene el principio de que a partir de una solución química (sol), se inician las reacciones de hidrolisis y poli-condensación, para luego presentarse la polimerización de material (formación del gel) y así obtener el óxido metálico con su forma amorfa, para finalmente a través de un tratamiento térmico obtener la fase cristalina. Las principales ventajas del método sol-gel son que éste se realiza a baja temperatura, se logra una alta pureza y buena homogeneidad en el material, lo que permite tener un buen control de la microestructura en sistemas multicomponentes (Brinker y Scherer, 1990; Zanella, 2012).

Por otro lado, el método de combustión se caracteriza por su sencillez, ya que consiste en una mezcla de los metales (nitratos) y un agente combustible que, en este trabajo, se utilizó urea. En el método de combustión se parte de reacción exotérmica entre oxidante (precursores) y reductor (combustible), la cual tiene como resultado una fase parcialmente cristalina, con tamaños de partícula no homogéneos, pero nanométricos (Ruiz *et al*., 2011; Benavides *et al*., 2018).

En este trabajo se realizó una comparación de las propiedades estructurales y morfológicas del compuesto $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por los métodos de sol-gel y combustión.

Metodología

Métodos de síntesis

Síntesis de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ por combustión

Para este método los precursores utilizados fueron nitrato de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Alfa-Aesar; nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma Aldrich; nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ≥98%, Sigma Aldrich y como combustible se utilizó urea, NH_2CONH_2 99%, de Sigma-Aldrich.

Los reactivos se calcularon de acuerdo a la cantidad de producto que se iba a obtener y a partir de las molaridades se calculó la cantidad de precursores. Una vez pesados se agregó la urea en exceso para garantizar la completez de la reacción. Entonces, la mezcla se calentó a 500°C hasta que no se vio humo como resultado de la combustión. Una vez terminada la reacción, el polvo resultante se calcinó por 4 h a 800°C, Figura 2.

La reacción para este proceso está dada por

$$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0.4(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + 0.6\,(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) \xrightarrow{\Delta} LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$$

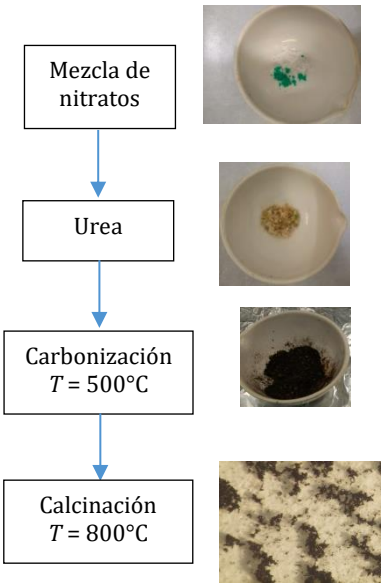


Figura 2. Esquema del proceso de síntesis para $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ por el método de combustión.

Síntesis de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ por el método Pechini

Los precursores utilizados fueron nitrato de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Alfa-Aesar; nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma Aldrich; nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ≥98%, Sigma Aldrich. Adicionalmente se utilizó ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, ≥99.5%, Sigma-Aldrich; etilenglicol (1-2 etanodiol) J. T. Baker e hidróxido de amonio, NH_4OH, 28.0-30%, Sigma-Aldrich.

Para el cálculo de los reactivos, a partir de la molaridad tanto de los productos como de los reactivos, se obtuvo la cantidad de los precursores en gramos. Con esto se disolvieron en agua desionizada los nitratos correspondientes. A continuación, se agregó el ácido cítrico, con lo que se inicia la formación del gel.

Después de que se disolvió completamente el ácido cítrico se adicionó el NH_4OH hasta llegar a un pH neutro. Se le agregó el etilenglicol y se aumentó la temperatura a 300°C por 4 h; bajo estas condiciones se obtuvo la fase amorfa del compuesto. Finalmente, el producto se calcinó en una mufla a 800°C por 4 h, Figura 3.

El proceso se llevó a cabo de acuerdo a la reacción:

$$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0.4(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + 0.6\,(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) \xrightarrow{\Delta} LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$$

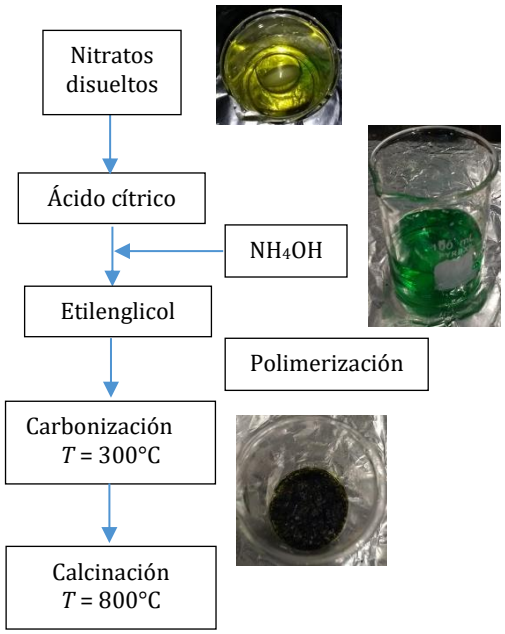


Figura 3. Esquema del proceso de síntesis para $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ por el método de Pechini.

Caracterización térmica, estructural y morfológica.

Análisis Térmico

Los análisis, termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (ATD), fueron obtenidos con un analizador termogravimétrico SDT Q600 de *TA Instruments*. Se midieron con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C bajo una atmósfera de aire. Los datos obtenidos se analizaron con el *software Instrumental Universal Analysis* 2000, V. 4.5 de *TA Instruments*, con esto fue posible obtener la pérdida de peso (%) y de esta manera se logró determinar la estabilidad térmica del material.

Análisis Estructural

Para la caracterización estructural de los compuestos se utilizó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Los patrones se obtuvieron con un difractómetro Siemens D5000, con radiación de Co$K\alpha$ $\lambda_1 = 1.7903$Å, bajo una geometría Bragg-Brentano θ-2θ. Los difractogramas fueron medidos en el intervalo de 20° a 120° en la escala 2θ, con un tamaño de paso de 0.02°.

Los resultados fueron analizados mediante el *software Diffrac Plus* y comparados con los estándares de la base de datos *ICSD* (#01-076-6115). Con la información obtenida se utilizó el programa *FULPROF–Suite*, con lo que se realizó el Refinamiento LeBail.

Análisis Morfológico

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido, MEB. Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio de emisión de campo JEOL 7600F, con resolución de 2.3 Å, una amplificación de 1,000,000X y un voltaje de aceleración de 10 KV.

Resultados y discusión

Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Combustión

Para la síntesis por combustión se observan dos termogramas, Figura 4, el primero corresponde al análisis termogravimétrico (verde) y el segundo corresponde al análisis térmico diferencial (azul). De los resultados por TGA se observan dos eventos térmicos los cuales corresponden a la pérdida de masa; sin embargo, al analizar los resultados por ATD, se encuentran cuatro cambios en la formación del compuesto. De esta manera, se realizará el análisis del termograma correspondiente al estudio ATD.

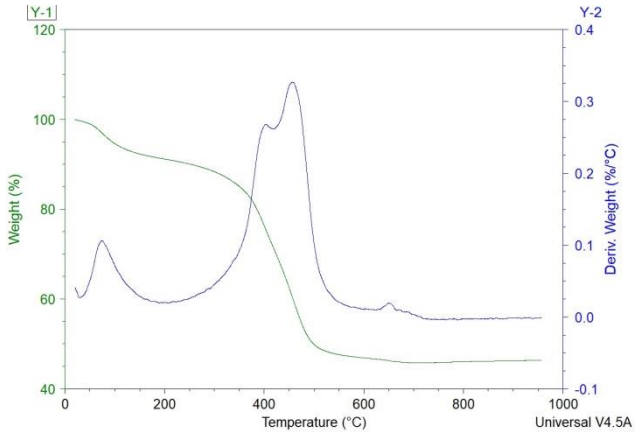


Figura 4. Análisis ATG/ATD de pérdida de peso y cambios térmicos de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por el método de combustión.

El primer evento térmico, correspondió a un proceso exotérmico, el cual se observó alrededor de 140°C, esto se puede atribuir a la combustión de la urea (cuyo punto de fusión es de 132°C). El segundo y el tercer proceso se presentan entre 400-500°C y se atribuyen a la calcinación de los nitratos, así como al inicio de la cristalización, el cual es un proceso exotérmico y se caracteriza por un desprendimiento de gases. Finalmente, después de 600°C, se observó un pequeño pico exotérmico que se puede atribuir a un reacomodo cristalino o a la fundición de los cristales más pequeños, como consecuencia del aumento de la temperatura.

Con los resultados de este análisis, se optó por calcinar la muestra a 800°C para garantizar la cristalinidad del compuesto, así como para no reducir posibles errores al realizar estudios con las otras técnicas de caracterización, debido al proceso de reacomodo cristalino que ocurre a 600°C.

Sol-gel Pechini

En la Figura 5 se presentan los resultados de TGA y ATD para la muestra sintetizada por el método Pechini. En los resultados TGA se observan dos cambios de pérdida de masa, los cuales se definen de manera más clara en el ATD, cuya interpretación se presenta ATG ADT ción.

En los resultados por ATD, es puosible observar cuatro cambios térmicos. El primero, por debajo de los 100°C, se puede atribuir a moléculas de agua adsorbidas en la muestra, este proceso se presenta de forma endotérmica, ya que es necesario suministrar energía térmica para evaporar el agua que se encuentra presente en la muestra. El tercer y cuarto cambios térmicos se obsevan de manera casi simultánea, entre 400-500°C, y se atribuyen tanto a la descomposición de la mayoría de los nitratos y al inicio de la formación de enlaces de óxidos metálicos en su forma amorfa. Finalmente, después de 600°C se observa un proceso exotérmico atribuido al proceso de cristalización de la fase.

A partir de los resultados de los análisis ATG/ATD se estableció la temperatura de calcinación en 800°C, con el fin de garantizar la fase cristalina de los compuestos.

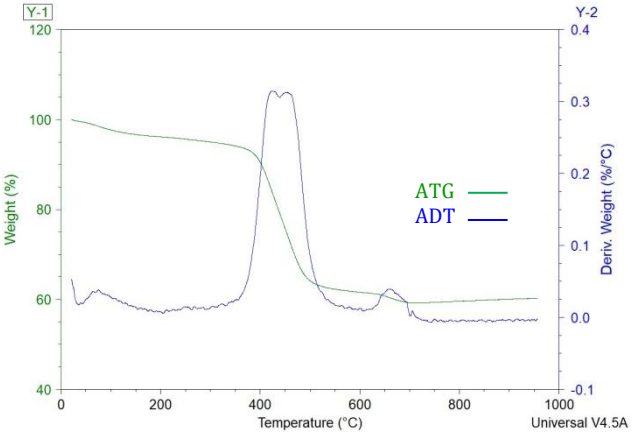


Figura 5. Resultados de los análisis ATG/ATD de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por el método de Pechini.

Difracción de rayos X

Para las muestras de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ se consideró una simetría trigonal con grupo espacial R-3c (167) con valores de partida de a=5.502Å, c=13.244Å y V=347Å^3, a partir de estos datos, se llevó a cabo un refinamiento LeBail, en el cual se consideraron parámetros

instrumentales, parámetros de red, asimetrías y parámetros de forma con lo que obtuvieron los parámetros de red *a*, *c*, el volumen de la celda unitaria y los ajustes de bondad R_{wp} y y Chi^2. Con el propósito de contar con un patrón de difracción de rayos X en los cuales los picos estén mejor definidos, se determinó realizar un proceso de calentamiento a 800ªC para contar con picos mejor definidos.

Adicional a estos datos, se calculó como primera aproximación, el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

donde D es el tamaño promedio de cristalito,

λ es la longitud de onda utilizada,

K es la constante de Scherrer y

β es el ancho de pico a la altura media.

Combustión

Al realizar un primer acercamiento a los resultados de DRX por el método de polvos, es posible observar un patrón de difracción con picos bien definidos. Asimismo, el número reducido de picos confirma que se trata de un compuesto de alta simetría. Los resultados permiten afirmar que el compuesto analizado consiste de una producto bien cristalizado y monofásico, no hay evidencia de impurezas ni fases secundarias.

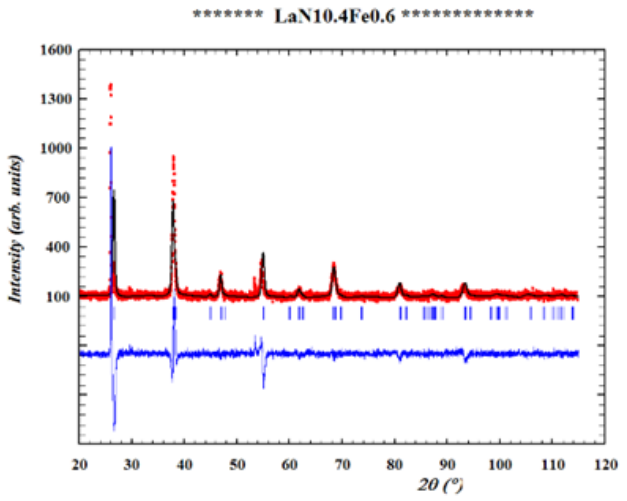


Figura 6. Refinamiento LeBail del patrón de DRX de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizado por combustión.

Los valores obtenidos del refinamiento LeBail, se muestran en la Tabla 1. Es posible observar que los parámetros de celda determinados son ligeramente menores que los valores reportados. En cuanto a las figuras de mérito, estas señalan un análisis de los datos experimentales apropiado, sin embargo, al faltar el refinamiento atómico, los datos calculados no describen en su totalidad a los valores experimentales. También se determinó que el método de combustión conduce a muestras con un crecimiento cristalino no uniforme,no hay un buen control de la temperatura durante la síntesis y esto conduce a un tamaño de cristalitos no homogéneo en las muestras, de manera que el promedio calculado por la ecuación de Debye-Scherrer, que si bien no es un valor representativo para los cristalitos obtenidos sí permiten obtener un primer acercamiento al modelo estructural del material estudiado. En este caso el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Debye-Scherrer es, un tamaño promedio, de 58 nm.

Tabla 1. Parámetros y figuras de mérito obtenidos del refinamiento LeBail de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$

Parámetro	Magnitud
a (Å)	5.515 (3)
c (Å)	13.259(3)
V (Å^3)	349.29(7)
R_{wp}	26(9)
Chi^2	8.32(11)

Sol-gel, Pechini

Para la muestra sintetizada por el método de Pechini, se realizó un refinamiento LeBail, con un ajuste pseudo-Voigt, y se consideró una simetría trigonal, como se observa en la Figura 7.

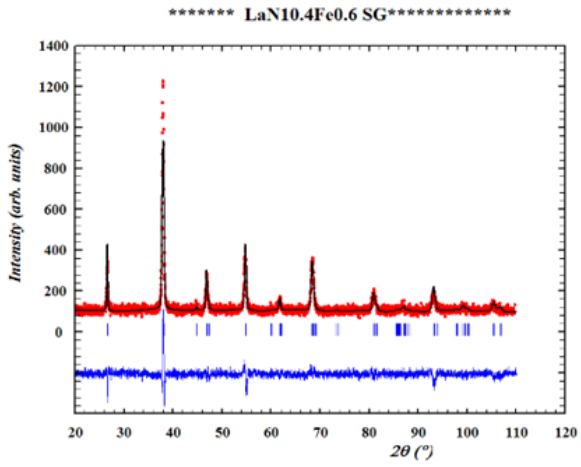


Figura 7. Refinamiento LeBail para la muestra $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Los valores obtenidos del refinamiento, se muestran en la Tabla 2. Es posible observar que el parámetro de celda es ligeramente menor que los valores reportados. En cuanto a las figuras de mérito, éstas presentan correctamente los datos experimentales, sin embargo, debido a que falta el refinamiento atómico, los datos calculados no describen en su totalidad a los datos experimentales, pero permiten obtener un primer acercamiento al modelo estructural del material obtenido. Estos resultados, combinados con los valores calculados del tamaño de cristal, de unos 24 nm, y con la ecuación de Debye-Scherrer, indican que el método de síntesis de Pechini es apropiado para obtener muestras con tamaños de cristal nanométricos.

Tabla 2. Parámetros y figuras de mérito obtenidos del refinamiento LeBail para $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$

Parámetro	Magnitud
a (Å)	5.517(8)
c (Å)	13.389(1)
V (Å^3)	352.9 (10)
R_{wp}	11.8 (2)
Chi^2	1.66(2)

Para este caso el valor de R_{wp} es menor lo que se atribuye a que el método de síntesis utilizado permite un mejor control de la temperatura lo que da como resultado cristalitos con tamaños más homogéneos, lo que se corrobora de manera cualitativa con un difractograma que muestra picos bien definidos.

Microscopia Electrónica de Barrido

Las micrografías obtenidas por MEB proporcionan la distribución de los granos en la muestra y, en general, la morfología superficial que presentan las muestras. De esta manera estas propiedades se relacionan con el método de síntesis para evaluar las bondades de ambos métodos.

Combustión

Para la muestra $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizada por el método de combustión, se observa en la primera micrografía, Figura 8, una estructura conglomerada con tamaños promedio de unos 100 nm, los cuales se presentan de tamaños no uniformes. Con el fin de lograr la cristalización total de la muestra, ésta se calcinó a 800°C, es por ello que las micrografías muestran aglomerados y partículas con un mayor tamaño, de hecho se observa que algunas de ellas empezaban a coalecer, dando como resultado partículas mayores a los 200 nm.

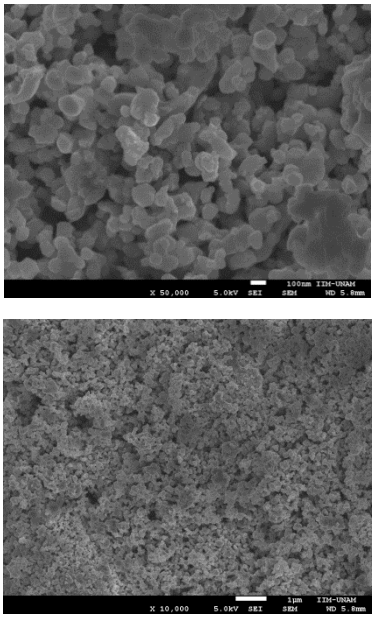


Figura 8. Micrografía de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizada por el método de combustión.

En la segunda micrografía, Figura 8, se observa una estructura porosa con tamaños menores a 1 μm, la homogeneidad en la tonalidad denota un material monofásico.

Sol-gel Pechini

Para la muestra $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$, obtenida por sol-gel se presentan micrografías a dos diferentes aumentos con el fin de analizar tanto la morfología como la distrubución que presentan las partículas. En la micrografía de la Figura 9, en el lado izquierdo, se observa la formación de aglomerados de diversos tamaños, como resultado del aumento de la temperatura de sinterizado lo que provocó el crecimiento, hasta alcanzar un tamaño de alrededor de 100 nm.

En cuanto a la micrografía de la derecha, podemos observar la presencia de poros en la muestra, los cuales forman una red que permitiría aprovechar esta característica en diversas aplicaciones.

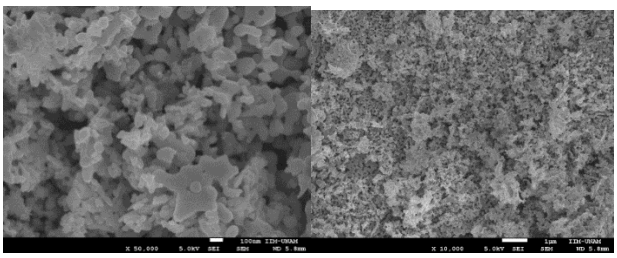


Figura 9. Micrografía de $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Conclusiones

El compuesto $LaNi_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ se sintetizó por dos diferentes métodos, uno de ellos combustión el cual destaca por su sencillez y rapidez, mientras que por el método sol-gel, Pechini, destaca debido a que los compuestos adquieren un mayor control en la microestructura, así como un menor tamaño de cristal. Para las muestras obtenidas por el método de combustión se obtuvo un tamaño de cristal de 58 nm, mientras que para sol-gel el tamaño fue de 25 nm, estos valores fueron calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

A partir de los datos obtenidos por TGA y ATD se determinó que es posible obtener fases cristalinas a partir de 650°C, lo que permitiría obtener cristales de un menor tamaño en las muestras. Los resultados de las propiedades térmicas también mostraron que a partir de 650°C, los productos muestran una buena estabilidad térmica, característica muy útil para potenciales aplicaciones de las muestras en procesos que se lleven a cabo a altas temperaturas.

Las muestras sintetizadas, se calcinaron a 800°C para mejorar la cristalinidad de los compuestos y definir de una mejor manera los picos de difracción que fueron utilizados en los refinamientos LeBail.

Finalmente, al analizar la morfología por MEB se determinó que ambas muestras presentan una porosidad controlada y homogénea.

Los resultados anteriores, especialmente para la muestra sintetizada por el método sol-gel (Pechini), permiten identificar a estos compuestos como poseedores de una estructura monofásica, tipo perovskita, de tamaño nanométrico, con una morfología homogénea, una porosidad controlada y una estabilidad térmica para temperaturas superiores a 650°C. Esta propiedades permiten proponer, como una posible aplicación de estas muestras, para la conformación de electrodos (cátodos) en una celda de combustible de óxidos sólidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al IIM-UNAM y a la UAM-A, departamento CBI, por facilitarnos el uso de sus instalaciones. Así como a E. Reyes, C. Flores y O. Novelo, por el apoyo técnico otorgado. GEHH agradece a CONACYT por la beca concedida para sus estudios de doctorado.

Referencias

Alvarado F.J., et al. (2015). Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxidos sólidos, *SOFC. Revista Mexicana de Física 61*: 32-57.

Bevilaqua et al (2007). Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Pure and Composite LaNi0.6Fe0.4O3-Based Cathodes for IT-SOFC. *Chem. Mater.* 19: 5926–5936

Brinker C.J., Scherer G.W. (1990) *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of SolGel Processing*. Academic Press. 1990.

Daniel M.C., Astruc D. (2004). *Gold nanopartilces: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. Chemical Reviews.* 104: 293-346.

Lu A. H., et al. (2007). *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications. Angewandte Chemie Int. Ed*., 46, 1222-1244.

Medintz I. L., et al. (2005). *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. Nature Materials*. 4: 435-446.

Pechini. (1967) M.P. U.S. Patent n. 3: 330,697.

Ruiz de Larramendi I., et al. (2011). *Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors. International Journal of Hydrogen Energy*. 36: 10981- 10990.

Schmid G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application.* Weinheim: Wiley-VCH.

Zanella R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano* Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012. Recuperado el 17 de septiembre del 2020 de www.mundonano.unam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de perovskitas nanoestructuradas de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ como cátodos en CCOS-TI

De la Huerta-Hernández Gloria Elena[1]*, Rosales Escalante Erik Ulises[1], Novelo-Peralta Omar[1], Hernández Pérez Isaías[2], Chávez-Carvayar José Álvaro[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica, C.U., Ciudad de México. C.P. 04510. 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: uliesc129@gmail.com

Recibido:
06/marzo/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Perovskita, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, CCOS

Keywords:
Perovskite, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, SOFC

RESUMEN

Los materiales con estructura tipo perovskita presentan una gran cantidad de aplicaciones. En cuanto a CCOS, la aplicación de estos materiales, como cátodos nanoestructurados, permite una mejor conversión de oxígeno molecular a atómico, lo que conlleva a un rendimiento más eficiente en el funcionamiento de estos dispositivos y, mejor aún, con una reducción de su temperatura de operación. Debido a que las propiedades estructurales están altamente determinadas por el método de preparación, en este trabajo se sintetizó el compuesto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ por el método sol-gel ya que éste nos permitió un buen control de la estabilidad térmica, la estequiometria y el tamaño de cristalito. Estos resultados se presentan en este trabajo, los cuales fueron determinados por difracción de rayos X, análisis térmicos y microscopias electrónicas de barrido y de transmisión, respectivamente.

ABSTRACT

Materials with perovskite type structure show a variety of applications. Regarding SOFCs, the application of these materials, such as nanostructured cathodes, allows a better conversion of molecular to atomic oxygen, which leads to a more efficient performance in the operation of these devices and, even better, with a reduction in their operating temperature. Since the structural properties are highly determined by the preparation method, in this work the compound $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ was synthesized by the sol-gel method since this allowed a good control of thermal stability, stoichiometry and the crystallite size. In this work, these results are presented which were determined by X-ray diffraction, thermal analyses and scanning and transmission electron microscopies, respectively.

Introducción

El crecimiento económico y demográfico, así como nuestra forma de vida actual se fundamentan en el uso de energía. Actualmente, el uso indiscriminado de combustibles fósiles, como el petróleo, carbón y gas natural provoca una emisión considerable de CO_2 a la atmósfera y de otros gases nocivos al medio ambiente, dañinos al ser humano y que, en general, deterioran toda forma de vida en nuestro planeta (G. S. I. Report, 2019; Pérez et al., 2017).

Esta preocupante situación, conduce a la necesidad de contar con nuevas fuentes de energía que ayuden a satisfacer las crecientes necesidades mundiales y que, además, sean amigables con el medio ambiente. Una alternativa importante para sustituir a los combustibles fósiles es el hidrógeno como vector energético, donde las celdas de combustible son importantes dispositivos para la generación de energía eléctrica (Kusch, 2019). Entre los diferentes tipos de estos dispositivos, las celdas de combustible de óxidos sólidos son los más eficientes y versátiles ya que en ellas es posible utilizar diversos combustibles como metano o gas natural además del hidrógeno y, además, presentan una construcción modular (Singhal y Kendall, 2003).

El principio de conversión de las celdas de combustible no involucra una combustión, por lo que son mucho más eficientes que los sistemas de energía térmicos tradicionales y además no generan productos contaminantes. Así, con esta tecnología se podría reducir sustancialmente tanto la dependencia del petróleo como el deterioro ambiental (Mench, 2008).

Una celda de combustible de óxidos sólidos está formada por tres elementos básicos, dos electrodos, un ánodo y un cátodo separados por un electrolito sólido, Figura 1. El electrolito sólido es un material cerámico denso y es el responsable de conducir los iones de oxígeno provenientes del cátodo hacia el ánodo. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación y libera electrones al circuito externo. El oxidante se suministra al cátodo, donde llegan los electrones del circuito externo, y ocurre la reacción de reducción (Alvarado y Ávalos, 2013; Bao et al., 2017).

Estas condiciones indican que los materiales aplicables a CCOS deben de poseer una serie de propiedades físicas muy bien delimitadas; deben de ser compatibles con los otros componentes para evitar reacciones colaterales en estado sólido, incluyendo interdifusión de los elementos constituyentes que podrían interferir en la funcionalidad del dispositivo(Bao et al., 2017; Ewn et al., 2013).

En particular, la función del cátodo (electrodo por el que fluye oxígeno o aire), debe de facilitar la reducción de las moléculas de oxígeno a iones O^{2-}, permitiendo así la difusión gaseosa hasta la interfase (Carter et al., 1992). Así, los cátodos deben de presentar una porosidad adecuada para permitir la difusión gaseosa y, además, deben de ser electrocatalíticamente activos con buenas propiedades de transporte, es decir deben de poseer una buena conductividad electrónica y parcialmente electrónica (Alvarado et al., 2015).

En este trabajo se realiza un estudio sistemático inicial de las propiedades de un material a base de lantano y su interrelación con el método de síntesis, Pechini (Pechini, 1967), para lograr un mejor control de la microestructura, composición, tamaño y distribución de partículas que permita la obtención de materiales cerámicos con porosidad controlada y con la estabilidad estructural, química y térmica apropiadas para que puedan ser aplicados como cátodos en CCOS–TI.

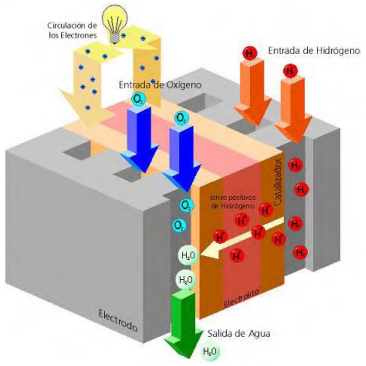


Figura 1. Representación esquemática de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Para este trabajo se propone el material $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, debido a que es un material cristalino, poroso, con estructura tipo perovskita, con simetría romboédrica/ortorrómbica y grupo espacial (R-3c)/ (Pnma), respectivamente. El $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$(LNF) ha sido estudiado por su alta conductividad eléctrica, su coeficiente de expansión térmica compatible tanto con electrolitos de circonia como de ceria, así como su resistencia al envenenamiento por cromo, un problema constante en los cátodos de las CCOS (Bevilaqua et al. 2006).

Metodología

En cuanto a la síntesis del compuesto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ se utilizó el método Pechini como variante de la ruta sol- gel. Se llevó a cabo una caracterización térmica, estructural y morfológica, con el fin de verificar su estabilidad con la temperatura, la identificación de la fase del material y la porosidad de los granos en el LNF.

Síntesis de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

Se utilizaron como precursores nitrato de lantano, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%) Alfa-Aesar, nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99.99%) Sigma Aldrich, nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (≥98%) Sigma Aldrich; se utilizó, también ácido cítrico, $C_6H_8O_7$ (≥99.5%) Sigma-Aldrich, etilenglicol, 1-2 etanodiol J. T. Baker e hidróxido de amonio NH_4OH Sigma-Aldrich.

Para la síntesis es necesario considerar los moles de reactivos y productos para obtener las cantidades de precursores en gramos. A continuación, los reactivos se disuelven en agua desionizada y se procede a agregar el ácido cítrico, con lo que se inicia la formación del sol.

Se utiliza NH_4OH para neutralizar el pH y favorecer la porosidad en el material. Finalmente se agrega etilenglicol y se calienta a 300°C por 4 h para obtener la fase amorfa. Para garantizar la reacción completa y un buen tamaño de cristal la muestra se calcinó a 800°C por 4 h, Figura 2.

$$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0.6(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + 0.4\,(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) \xrightarrow{\Delta} LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$$

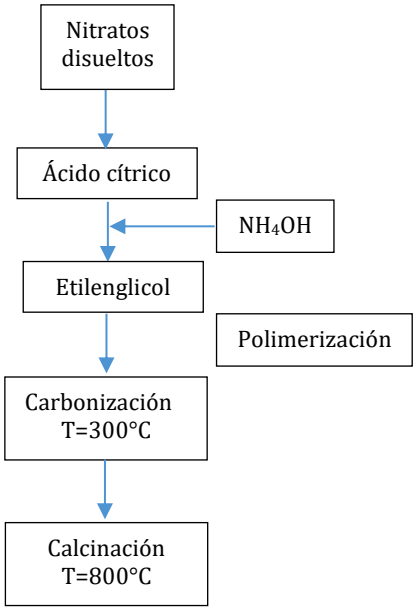


Figura 2. Síntesis de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ por Pechini.

Caracterización térmica, estructural y morfológica.

Análisis Térmico

Los análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (ATD) fueron obtenidos a través de un analizador termogravimétrico SDT Q600 de *TA Instruments*. Las condiciones de medición para la muestra fueron una rampa de calentamiento de 10°C/min, con un rango de temperatura de 25°C a 1000°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 D5000 de Siemens con radiación de Co$K\alpha$ ($\lambda_1 = 1.7903$Å), en geometría Bragg-Brentano(θ-2θ). Los difractogramas fueron medidos de 20° a 120° con un tamaño de paso de 0.02°.

Los resultados fueron analizados mediante el *software* Diffrac Plus y comparados con los estándares de la base de datos *ICDD* (previamente *JCPDF*). Con la información obtenida se utilizó el programa *FULPROF*–Suite, con lo que se realizó el Refinamiento *LeBail*.

Adicional a estos datos, se calculó como primera aproximación, el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, para lo cual se utilizó el pico más inteso.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño promedio de cristalito
λ es la longitud de onda
K es la constante de Scherrer.
β el ancho medio de pico

Análisis Morfológico

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido, MEB, para analizar la morfología de la muestra, así como la presencia de poros.

Las micrografías de MEB fueron obtenidas con un microscopio de emisión de campo JEOL 7600F con resolución de 2.3 Å y voltaje de aceleración de 10 KV.

Resultados y discusión

Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

En el termograma de LNF, Figura 3, correspondiente a TGA se observan tres pérdidas de masa, la primera cercana a los 100°C, la segunda es la más evidente y se presenta alrededor de 400°C y, finalmente, la tercera alrededor de 700°C, dichos cambios se definen de manera más clara en el ATD, por lo que nos enfocaremos en este segundo análisis para dar explicación a cada proceso.

A partir del ATD, se observa que el primer evento térmico es de naturaleza endotérmica, presentándose antes de 100°C, por lo que se puede atribuir a un contenido de agua superficial o hidratación ligera de la muestra y que, al evaporarse, ocurre este proceso. En cuanto al segundo y tercer eventos, se presentan muy cercanos y de forma casi simultánea, entre 400 y 500°C, y se atribuyen a la calcinación de los nitratos de los precursores, así como al inicio de la formación de los enlaces necesarios para lograr el óxido metálico.

Finalmente, el tercer evento térmico se da alrededor de 700°C, el cual se atribuye a la formación del óxido metálico en su forma cristalina. A partir de esta temperatura el producto ya muestra estabilidad térmica y no presenta pérdida de masa.

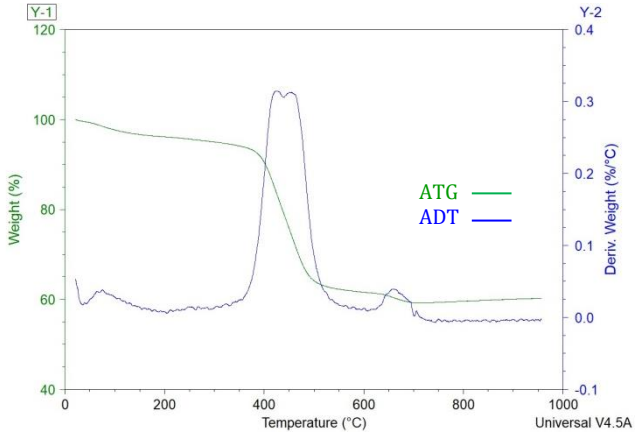


Figura 3. Análisis ATG/ATD de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

Difracción de rayos X

Para el análisis estructural de las muestras de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ se consideró una simetría trigonal con grupo espacial R-3c (167) con valores de partida en los parámetros de red y en el volumen de a=5.502Å c=13.244Å y V=347.21Å^3. A partir de estos datos, se llevó a cabo un refinamiento LeBail, en el cual se consideraron parámetros instrumentales, parámetros de red, asimetrías y parámetros de forma con lo que obtuvieron los parámetros de red a, c, el volumen de la celda unitaria y los ajustes de bondad R_{wp} y Chi^2 , como se observa en la Figura 4.

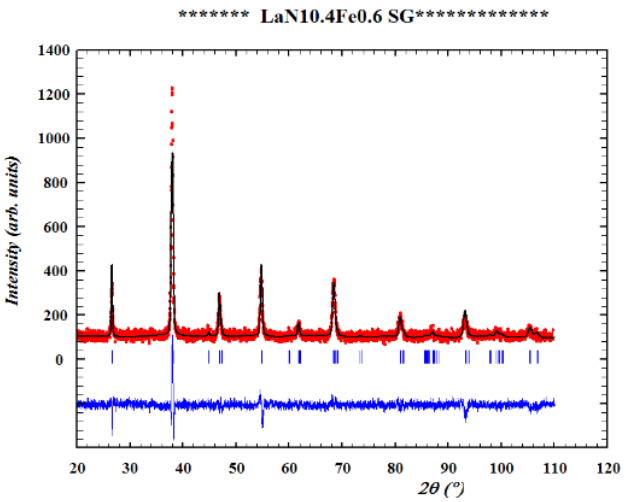


Figura 4. Refinamiento LeBail de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

A partir de los resultados del refinamiento LeBail, mostrados en la Tabla 2, es posible 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 valores experimentales, pero nos permiten obtener una primera aproximación al modelo estructural del material estudiado.

Tabla 2. Parámetros y figuras de mérito obtenidos del refinamiento LeBail para el compuesto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

Parámetro	Magnitud
a (Å)	5.517(8)
c (Å)	13.389(1)
V (Å^3)	352.9 (10)
R_{wp}	11.8 (2)
Chi^2	1.66(2)

Finalmente, al calcular el tamaño de cristal se obtiene un valor de 15 nm, lo cual nos indica que es un material nanométrico adecuado para ser utilizado como cátodo en una CCOS-TI.

Microscopia Electrónica de Barrido

A partir del anális por MEB del producto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, se observa que los granos que se aglomeran entre sí, con una posible fundición de los granos más pequeños, debido a la temperatura de calcinación utilizada. También se observa que los granos presentan tamaños cercanos a 100 nm, con espacios entre ellos, formando un sólido poroso, lo cual es una propiedad conveniente para considerar el uso de este compuesto como cátodo en

CCOS-TI ya que esto permitirá el flujo del oxígeno a través de él. En cuanto a la textura de la muestra, no se observan rugosidades, ni cambios en la coloración de la muestra, lo que denota una superficie y composición homogéneas, Figura 5.

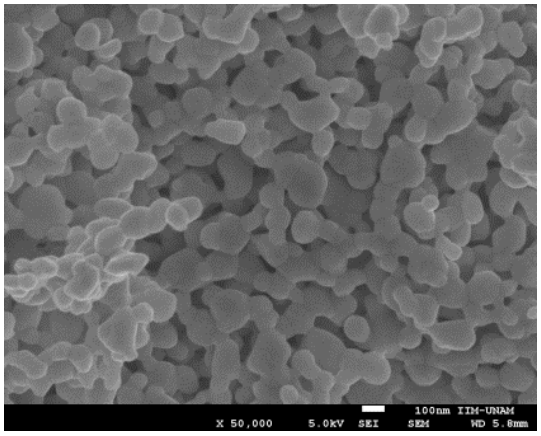


Figura 5. Micrgrafía MEB de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ con X50,000.

Conclusiones

Para el compuesto $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, sintetizado por el método Pechini, los estudios realizados en función de la temperatura muestran que a partir de 700°C este producto presenta una buena estabilidad térmica. En cuanto al método de síntesis, se observa que es una buena opción para la obtención de este compuesto, ya que los resultados obtenidos por DRX confirma que se obtiene un producto monofásico, sin impurezas y que presenta una estequiometria que coincide con la composición propuesta, la fase de interés, con una alta simetría y un tamaño de cristal menor a 20 nm. Finalmente, es importante mencionar que si bien el tamaño de grano observado en la micrografía obtenida por MEB es cercano a 100 nm, esto se debió a la alta temperatura de sinterizado y el tiempo que se utilizó para aumentar el tamaño de poro en el compuesto. Este tamaño de grano se puede reducir, y controlar, con una temperatura y tiempo menores durante el sinterizado. Si bien los resultados de estabilidad térmica, estructura, tamaño de cristal y porosidad son apropiados para proponer a este material como cátodo en una CCOS-TI, pues satisface todas estas condiciones, será necesario evaluar sus propiedades de transporte, iónicas y electrónicas para determinar finalmente esta aplicación como cátodo en una CCOS-TI, así como su afinidad para trabajar con diferentes electrolitos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al IIM-UNAM y a la UAM-A, CBI, por facilitarnos el uso de sus instalaciones. Así como a A. Tejeda, E. Reyes, C. Flores y O. Novelo, por el apoyo técnico otorgado. GEHH agradece a CONACYT por la beca otorgada para sus estudios doctorales.

Referencias

Alvarado-Flores J., Ávalos-Rodriguez L. (2013), Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Rev. Mex. De Física.*, 59: 66–87.

Alvarado F.J., et al. (2015). Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's. Revista Mexicana de Física 61: 32-57.

Bao C., Wang Y., Feng D., Jiang Z., and Zhang X. (2018). Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system, *Prog. Energy Combust. Sci*., 66: 83–140

Bevilaqua et al (2007). Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Pure and Composite LaNi0.6Fe0.4O3-Based Cathodes for IT-SOFC. *Chem. Mater.* 19: 5926–5936

Carter S., Selcuk A., Chater R. J., Kajda J., Kilner J. A., y B. Steele C. H., (1992) "Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides," *Solid State Ionics*, 53–56 :597–605.

G. S. I. Report, "combustibles fósiles : Transición fiscal en México," 2019.

Kusch-Brandt (2019). Urban Renewable Energy on the Upswing: A Spotlight on Renewable Energy in Cities in REN21's "Renewables 2019 Global Status Report," vol. 8.

Mench M. M. (2008) "Fuel Cell Engines," Fuel Cell Engines 1–515.

Pechini. (1967)M.P. U.S. Patent n. 3: 330,697.

Pérez-Denicia, F. Fernández-Luqueño, D. Vilariño-Ayala, L. Manuel Montaño-Zetina, and L. Alfonso Maldonado-López. (2017) "Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review," *Renew. Sustain*. 78: 597–613.

Singhal S. C. y Kendall K. (2003) High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.

Wen H., Ordonez J. C. y Vargas J. V. C. (2013), Optimization of single SOFC structural design for maximum power," *Appl. Therm. Eng.*, 50: 12–25.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Proceso de transferencia de energía en el sistema Plata-Terbio-Manganeso, en vidrios de borato de Bario

Arredondo Martínez Gabriela Verenice[1], Barrios Hernández Oscar[2], Medina Velázquez Dulce Yolotzín[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. 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: gaby.vam@hotmail.com

Recibido:
14/marzo/2020

Aceptado:
26/octubre/2020

Palabras clave:
Transferencia de energía, luminiscencia, vidrios

Keywords:
Energy transfer, luminescence, glasses

RESUMEN

Vidrios de borato de Bario dopados con iones Ag^{+}, Tb^{3+} y Mn^{2+}, fueron preparados por la técnica de fundición y caracterizados por fotoluminiscencia, análisis térmico diferencial y microscopía de calefacción. Los vidrios dopados exhibieron una emisión verde a 550nm, asignado a transiciones $^{5}D_4 \rightarrow {}^{7}F_5$. El fenómeno quenching en la emisión, se explica a partir de las relajaciones cruzadas. Se produce un proceso de transferencia de energía debido a la superposición espectral de la absorción de los metales de transición y la emisión del Tb^{3+}, incrementando la intensidad de emisión de Tb^{3+}. El comportamiento frente a la sinterización de los vidrios dopados se ha llevado a cabo mediante microscopía de calefacción, teniendo una temperatura de reblandecimiento a los 651°C. La estabilidad térmica de las muestras y el mecanismo de cristalización preferente se ha estudiado mediante análisis térmico diferencial, resultando una temperatura de cristalización a los 751°C.

ABSTRACT

Ag^{+}, Tb^{3+} and Mn^{2+}-dope barium Borate glasses, were prepared by conventional melt quenching technique and characterized by photoluminescence, differential thermal analysis and hot stage microscopy. Doped glasses have exhibited a green emission at 550nm, assigned to $^{5}D_4 \rightarrow {}^{7}F_5$ transitions. The quenching phenomenon in emission has been discussed from cross-relaxations. An energy transfer process taking place due to the significant spectral overlap of transition metals absorption and Tb^{3+} emission; increasing emission intensity of Tb^{3+}. Sintering behaviour has been examined by hot stage microscopy, the glasses had a softening temperatura of 651°C. Thermal stability and crystallization mechanism have been studied by differential thermal análisis, the glasses had a crystallization temperatura of 751°C.

Introducción

Los vidrios de borato de Bario han sido objeto de amplio estudio en los últimos años. Esta matriz es un buen candidato para alojar iones de tierras raras y metales de transición, debido a que tiene una baja influencia de la matriz con los iones dopantes. Es utilizada para aplicaciones ópticas ya que tienen una buena estabilidad química y térmica; así como una buena transparencia a la luz; su ventana óptica tiene un rango desde el ultravioleta hasta regiones cercanas al infrarrojo (Arenas, 2012).

Actualmente, se ha incrementado el desarrollo de nuevos materiales. Por ejemplo, los materiales luminiscentes con estructura amorfa han llamado la atención por su capacidad de convertir radiación UV al espectro visible, contando con múltiples aplicaciones, tales como la fabricación de dispositivos fotónicos, amplificadores de señal óptica, radares, láseres, dispositivos electrónicos, diodos emisores de luz, entre otras aplicaciones (Ting et al., 2015). Estos materiales suelen estar impurificados con iones de tierras raras y/o metales de transición, mostrando excelentes eficiencias y fuertes emisiones en un amplio rango de colores cuando son irradiados con energía de excitación.

El comportamiento de los iones lantánidos, tales como Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} entre otros, depositados en matrices sólidas, en particular, vidrios a base de fosfatos y de boratos, fueron estudiados e investigados por Messaddeq Y. y col., debido a su uso potencial en dispositivos ópticos de alta eficiencia (Loos, 2017).

Por otra parte, estudios realizados por Hua Wan M. y col., en 1972, han demostrado que los iones Mn^{2+} al ser incorporados a una matriz vítrea, provocan una emisión de luz en color rojo. Este ion ha sido de mucho interés debido a la alta durabilidad química que aporta a la matriz y a la alta emisión de luz (Reisfeld y Bohem, 1972).

En el año de 1995, Joshi B.C., estudió la transferencia de energía de iones Tb^{3+} a iones Eu^{3+} en vidrios de borato de Bario, encontrando que la emisión del Tb^{3+} decrece, mientras que la emisión del Eu^{3+} aumenta (Arenas Díaz, 2012). Estos resultados son corroborados por los estudios realizados por Steudel F. y col. en el año de 2017, obteniendo valores que exceden el 80% de la luminiscencia original del Eu^{3+}. En este caso, los iones Tb^{3+} provocan que la luz emitida, se desplace del color verde al color rojo (longitud de onda de 550 y 700 nm, respectivamente) (Steudel et al., 2016).

En las últimas décadas, el borato de Bario (BBO), utilizado como matriz para alojar iones de tierras raras y metales de transición ha llamado la atención, debido a que este material inorgánico ofrece una alta transparencia, siendo atractivo para aplicaciones en el intervalo del ultravioleta, además de que es higroscópico (Studebaker et al., 1997).

En el 2012, se comprobó que iones de Ag^{+} producen un incremento en la emisión original del Tb^{3+} cuando estos iones son incorporados en vidrios, debido a transferencia de energía de los iones Ag^{+} a los iones Tb^{3+}, ya que la Plata funciona como sensibilizador (Wei et al., 2012).

Otro ion sensibilizador que se ha utilizado recientemente es el ion Mn^{2+}. Estudios realizados por M.A. Marzouk y col., en el año 2017, demostraron que este ion al ser incorporado en vidrios de fosfato de Bario, tiene dos picos de emisión. La primera emisión se realiza a 410 nm, teniendo una excitación a 354 nm. El segundo pico de emisión se observa a 632 nm bajo una excitación de 410 nm. Se muestra que al incrementar la concentración de iones Mn^{2+} la intensidad de emisión también incrementa (Marzouk et al., 2017). No fue hasta el año 2019 que B. Uralbekov y su equipo de investigación, sintetizaron vidrios de borato de Bario dopados con iones Tb^{3+}, Eu^{3+} y Mn^{2+}, encontrando una primera interacción entre los iones Mn^{2+} y Tb^{3+}, siendo la transferencia de energía del ion de transición al ion lantánido; incrementando la emisión lumínica de este último (Uralbekov et al., 2019).

Por otra parte, en el 2019, investigaciones realizadas por T. Sambasiva Rao y col., demostraron que el ion Terbio puede ser utilizado como dopante en vidrios de borato de Bario, exhibiendo una absorción desde su estado base 7F6 a 416 nm. Este virio fue co dopado con iones Ce^{3+}, los cuales son los encargados de la transferencia de energía (Sambasiva et al., 2019; Wang et al., 2014).

De acuerdo a U. Caldiño y col. la eficiencia de la transferencia de energía (Ɛ), puede ser medida de una manera más precisa, a través de la disminución en la vida media de los fósforos monodopados con respecto a los codopados y tridopados (Caldiño et al., 2006), de acuerdo a la siguiente ecuación (Steudel et al., 2016; Caldiño U., et al. 2013; Zhang et al. 2012; Shamshad et al., 2018):

$$Ɛ = 1 - \frac{\tau_S}{\tau_{S0}} \quad (1)$$

Donde Ʈs y Ʈso son las vidas medias del sensibilizador en ausencia y presencia del activador, respectivamente.

Estudios realizados han demostrado que el ion Tb^{3+} es uno de los iones más eficientes para la generación de emisión de luz verde,

Metodología

Las propiedades fotoluminiscentes de los vidrios, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en

el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por dilatometría se utilizó un equipo Netzsch Dil 402, con una varilla de vidrio horizontal, un soporte de sílice y con circulación de aire.

La caracterización por ATD (Análisis Térmico Diferencial), se realizó con un equipo Netzsch STA 409/C, utilizando un rango de temperatura de 25–1100°C, con atmósfera de aire.

Los espectros UV-Vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de los vidrios obtenidos, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin ElmerUV WinLab 6.3.2.0749 Lambda900. Como fuentes de radiación se utiliza una lámpara de deuterio y una de Tungsteno.

Para el análisis por microscopía de calefacción, se utilizó un horno modelo HR18 de Hesse Instruments con calefactores de Rodio.

Para la formación de polvos de Borato de Bario dopados con iones Ag,Tb,Mn, se utilizaron como precursores hidróxido de Bario, ácido bórico, nitrato de Plata, nitrato de Terbio y óxido de manganeso; así como la siguiente relación molar:

(100 – 0.1 - 1.0 - X) BaB_2O_4 + 0.1 Mn + 1.0Tb + XAg
[X = 0.5, 1.0 o 1.5]

Para la obtención de polvos de borato de Bario tridopados, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 10g. de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua des-ionizada y colocados en agitación constante a 80°C durante 2h.

Al finalizar este tiempo, la solución fue colocada en una estufa a 100°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

El polvo obtenido fue vaciado en un crisol, posteriormente, este fue colocado en una mufla y se incrementó su temperatura hasta 1100°C durante 5h, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Pasado este tiempo, el contenido del crisol fue vaciado en un molde de Cobre, de manera que el vidrio pierda temperatura rápidamente y se forme el vidrio.

Finalmente, se realizó un tratamiento térmico, debido a que el vidrio contiene tensiones residuales por la pérdida de calor; colocando el vidrio en una mufla y se elevó su temperatura hasta 400°C, con una rampa de 10°C/min, dejando el vidrio en esta temperatura por 12h. Finalmente se disminuyó su temperatura hasta temperatura ambiente con una rampa de enfriamiento de 1°C/min.

Resultados y discusión

Los vidrios de BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%] fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de excitación mostrado en la figura 1.

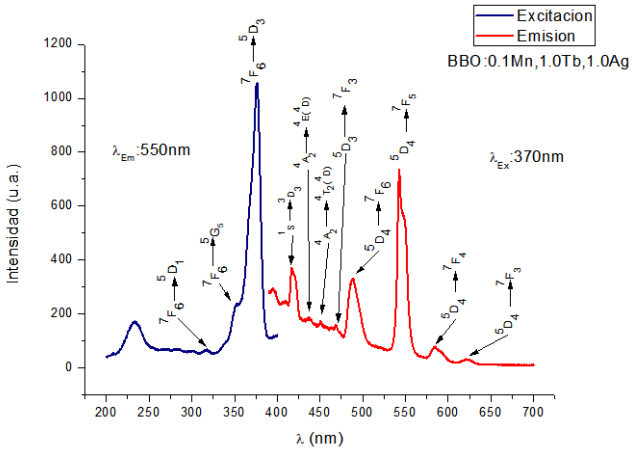


Figura 1. Espectro de excitación (con λ_{em}: 550nm) y emisión (con λ_{ex}: 370nm), de vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag

El espectro de excitación se realizó en un rango de 200-400 nm, donde la mayor excitación se obtiene a 370nm, para una emisión en λ_{em}=550nm.

Se observa una banda centrada a una longitud de onda de 370nm, esta se relaciona con la transición del terbio correspondiente a $^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$; debido a que este espectro se encuentra traslapado con el espectro de excitación de los iones Mn^{2+} y Ag^+, por lo tanto, las transiciones de estos últimos iones, no aparecen en el espectro de excitación mostrado.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de λ_{exc}=370 nm, esto puede ser observado en la figura 2.

El espectro se localiza en el rango 400 – 650 nm, donde las bandas de emisión están localizadas en 410 (correspondientes a la transición en los iones Ag^+), 419, 437 (correspondientes a las transiciones en los iones Mn^{2+}), 467, 486, 543, 584 y 623 nm (correspondientes a las transiciones en los iones Tb^{3+}); de los cuales, la banda situada a 543 nm, en el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, es la más intensa y corresponde a una emisión en la región verde.

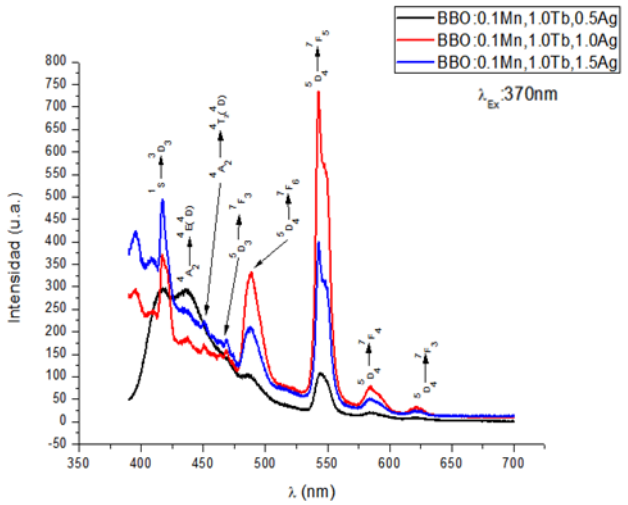


Figura 2. Espectro de emisión (con λex: 370nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Estas bandas de emisión son originadas en los niveles fundamentales 1S (estado fundamental de los electrones del ion Ag^{+}), $^{4}A_2$ (estado fundamental de los electrones del ion Mn^{2+}), $^{5}D_3$ y $^{5}D_4$ (estados fundamentales de los electrones del ion Tb^{3+}), teniendo relajaciones no-radioativas a los niveles $^{3}D_3$, $^{4}E(^{4}D)$, $^{4}T_2(^{4}D)$, $^{7}F_3$ y ^{7}Fj [j=6, 5, 4 y 3], respectivamente.

En la figura 2 se puede observar la variación en la intensidad de emisión de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5,1.0 y 1.5%]; conforme se incrementa la cantidad de Plata en el sistema, la intensidad luminosa también incrementa; inicialmente, con la concentración más baja de iones Ag^{+}, la emisión más intensa se obtiene debido a los iones de los metales de transición, obteniendo emisión de luz blanca y muy cercana al ultravioleta, debido a que esta banda es muy ancha, por lo que abarca un amplio rango de longitudes de onda; siendo las transiciones características de estos iones: Ag^{+} ($^{1}S \rightarrow {}^{3}D_3$), y Mn^{2+} [$^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}E(^{4}D)$ y $^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_2(^{4}D)$], mientras que las transiciones correspondientes a los iones Tb^{3+} tienen una menor intensidad de emisión.

Al incrementar la concentración de Plata hasta 1.0%, se observa un incremento en la intensidad de emisión en las transiciones correspondientes a los iones Tb^{3+} ($^{5}D_3 \rightarrow {}^{7}F_3$ y $^{5}D_4 \rightarrow {}^{7}F_j$ [j=6, 5, 4y 3]), así como una reducción en el ancho de la banda más intensa, lo que indica que el color de emisión de luz es más puro. A su vez, en este mismo sistema, las transiciones $^{4}A_2$ son reducidas en gran manera, provocando que estas bandas sean más angostas, esto ocurre debido a la transferencia de energía por interacciones electromagnéticas adyacentes, de los iones Mn^{2+} a los iones Tb^{3+}, por lo tanto, al disminuir la intensidad de emisión de los iones Mn^{2+}, incrementa la intensidad de emisión de los iones Tb^{3+}.

Por último, en el sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag, se observa una reducción en la intensidad de emisión o un apagamiento de la luminiscencia (efecto quenching), debido a la saturación del sistema en la transición $^{5}D_4 \rightarrow {}^{7}F_5$, correspondiente a los iones $Tb3^{+}$, mientras que la intensidad de emisión en la transición $^{1}S \rightarrow {}^{3}D_3$ es la mayor de todas en este sistema, por lo que el vidrio tiene una emisión de luz en el ultravioleta; con base en los resultados anteriores, se concluye que el vidrio más eficiente fue el BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag.

La emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 3, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de iones dopantes.

El punto "a" corresponde al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, su color de emisión es muy cercano a una emisión en la región ultravioleta y azul. En seguida se observa el punto "b", correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, en el cual, la intensidad luminosa es incrementada, emitiendo color verde, cabe resaltar que este sistema es el de mayor emisión de radiación. Finalmente, el punto "c", correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag, el cual disminuyó su intensidad luminosa, emitiendo en color azul-violeta.

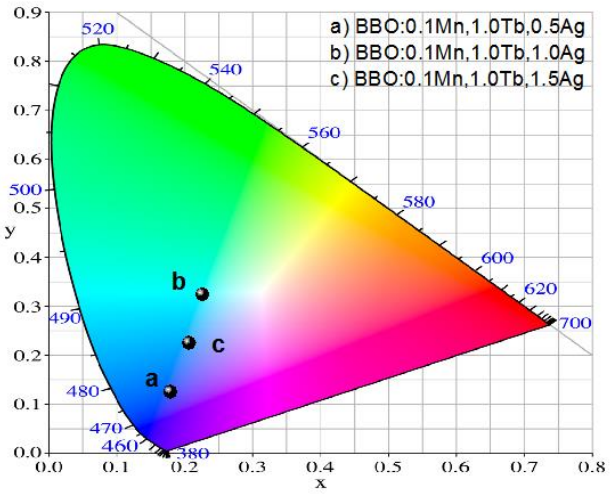


Figura 3. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo, a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. % de pureza en cada sistema de BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Sistema	(xs, ys)	(xd, yd)	(xi, yi)	% pureza
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 0.5Ag	(0.179, 0.127)	(0.125, 0.045)		70
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 1.0Ag	(0.225, 0.327)	(0.031, 0.351)	(0.3101, 0.3162)	30
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 1.5Ag	(0.206, 0.227)	(0.093, 0.117)		46

En la tabla 1 se observa que el sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, es el que emite luz de un color más puro, con 70% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, además de que su espectro de emisión abarca menor cantidad de longitudes de onda; sin embargo, el vidrio con mayor intensidad de emisión (BBO:0.1Mn,1.0Tb), es el que emite luz con menos pureza, debido a que es el más cercano a una emisión de luz verde combinada con luz blanca, y como es conocido, la luz blanca está compuesta por ondas a diversas frecuencias, además de que este espectro de emisión presenta bandas características de los iones dopantes con mayor intensidad de emisión.

Se realizó microscopía de calefacción, esta técnica permite seguir la evolución de la muestra en función de la temperatura, registrando el área de la muestra, ancho, alto, así como su factor de forma.

En la figura 4, se registran las temperaturas características utilizadas en la microscopia de calefacción para los diversos sistemas sintetizados; estas formas son: forma inicial de la muestra, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia (Coloranda, 2014).

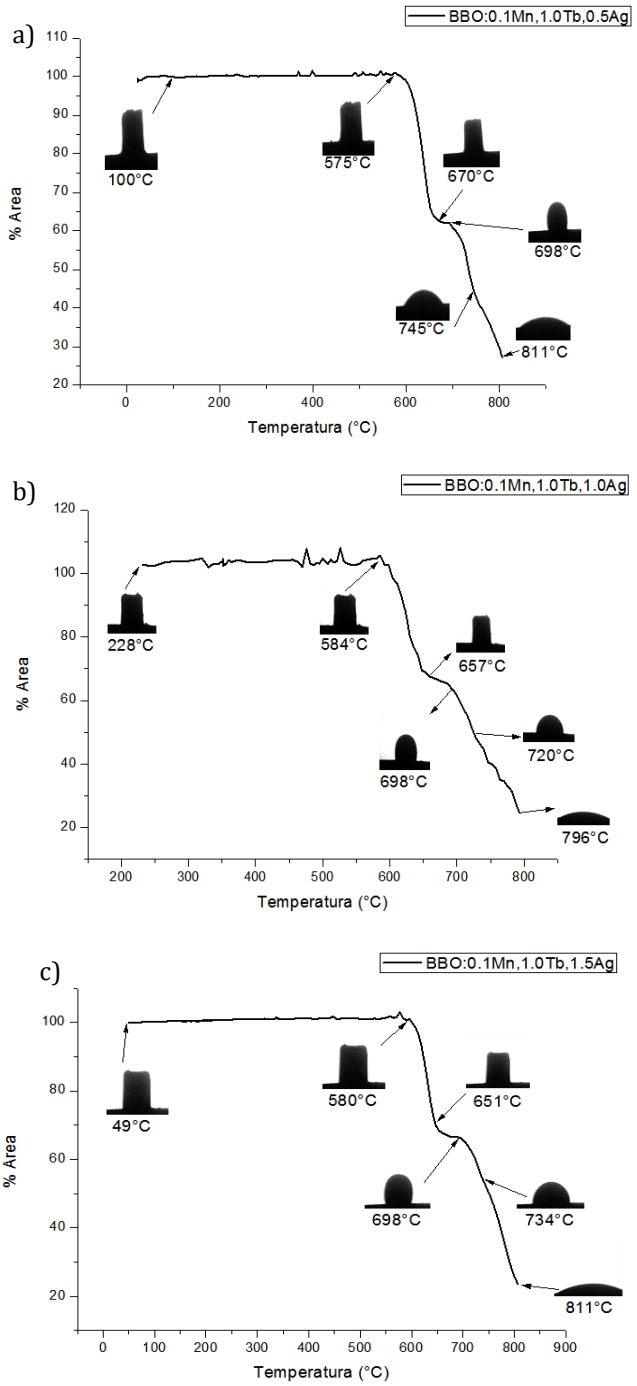


Figura 4. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBO **a)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, **b)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y **c)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

La primera etapa de la microscopía de calefacción es la forma inicial de la probeta a una cierta temperatura, siendo estas de 100, 228 y 49°C, para los sistemas tridopados cuando son dopados con 0.5, 1.0 y 1.5% Ag, respectivamente; en esta forma inicial de la probeta, el material mantiene el 100% de su área.

Posteriormente se observa un inicio de contracción, lo cual indica que el material comienza a perder ligeramente altura y área, estas temperaturas son: 575°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag), 584°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag) y 580°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag); seguido, se muestra la máxima contracción que puede tener la probeta antes de cambiar de forma, mostrando una reducción notable en el área, siendo esta de 37, 32 y 30%, para una temperatura de 670, 657 y 651°C, respectivamente.

En un ligero incremento de temperatura, se observa un cambio de forma en la probeta analizada a una esfera, lo cual indica el momento en que el material comienza a reblandecer, estas temperaturas son 698°C para los tres sistemas de los vidrios tridopados; en un incremento de aproximadamente 30°C, la probeta cambia su forma a media bola, conservando un 50% de su área original.

La última fase que tiene la probeta antes de fundirse, es llegar a su punto de fluencia, en este punto el área del material se reduce significativamente, contando solo con un 25% del material, estas temperaturas de fluencia son 811, 796 y 814°C, para los sistemas tridopados con 0.5, 1.0 y 1.5 Ag.

Es importante resaltar que las temperaturas de cada uno de los virios sintetizados, al cambiar la forma característica, no varía en gran manera, por lo que se puede concluir que, el cambio de forma en los vidrios no se ve afectada a bajas concentraciones de dopantes.

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría del vidrio más eficiente, la cual es mostrada en la figura 5. Esta técnica indica los cambios en la dimensión de los sólidos con un cambio de temperatura, indicando la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de fusión, así como los coeficientes de dilatación.

La curva mostrada, indica el punto de cristalización vítrea (Tg), y la temperatura de reblandecimiento (Td) (Figura 5); la primera es la temperatura característica de los materiales amorfos, por debajo de esta temperatura, el material es amorfo; por encima de esta, el material puede ser semicristalino o cristalino; mientras que la segunda se refiere a la temperatura donde el material comienza a fortalecerse y endurecerse (Seymour, 2002).

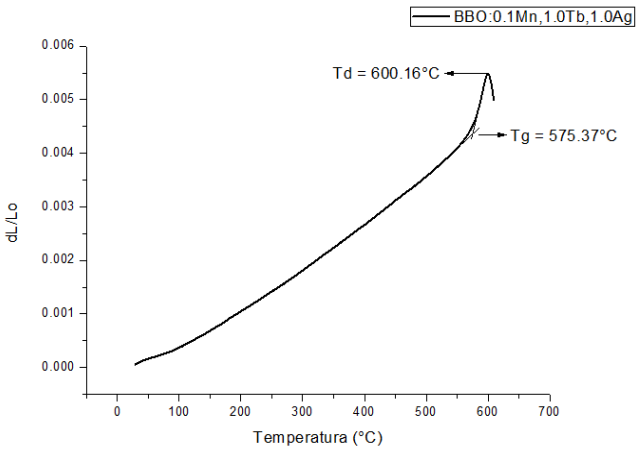


Figura 5. Dilatograma del vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag

Se observa que el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, tuvo una Tg de 575.37°C y una Td de 600.16°C. Los vidrios BBO con 1.0Ag tienen una expansión térmica, con un coeficiente de aproximadamente 8 x10-6 [1/K].

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBO:0.1Mn,1.0b,xAg [x = 0.5, 1.0 y 1.5%], mostrados en la figura 6.

En los tres casos se observan dos bandas correspondientes a procesos exotérmicos, así como pérdidas significativas de peso, debido a la evaporación del excedente de agua o a la volatización del Boro.

Las temperaturas Tg y Tc (procesos exotérmicos), resultan a 322.66 y 684.92°C (para el vidrio con 0.5Ag); 420.60 y 690.87°C (para el vidrio con 1.0Ag); 438.66 y 685.24°C (para el vidrio con 1.5Ag), respectivamente.

Entre estas dos bandas exotérmicas, se observa un pico hacia abajo, el cual corresponde a un proceso endotérmico, resultando en una temperatura de semi cristalización (Tx); la cual indica la temperatura a la que el vidrio comenzará a cristalizar durante el tratamiento térmico; dicha semi cristalización se obtiene a 660.67, 608.54 y 608.24°C, para los sistemas BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag respectivamente.

Hay una variación en los Tg de las técnicas de ATD y dilatometría (Figura 6), esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmósfera.

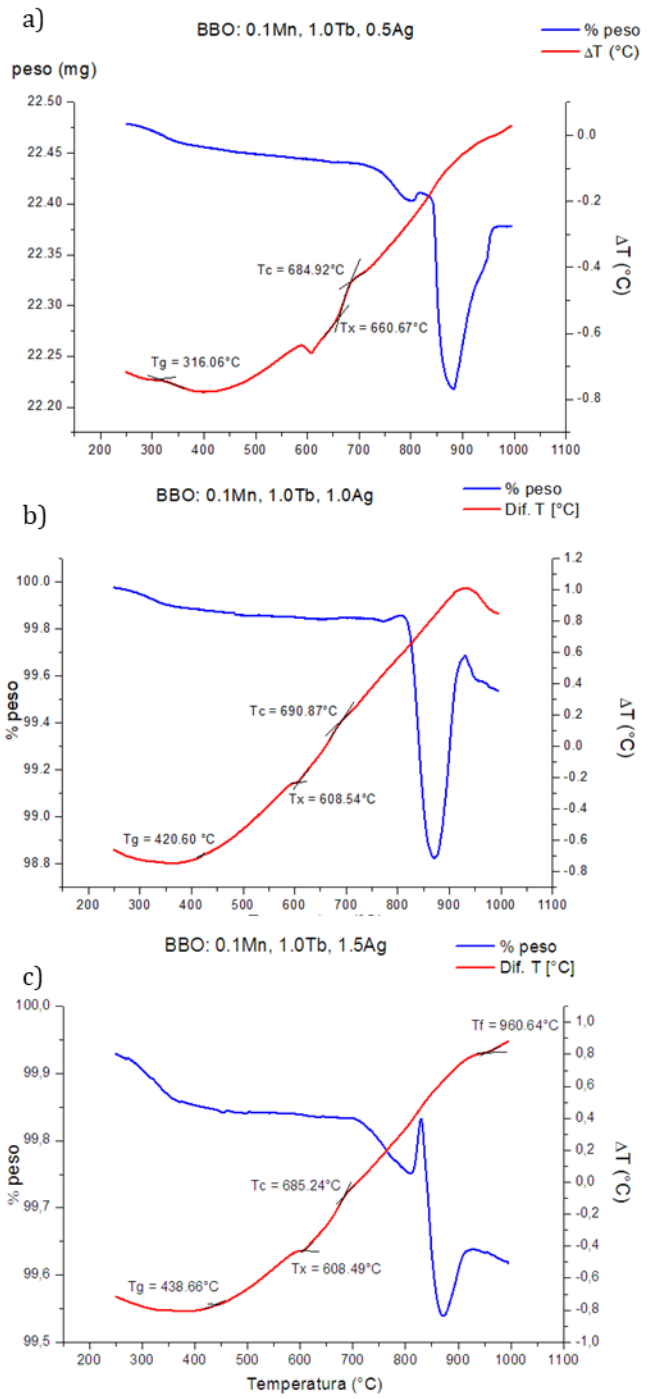


Figura 6. (ATD) Análisis térmico diferencial de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Los espectros UV-vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de los vidrios obtenidos, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin ElmerUV WinLab 6.3.2.0749 Lambda900. Lámpara de deuterio y una de Tungsteno como fuentes de radiación.

El espectro de transmitancia de los vidrios BBO, es mostrado en la figura 7.

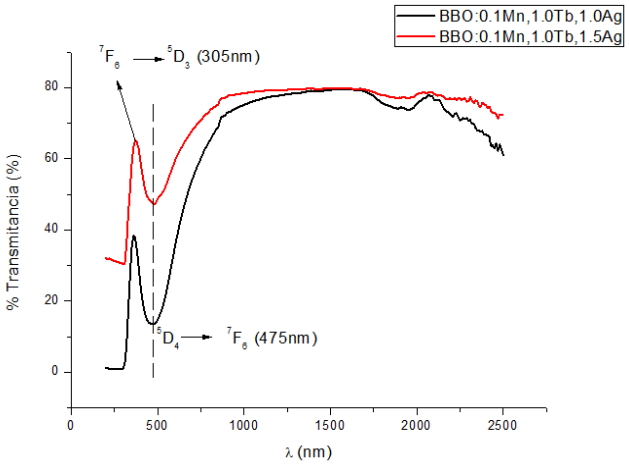


Figura 7. Espectro de transmitancia UV-vis de los vidrios tridopados BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=1.0 y 1.5%].

El espectro de UV-vis muestra un borde de absorción a 304nm para los vidrios tridopados, este espectro de transmisión se encuentra en un rango de 200-2500 nm.

Para ambos vidrios analizados, la absorción de energía comienza a 305 nm, obteniendo una banda de transmisión luminiscente a 475 nm correspondiente a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ del diagrama de Dieke. Los vidrios BBO tridopados, tienen una máxima transmisión óptica de 80% aproximadamente, lo que indica que el proceso de fundición de solventes, es un buen método para obtener vidrios luminiscentes eficientes con buena transparencia.

Las bandas de absorción corresponden a las transiciones ocurridas en los orbitales 4*f*-4*f* del ion Tb^{3+}, el cual es el ion activador de la luminiscencia. Se muestra un pico de interés a 375nm, producido por las transiciones $^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, en el estado fundamental; esto es comprobado ya que es la banda más intensa mostrada en el espectro de excitación del ion Tb^{3+}. Debido a esta absorción, se produce la fotoluminiscencia a 475 nm, correspondiente a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ en el estado excitado.

Conclusiones

Se sintetizaron vidrios de borato de Bario (BBO) (utilizando como precursores Hidróxido de Bario y ácido bórico), dopados con iones Ag^+, Tb^{3+} y Mn^{2+}. Con base en los resultados de fotoluminiscencia, se determinó que la muestra con 1.0Ag resultó ser más eficientes, ya que presentó una mayor emisión de luz con una emisión en una longitud de onda de 545 nm, correspondiente a una emisión en verde (según el diagrama de cromaticidad CIE), debido a la activación de los iones Terbio; estas

emisiones se dan en las transiciones de los estados excitados $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. La transferencia de energía se realiza de los metales de transición (sensibilizador) a los iones Terbio (activador); inicialmente, las bandas más intensas son de los metales de transición, mientras que los picos correspondientes al Terbio, son de menor tamaño; al incrementar la concentración a 1.0Ag el pico más intenso correspondiente a los iones Mn^{2+} desaparece, mientras que los picos correspondientes a los iones Ag^+ se ve adelgazada y los de los iones Tb^{3+} es incrementada de gran manera, resultando en una emisión en verde; sin embargo, al incrementar la concentración a 1.5Ag, se observó un efecto quenching debido a la saturación del sistema, en este caso, la mayor intensidad de emisión se debe a los metales de transición, por lo que la emisión es blanca.

El análisis térmico diferencial, la microscopia de calefacción, así como la dilatometría, brindan información sobre las temperaturas características del material.

Los resultados de los análisis por ATD muestran procesos exotérmicos en las temperaturas de cristalización vítrea (Tg) y en la temperatura de cristalización (Tc), siendo estas de 420 y 690°C para el vidrio más eficiente (BBO:0.1Mn,1.0Tb1.0Ag). Las Tg de las dilatometrías y de los ATD, son diferentes debido a que se realizaron en diferente atmósfera.

Se utilizó un microscopio de calefacción para observar la forma del vidrio conforme se incrementa la temperatura, obteniendo seis diferentes etapas: inicial, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia. El reblandecimiento indica el paso del estado sólido del material, a la formación del vidrio; esta etapa se realiza a 698°C.

Con los resultados obtenidos se puede considerar que la matriz de BBO es una buena candidata para ser dopada con distintos tipos de iones, esta puede ser utilizada en dispositivos optoelectrónicos, alumbrado, sensores, detectores de enfermedades como el cáncer, entre otras aplicaciones.

La fabricación de nuevos materiales luminiscentes es muy importante para un buen desarrollo social, científico y económico.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del programa “Programa de Becas Nacionales” y “Becas al Extranjero”.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), en la Universidad Autónoma de Madrid, por realizar las caracterizaciones correspondientes.

Referencias

Arenas Diaz J.P. (2012). Estudio de la luminiscencia de vidrios fluoroindatos dopados con Erbio, Europio y Neodimio, Proyecto terminal en Química, Universidad Industrial de Santander, unidad Bucarica.

Caldiño, U., Álvarez E., Speghini A., Bettinelli M. (2013). New greenish-yellow and ellowish-green emitting glass phosphors: Tb^{3+}/Eu^{3+} and $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ in zinc phosphates glasses, *Luminescence, 135,* 216-220.

Caldiño U., Speghini A., Bettinelli M. (2006). Optical spectroscopy of zinc metaphosphate glasses activated by Ce^{3+} and Tb^{3+} ions, *Physics: Condensed matter, 18*, 3499.

Coloranda S.L. (2014). Efectos metálicos nobles obtenidos mediante el desarrollo de tintas acuosas inkjet a través del empleo de materias primas cerámicas tradicionales, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 53*.

Loos S., Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. (2017). Temperature-dependent luminiscence and energy transfer properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} doped barium borate glasses, *Luminiscence, 181*, 31-35.

Marzouk M.A., ElBatal F.H., ElBatal H.A. (2016). Effect of TiO_2 on the optical, structural and crystallization behavior of barium borate glasses; *J. of Optical Materials, 57*, 14-22.

Reisfeld R., Bohem L., (1972). Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses, Journal Solid State Chemistry, 4, 417-424.

Sambasiva Rao T., Krishna Reddy D.V., Taherunnisa S.K., Siva Sesha Reddy A., Venkateswara Rao P., Veeraiah N., Rami Reddy M. (2019). Studies on structural characterization and near White light emisión through energy transfer between Ce^{3+} and Tb^{3+} in barium galliumborosolicate glasses; *J. of Molecular Structure*; 1190; 184-195.

Seymour R.B., Carracher C.E. (2002). Introducción a la Química de los polímeros, 2° ed. Reverté, p.133-137.

Shamshad L., Ali, N., Ataullah K.J., Rooh G., Ahmad T., Zaman F. (2018). Luminescence characterization of Sm^{3+} doped sodium potassium borate glasses for laser application; *J. of Alloys and Compounds; 766*; 828-840

Steudel F., Loos S., Ahrens B., Schweizer S. (2016). Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, Luminescence, 170, 770-777.

Studebaker D.B., Stauf, G.T., Baum T. H., Marks T.J., Zhou H., Wong G.K., (1997). Second harmonic generation from beta barium borate (β-BaB_2O_4) thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters, 70*, 565-567.

Ting X., Hongxu G., Junying Z., Odetola C., Yuneng H., Heng, L., Guaoliang C., Zishan Z., (2015). Phosphorescence properties and energy transfer of red long-lasting phosphorescent (LLP) material β-$Zn_3(PO_4)_2$:Mn^{2+}, Pr^{3+}, *Rare earths, 33*, 1057-1061.

Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov, A., Kokh K. (2019). Novel compounds in the $MMeR(BO_3)_2$ borate family (M=alkali metal, Me=alkaline earth metal, R=rare-earth element): syntheses, cristal structures and luminescent properties, *Luminescence, 216*, 116712.

Wang X.J., Xie R.J., Dierre B., Takeda T., Suehiro T., Hirosaki, N., Sekiguchi T., Li, H. Sun Z., (2014). A novel and high brightness AlN:Mn^{2+} red phosphor for fied emission displays, *J. Dalton Transactions, 43*, 6120-6127.

Wei R., Li J., Gao J.Y., Guo H. (2012). enhancement of Eu^{3+} luminescence by Ag species (Ag Nps, Ml-Ag, Ag^{+}) in Oxyfluoride glasses, *J. of the American Ceramic society, 95*, 3380-3382.

Zhang L., Peng M., Dong G., Qiu J. (2012). An investigation of the optical properties of Tb^{3+}-doped phosphate glasses for green fiber laser, *Optical Materials, 34*, 1202-1207.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de un nanocompuesto a base de nanopartículas magnéticas de hierro y arcilla montmorillonita

Chávez García María de Lourdes*, Rodríguez González Abigail

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:
20/marzo/2020

Aceptado:
17/octubre/2020

Palabras clave:
Montmorillonita, nanopartículas, magnético

Keywords:
Montmorillonite, nanoparticles, magnetic

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la síntesis *in situ* de nanopartículas magnéticas de hierro en una arcilla de tipo montmorillonita en su forma cálcica, MNT-Ca, junto con $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y NH_4OH, como reactivos analíticos. La síntesis de la nanopartículas de hierro se realizó por el método de coprecipitación *in situ* en la MNT-Ca para obtener el nanocompuesto (NPM-Fe/MNT-Ca), en función de la temperatura y el pH. La caracterización de la MNT, MNT-Ca y del nanocompuesto se realizó con difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR). El análisis del nanocompuesto (NPM-Fe/MNT-Ca) mostró la formación de las fases magnéticas de magnetita y maghemita. Las propiedades magnéticas del nanocompuesto se verificaron de forma cualitativa con un imán duro de neodimio.

ABSTRACT

The purpose of this work was the synthesis *in situ* of magnetic iron nanoparticles in a montmorillonite-type clay in its calcium form MNT-Ca, with $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot H_2O$ and NH_4OH, analytical reagents. The synthesis of the iron nanoparticles was carried out by the *in situ* coprecipitation method in MNT-Ca to obtain the nanocomposite (NPM-Fe/MNT-Ca), in function of temperature and pH. The characterization of MNT, MNT-Ca and the nanocomposite was performed with powder X-ray diffraction (XRD) and infrared absorption spectroscopy (FTIR). The nanocomposite analysis (NPM-Fe/MNT-Ca) showed the formation of the magnetic phases of magnetite and maghemite. The magnetic properties of the nanocomposite were qualitatively verified with a neodymium hard magnet.

Introducción

El crecimiento de la población, la industrialización y las actividades agronómicas en el siglo XIX siguieron un enfoque no sostenible, debido al manejo no adecuado de los residuos peligrosos generados. En México, estos residuos se clasifican por sus características de ser corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, inflamables y biológico-infecciosos. Estos contaminantes se centran en zonas industriales del país como la Metropolitana del Valle de México, Jalisco, Baja California, Estado de México y Michoacán, donde la industria química, automotriz, metalúrgica y petroquímica son las generadoras principales con una cantidad aproximada del 34.5 % del total en un año (SEMARNAT, 2015).

Los residuos tóxicos, que se liberan son sales metálicas de As, Cd, Cr, Hg y Pb, las que son consideradas no esenciales para la supervivencia de los seres vivos; ya que, no contribuyen en las actividades metabólicas del organismo y, por tanto, son denominados metales pesados. Las sales metálicas de Cu, Mn, I, Mo, Se y Ni, entre otras, son requeridos por los humanos en cantidades de mg/día, aunque, en cantidades altas y prolongadas se convierten en un problema de salud y ambiental. Estas sales, denominadas oligoelementos, participan en la regulación y equilibrio de funciones respiratorias, digestivas y musculares, por mencionar algunas (Tanveer, 2020; Mohd, *et al*., 2019; Gao, *et al*., 2019).

Los metales pesados y oligoelementos se encuentran de manera natural por erupciones volcánicas y erosión de las rocas; al igual que de manera antropogénica y en cantidad mayor, por la liberación de desechos de fertilizantes, baterías, conservantes de madera e industria de pintura, entre otros. Al ser liberados al ambiente causan efectos tóxicos y de carcinogenicidad a diversos ecosistemas mediante la cadena alimenticia. Estas sales metálicas se encuentran en las formas de cloruros, nitratos, carbonatos u oxisales, que al estar en contacto con la humedad del ambiente, están presentes en sus formas iónicas. Los ecosistemas donde se centra la contaminación por iones metálicos son los terrestres y acuáticos, siendo este último el más afectado por el arrastre de los iones a causa de las lluvias pluviales (Tayebi & Sobhanardakani, 2020; Mohd, *et al*., 2019).

La liberación de los iones metálicos es de preocupación por la contaminación terrestre y acuática, junto con el auge de la población, por la demanda de recursos para su supervivencia. El implementar tecnologías para la eliminación de contaminantes es el interés primordial (Liu, *et al*., 2019). Existen técnicas diferentes para la adsorción de cationes metálicos como son la coagulación y la floculación, el intercambio iónico, las nanopartículas magnéticas, la ósmosis inversa y la filtración por membrana, entre otras (Tanveer, 2020; Mohd, *et al*., 2019). Estas técnicas presentan ventajas y desventajas, como cualquier proceso, donde no se asegura un resultado técnico, económico y ambiental efectivo. La remediación por intercambio iónico representa un método sustentable por su diseño simple, ya que no implementa el uso de equipos costosos, disolventes orgánicos y no hay generación de lodos. Las arcillas son intercambiadores naturales de cationes, dentro de las que destacan la montmorillonita, sepiolita y laponita, entre otras, que son preferentemente utilizadas por su abundancia en la corteza terrestre (Chen, *et al*., 2016).

Los minerales arcillosos son filosilicatos compuestos por capas de sílice en arreglo tetraédrico (T) y alúmina en octaédrico (O), las cuales se unen para formar láminas permitiendo la clasificación por medio de su arreglo en 1:1 (TO) y 2:1 (TOT) (Fig. 1). Otra de sus clasificaciones es por medio de su capacidad de expansión en función de su arreglo entre las láminas o espacio interlaminar. Así tenemos a los minerales arcillosos denominados esmectitas, que representan a las arcillas que se expanden por hidratación (Jeldres, *et al*., 2019).

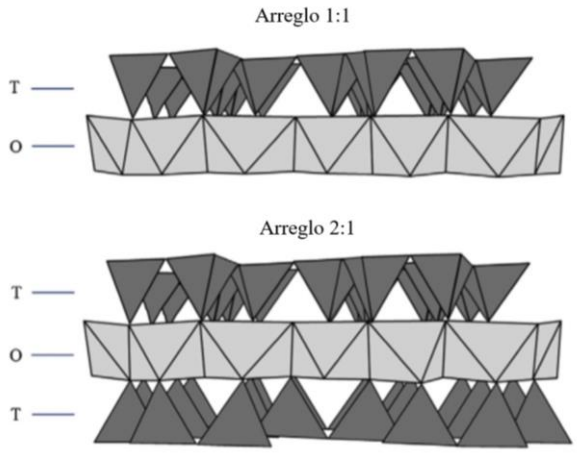


Figura 1. Arreglo estructural de las arcillas (Jeldres, *et al*., 2019)

La montmorillonita (MNT) es una arcilla con capacidad de hinchamiento, de la familia de las esmectitas, con estructura laminar 2:1, de fórmula general:

$$(X)_{0.3}(Al,Mg,Fe)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_n$$

Donde, X representa a los cationes de calcio, sodio, potasio y magnesio, entre otros, que se encuentran alojados en la interlámina (Fig. 2). Esta arcilla permite la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en el arreglo tetraédrico y de Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} en el octaédrico, confiriéndoles carga negativa total. La compensación de esta carga para obtener la neutralidad, es a través de los

cationes y moléculas de H_2O que se alojan en la interlámina, los cuales se intercambian por otros cationes e inclusive moléculas orgánicas por intercambio catiónico, a través de la apertura del espacio interlaminar, por lo que, es de importancia en la adsorción y desorción de contaminantes (Liu, *et al*., 2019).

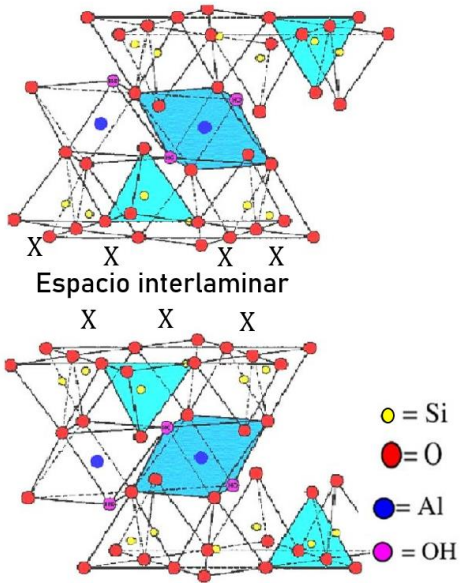


Figura 2. Estructura de la montmorillonita (Modificada de Bhattacharyya & Gupta, 2008)

La MNT tiene aplicaciones diversas como la purificación de los aceites vegetales, animales y minerales; adsorbente de pesticidas; encapsulación de nanopartículas; industria dermocosmética y en lodos de perforación en la industria del petróleo, entre otras (Chen, *et al*., 2016).

Las nanopartículas (NP) son de interés por su aplicación en nanotecnología, en diversas áreas como la electrónica, cosmética, recubrimiento, embalaje y de remediación ambiental. El uso de un óxido metálico (Si, Ti, Fe, entre otros) en las NP aumenta sus aplicaciones en el almacenamiento de alimentos, fotónica, sistemas de detección electrónicos y ópticos, terapéuticos y diagnósticos. Por el contrario, el uso excesivo de metales afecta a diversos órganos como el riñón, los pulmones y el corazón, hasta provocar la muerte (Kharkan, *et al*., 2019; Tiquia & Rodrigues, 2016).

Los óxidos de hierro, al ser biocompatibles y no tóxicos para los humanos, son de interés para su uso en biomedicina y remediación ambiental. Las formas de óxido de hierro III más conocidas son la hematita (α-Fe_2O_3) y la maghemita (γ-Fe_2O_3), debido a su polimorfismo, que implica el cambio de fase con respecto a la temperatura; al igual que la magnetita (Fe_3O_4), con presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+}. La hematita es de aplicación en catalizadores y pigmentos por su costo bajo y resistencia a la corrosión alta. La maghemita y la magnetita son óxidos de hierro magnéticos, con aplicaciones adicionales como pigmentos magnéticos en medios de grabación electrónicos y en biomedicina (Tiquia & Rodrigues, 2016).

La propiedad magnética de estos óxidos es debida a su estructura cristalina. La magnetita tiene estructura de espinela inversa cúbica centrada en las caras con relación estequiométrica $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ (Fig. 3). En su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 de hierro; de los cuales 16 están como Fe^{3+} y 8 como Fe^{2+}. Estos cationes están alojados en los espacios intersticiales: en las posiciones tetraédricas, cationes de Fe^{3+} y en las octaédricas, Fe^{3+} y Fe^{2+} por igual. La maghemita tiene una estructura cúbica con 32 iones oxígeno; 21 y 1/3 de Fe^{3+} y 2 y 1/3 vacantes. Los aniones oxígeno forman una matriz cúbica compacta y los iones Fe^{3+} están distribuidos en los sitios tetraédricos y octaédricos; es por esto que, se considera la forma oxidada de la magnetita (Tiquia & Rodrigues, 2016).

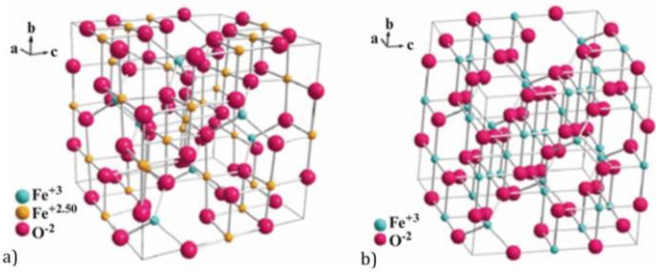


Figura 3. Estructura de **(a)**Magnetita y **(b)**Maghemita (Modificada de Zhang, *et al*., 2013)

Las nanopartículas magnéticas (NPM) tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0.1 a 100 nm y exhiben propiedades como superficie activa y actividad catalítica, por mencionar algunas. Además, entre más pequeño sea el tamaño de la partícula, tendrá una actividad microbiana más grande. Las nanopartículas magnéticas existen de manera natural y se sintetizan mediante métodos químicos como son el sol-gel, la coprecipitación y el estado sólido. El método de coprecipitación es el más utilizado por ser el más sencillo al no generar residuos, no se requieren equipos costosos y se evita el uso de disolventes orgánicos (Tiquia & Rodrigues, 2016).

La remediación del ambiente es de interés mundial para evitar efectos negativos en los seres vivos, al causar el deterioro de éstos y terminar en la muerte. Para dar solución a este problema se han implementado diversos métodos de adsorción de contaminantes, donde el intercambio iónico es el más eficiente para la captura de cationes de metales pesados.

La propuesta de este trabajo es que la combinación de NPM con MNT mejorará los resultados de adsorción que el de las NPM y MNT por separado. Por lo que, el objetivo de este trabajo es conformar un nanocompuesto con propiedad adsorbente de cationes, mediante la síntesis por coprecipitación *in situ* de nanopartículas magnéticas de hierro en una montmorillonita cálcica.

Metodología

Reactivos

Arcilla natural de Durango, México. Reactivos grado analítico: cloruro de hierro II tetrahidratado ($FeCl_2{\cdot}4H_2O$), cloruro de hierro III hexahidratado ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$), hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de plata ($AgNO_3$) y agua desionizada.

Procedimiento experimental

La arcilla natural se molturó y secó (Fig. 4a y 4b) para caracterizarla mediante difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Homoionización de la arcilla natural a MNT-Ca

Se dispersó la arcilla en una disolución saturada de $CaCl_2$ con agitación constante (Fig. 4c). El producto obtenido se filtró por gravedad y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros, (prueba con $AgNO_3$); el producto se dispersó nuevamente en $CaCl_2$ y se repitió el procedimiento anterior. La MNT-Ca obtenida (Fig. 4d) se secó y se analizó por las técnicas de DRX y FTIR.

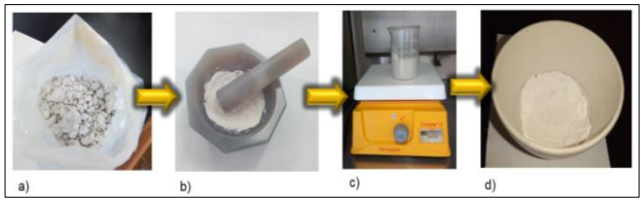


Figura 4. Transformación de la arcilla a MNT-Ca

Síntesis del nanocompuesto NPM-Fe/MNT-Ca

Para sintetizar las nanopartículas magnéticas de hierro se dispersó MNT-Ca en agua desionizada (Fig. 5a). Posteriormente, se pesaron cantidades estequiométricas de $FeCl_2{\cdot}4H_2O$ y $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, las cuales se agregaron a la dispersión con agitación constante hasta su disolución (Fig. 5b). Se adicionó NaOH por goteo para el control del pH (Fig. 5c); terminada la adición, el medio de reacción se llevó a temperatura de ebullición y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se filtró por gravedad y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (prueba con $AgNO_3$). Se secó en una estufa a 60 °C (Fig. 5d) y se analizó por DRX y FTIR.

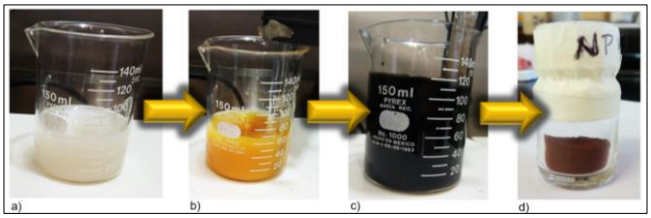


Figura 5. Síntesis de las NPM de hierro en MNT-Ca

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X de polvos

La caracterización, de la arcilla natural, por difracción de rayos X (Fig. 6a), mostró como fase principal la montmorillonita sódico cálcica, MNT, de fórmula $(Ca,Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2xH_2O$ (d_{hlk}(Å): 12.7228_x, 3.1200_3, 6.2468_{08}; JCPDS 00-058-2039). En menor proporción se identificaron las fases cristobalita SiO_2 (d_{hkl}(Å): 4.0400_x, 2.3420_2, 2.4890_1; JCPDS 00-004-0379), cuarzo SiO_2 (d_{hkl}(Å): 3.3434_x, 4.2549_1, 1.8179_1; JCPDS 00-046-1045) y feldespato $K_0.8Na_{0.2}AlSi_3O_8$ (d_{hkl}(Å): 3.4460_x, 3.3231_3, 4.3757_3; JCPDS 04-015-2311).

El análisis DRX para la MNT-Ca mostró como fase principal a la montmorillonita $(Ca,Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2xH_2O$ (d_{hlk}(Å): 12.7228_x, 3.1200_3, 6.2468_{08}; JCPDS 00-058-2039) con señales más finas y definidas, que las de la natural, debido al intercambio de Ca^{2+} en el espacio interlaminar. Por inspección visual del difractograma, se conservaron en una proporción menor, aproximada al 20 %, las mismas fases que en la MNT: la cristobalita, el cuarzo y el feldespato (Fig. 6b).

La caracterización de la montmorillonita magnética (Fig. 6c) se identificó con la fase montmorillonita sódico cálcica $(Ca,Na)_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2xH_2O$ (d_{hlk}(Å): 12.7228_x, 3.1200_3, 6.2468_{08}; JCPDS 00-058-2039), con la variación de ensanchamiento, en el máximo de señal d_{001}. Las fases magnéticas identificadas de la montmorillonita fueron maghemita γ-Fe_2O_3 (d_{hlk}(Å): 2.5177_x, 2.9530_3, 1.4758_3; JCPDS 00-039-1346) y magnetita Fe_3O_4 (d_{hlk}(Å): 2.5318_x, 2.5241_8, 2.0960_3; JCPDS 04-007-2412). Las señales de máxima intensidad son similares en ambas fases; la identificación entre ellas se realizó con las señales de menor intensidad, por sus diferencias entre sí.

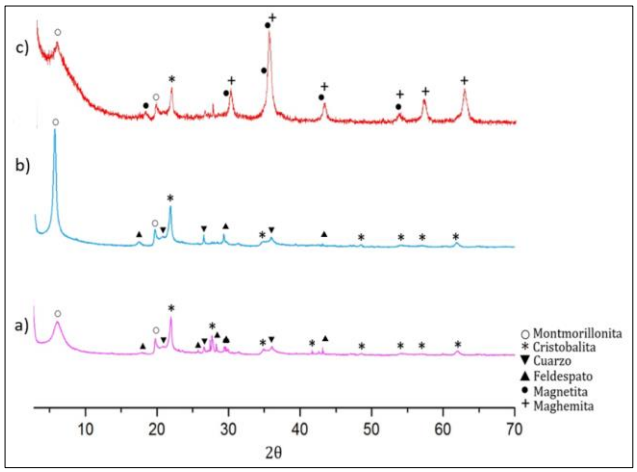


Figura 6. Difractogramas de rayos X de (a)arcilla natural, (b)MNT-Ca y (c)NPM-Fe/MNT-Ca

Espectroscopía de absorción infrarroja

El análisis FTIR para la arcilla natural, la MNT-Ca y NPM-Fe/MNT-Ca (Fig. 7) mostraron bandas en 1010 cm^{-1} y 790 cm^{-1} atribuidas a la vibración Si-O de los arreglos tetraédricos de la montmorillonita y de las fases cuarzo y cristobalita presentes. Se identificaron las bandas de vibración del enlace Al-O y Al-O-H de los arreglos octaédricos de la montmorillonita en 620 cm^{-1} y 915 cm^{-1}, respectivamente. Las vibraciones O-H estructurales en los octaedros se identificaron en 1630 cm^{-1} y 3620 cm^{-1}. Las bandas de vibración Si-O disminuyeron en intensidad con respecto al orden de la síntesis por la disminución de las fases de cuarzo y cristobalita en la homoionización. En la arcilla natural y la MNT-Ca se identificaron bandas de vibración del enlace Ca-O presente en el espacio interlaminar de la montmorillonita en 870 cm^{-1} y 713 cm^{-1}.

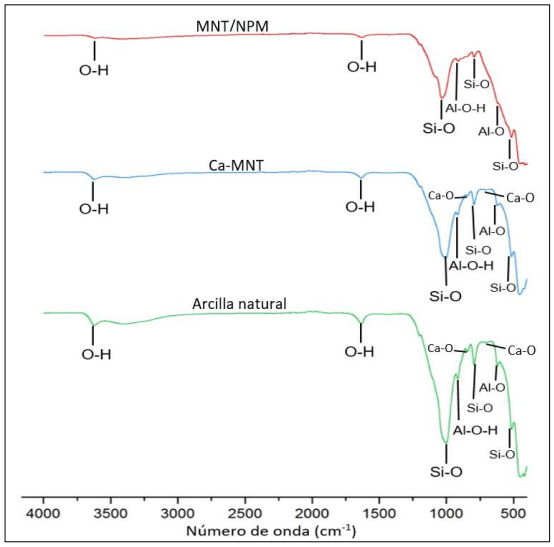


Figura 7. Espectros FTIR de la arcilla natural, MNT-Ca y NPM-Fe/MNT-Ca

La caracterización del nanocompuesto NPM-Fe/MNT-Ca, por FTIR lejano (Fig. 8), mostró la presencia del enlace Fe-O de las fases de hierro magnéticas con las bandas de vibración en 530 cm^{-1}, 480 cm^{-1}, 430 cm^{-1} y 350 cm^{-1}.

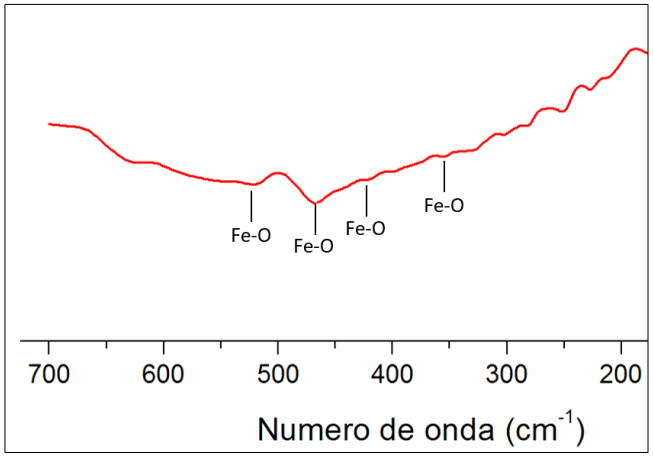


Figura 8. Espectro FTIR lejano de NPM-Fe/MNT-Ca

Magnetismo

El magnetismo de las nanopartículas de hierro se confirmó de manera cualitativa por la atracción del nanocompuesto con un imán duro de neodimio (Fig. 9).



Figura 9. MNT/NPM atraído por un imán.

Conclusiones

Las nanopartículas magnéticas de hierro en la montmorillonita cálcica (NPM-Fe/MNT-Ca), se sintetizaron con el método de coprecipitación in situ por medio del control del pH y la temperatura.

Derivado de este trabajo se sugieren continuar con estudios estructurales y estudios del mecanismo tanto de la síntesis de las NPT-Fe/MNT-Ca, como el del intercambio de Ca^{2+} en MNT.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM (PAPIME, PE207718) y de la Facultad de Química, UNAM (PAIP, 5000 9038). Las autoras agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Referencias

Chen L., Hui Ch., Fiore S., Shen D., Zhang H., Sheng, Ch., Fu Sh., Hua W., (2016). Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications. *Applied Clay Science* 127, 143-163. DOI: 10.1016/j.clay.2016.04.009

Franco F., Carro M. (2014). Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 30, 177-190.

Gao M., Lin Y., Shi G., Li H., Yang Z., Xu X., Xian J., Yang Y., Cheng Z., (2019). Bioaccumulation and health risk assessments of trace elements in housefly (Musca domestica L.) larvae fed with food wastes. *Science of the Total Enviroment* 682, 485-493. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.182

Jeldres R., Uribe L., Cisternas L., Gutierrez L., Leiva W., Valenzuela J., (2019). The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores – A critical review. *Applied Clay Science* 170, 57-69. DOI: 10.1016/j.clay.2019.01.013

Kharkan J., Hossein M., Reza, M., (2019). Investigation of heavy metals accumulation in the soil and pine trees. *Environmental Health Engineering and Management Journal* 6, 17-25. DOI: 10.15171/EHEM.2019.03

Liu W., Wang D., Ali R., Fu F., Qiao N., Yu Y., Wang R. (2019). Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *Journal of Membrane Science* 591. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117323

Mohd A., Sean P., Sohaimi M., Cheer B., Fauzi A., (2019). Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere* 232, 96-112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.174

SEMARNAT (2015). Informe del Medio Ambiente. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. Recuperado el 1 de julio de 2020 https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap7.html#tema3

Tanveer S. (2020). Adsorption of Pb(II) from wastewater by natural and synthetic adsorbents. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 10, 6522-6539. DOI: 10.33263/BRIAC105.65226539

Tayebi L., Sobhanardakani S., (2020). Analysis of Heavy Metal Contents and Non-carcinogenic Health Risk Assessment through Consumption of Tilapia Fish (Oreochromis niloticus). *Pollution* 6, 59-67. DOI: 10.22059/poll.2019.284500.639

Tiquia S., Rodrigues D., (2016). Nanoparticles Synthesized by Microorganisms. *Extremophiles: Applications in Nanotechnology*. DOI: 10.1007/978-3-319-45215-9_1

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio del óxido de grafeno (GO) en la densificación de β-fosfato tricálcico

Sánchez Cepeda Ángela Patricia[1]*, Vera Graziano Ricardo[2], Chávez García María de Lourdes[3], Pazos Zarama Mery Carolina[1], Silva Cote Ingrid Zulay[4], Ballinas Indili Ricardo[3]

[1]Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales. Av. Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, C.P. 150003. Colombia.
[2]Universidad Nacional y Autónoma de México, Departamento de Polímeros. Instituto de Investigación en Materiales. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México, 04510. México.
[3]Universidad Nacional y Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica. Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México, 04510. México.
[4]Instituto Distrital de Ciencia, Biotecnología e Innovación en Salud, Grupo Unidad de Terapias Avanzadas. Carrera 32 No. 12-81, Bogotá, Cundinamarca. Colombia.

*Autor para correspondencia: angelapatricia.sanchez@uptc.edu.co

Recibido:
21/marzo/2020

Aceptado:
28/octubre/2020

Palabras clave:
Óxido de grafeno, β-fosfato tricálcico, sinterización

Keywords:
Graphene oxid, β-tricalcium phosphate, sintering

RESUMEN

Se obtuvo un biocerámico a partir de los reactivos analíticos del GO y β-$Ca_3(PO_4)_2$, este último con contenidos mínimos de Hap y P_2O_7, los cuales fueron homogeneizados por micromolienda, con el fin de aumentar el área de contacto y las posibilidades del mecanismo de densificación. El estudio de funcionalización del biocerámico, GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$, se realizó a temperaturas de 500 hasta 800°C por 1 y 2 h, bajo atmósfera controlada de argón. La sinterización se observó por la reducción de las partículas debido al crecimiento, engrosamiento y unión entre los granos; lo cual sugirió que se reduce la energía total del biocerámico y lo compacta a medida que aumenta la temperatura, así como, la concentración del GO desde 0.015 a 0.075%. Los resultados del análisis por espectroscopía de absorción infrarroja mostraron la desaparición gradual de los grupos funcionales de la Hap en función de la temperatura.

ABSTRACT

A bioceramic was obtained from GO and β-$Ca_3(PO_4)_2$ analytical reagents, the latest with minimal content of Hap and P_2O_7, which were homogenized by micro-grinding, in order to increase the contact area and the possibilities of the densification mechanism. The bioceramic functionalization study, GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$, it was performed at temperatures of 500 to 800°C for 1 and 2 h, under a controlled argon atmosphere. Sintering was observed by the reduction of the particles due to the growth, thickening and union between the grains; which suggested that the total energy of the bioceramic is reduced and compacted as the temperature increases, as well as, the concentration of GO from 0.015 to 0.075%. The results of the analysis by infrared absorption spectroscopy showed the gradual disappearance of the functional groups of the Hap as a function of temperature.

Introducción

En los últimos años, los biocerámicos para regeneración ósea se han presentado como potenciales sustitutos de los materiales convencionales. Sin embargo, el uso clínico de los cerámicos a base de fosfato de calcio (CaP), presenta algunas desventajas como: baja resistencia mecánica, ausencia de una fase orgánica (colágeno), presencia de impurezas, tamaño de grano a microescala y tamaño de partícula no homogénea, lo cual repercute en sus niveles de resistencia a la tracción e impacto. Por otra parte, exhibe complicaciones de biocompatibilidad con el huésped por la baja adaptación de las propiedades mecánicas y una mala adhesión a los tejidos humanos (Ebrahimi et al., 2017).

La β-fosfato tricálcico [β-$Ca_3(PO_4)_2$], es una cerámica aloplástica y biorreabsorbible debido a su solubilidad en entornos fisiológicos mayor que la hidroxiapatita [HA]. Esta presenta un buen equilibrio entre capacidad de absorción, degradación y formación o remodelación de hueso nuevo cuando se mezcla con diferentes materiales para lograr una resistencia mecánica óptima sin interferencias. Además, preserva la estabilidad estructural al liberar una gran cantidad de iones de calcio (Ca^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) y sales inorgánicas indispensables para la formación de hueso nuevo. Es un material frágil, de baja resistencia a la fractura, se reabsorbe dentro de las 6 semanas posteriores a la implantación, bajo condiciones fisiológicas normales (Gao et al., 2016). La estructura con poros en escala nanométrica del β-$Ca_3(PO_4)_2$ origina una biomineralización excelente y una adhesión y proliferación celular, con células osteoprecursoras, como son los osteoblastos y las células del estroma de la médula ósea durante la remodelación ósea (Jeong et al., 2019).

En investigaciones recientes, se han comenzado a estudiar cementos óseos, con nuevos biomateriales a base de compuestos de carbono, como el óxido de grafeno (GO), que mejora las propiedades mecánicas y modifica la estructura química del cerámico para lograr la densificación de las nanopartículas gracias a la funcionalización de los grupos funcionales. La funcionalización covalente entre estos compuestos, se basa en la química del GO en su superficie, donde la reacción se da entre los iones fosfato y los grupos funcionales de la superficie del GO, como son los epóxidos, hidroxilos y carbonilos en sus planos basales y los carboxilos de los bordes (Pinto et al., 2013).

Para lograr una matriz estable con GO y adaptar la microestructura de los nanocompuestos, se requiere que la matriz sea homogénea, ya que, sin esta, se puede llevar a cabo una fuerte agregación por la gran superficie y las fuertes fuerzas de van del Waals entre las capas del GO. En la homogenización de las nanopartículas (NPs) de cerámicas funcionalizadas con GO se utiliza la mecanoquímica, donde la cinética de la reacción es inducida por la absorción directa de energía mecánica (Horie et al., 2004). El proceso de la micromolienda permite la reducción de las partículas a un tamaño pequeño y la generación de interacciones superficiales nuevas, sin producir un cambio químico en los reactivos de partida y obteniendo un producto con el uso de un tratamiento térmico (Paneque, 2019).

La reducción de las partículas, relacionada al crecimiento, el engrosamiento y la unión entre los granos se debe a la sinterización. Este tratamiento térmico, se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente, en donde las partículas coalescen por difusión temperatura alta, por debajo del punto de fusión del a sinterizar. La difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas, en donde se reduce el espacio entre ellas, por lo que se encogen las partículas, a fin de que resulten unidas químicamente, con poros pequeños y esféricos entre ellas o anulándolos (Newell, 2016).

Para lograr una resistencia mecánica alta del β-$Ca_3(PO_4)_2$, se debe obtener una densificación alta. Para ello, el objetivo principal de esta investigación es estudiar la funcionalización del GO y el β-$Ca_3(PO_4)_2$, a través del estudio de la concentración del GO y el efecto de la temperatura sobre las partículas durante su densificación y su reducción. La observación de estos cambios se vio a partir de la caracterizaron de los gránulos.

Metodología

Materiales

Biocerámico β-Fosfato tricálcico (β-$Ca_3(PO_4)_2$, Mw= 310.18 g/mol) y óxido de grafeno (GO, Mw= 10-20 hojas) ambas sustancias obtenidos de Sigma Aldrich.

Micromolienda del composito GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$

El GO fue sometido a un tratamiento previo de dispersión en un tensioactivo por irradiación ultrasónica. A continuación, se eliminó el tensioactivo a 500°C, durante 1 hora, en una línea de Schlenk conectada a una trampa criogénica. Posterior a la degradación del CTAB, se mezcló el GO con β-$Ca_3(PO_4)_2$ en polvo por el proceso de micromolienda en un pulverizador Marca Fritsch pulverisette 23 a $15_{1/s}$ oscilaciones, durante 20 minutos.

En la tabla 1 se observa el modelo de las concentraciones del GO y β-$Ca_3(PO_4)_2$, en función al tiempo y temperatura de estudio.

Tabla 1. Modelo de concentraciones para el tratamiento térmico de sinterización del GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$.

Sinterización	Concentración		Nombre de la muestra
Temperatura (°C)	**GO (%)**	**β-$Ca_3(PO_4)_2$ (%)**	**GO 3%**
500	100	0	
800	0.015	99.985	S3.1
Tiempo (h)	0.035	99.965	S3.2
	0.055	99.945	S3.3
1	0.075	99.925	S3.4
2	0	100	

Sinterización del composito GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$

El tratamiento térmico de sinterización de la mezcla de GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$, se llevó a cabo en un horno tubular de temperatura alta Modelo Lindberg Blue M Thermo Scientific, mediante la técnica de línea de Schlenk, con una rampa de enfriamiento a velocidades de 5°Cmin^{-1}.

Las reacciones químicas de densificación, se llevaron a cabo en una atmósfera de argón, con una presión de 20 Ps, libre de oxígeno y de humedad para evitar oxidaciones o descomposiciones de reactivos y productos.

Con el tratamiento térmico de sinterización se pretendió obtener β-$Ca_3(PO_4)_2$ de acuerdo con la reacción (Ayade y Ayed, 2016):

$$2CaHPO_4{\bullet}2H_2O(s) + CaCO_3(s) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + \uparrow 5H_2O(g) + \uparrow CO_2(g)$$

Caracterización de los compositos GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$

La absorción del espectro de los compositos de GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ sinterizados se registraron mediante un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific y un sistema de reflexión total atenuada (ATR) de órbita ATRSmart a una resolución de 4 cm^{-1}, en el intervalo de exploración de 4000–500 cm^{-1}, las fases cristalinas de los compositos se caracterizaron en un difractómetro SIEMENS D-500, con radiación de Cu K_α (λ = 0.1542 (Å).

La morfología de coalescencia de los granos se observó con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo tipo Schottky (FE-SEM, siglas en inglés) JEOL Modelo JSM-7600F, equipado con un campo de emisión de 1.2 nm de resolución y, una dispersión de energía Módulo espectrómetro de rayos X de 133 eV, resolución Mn Ka.

Resultados y discusión

Sinterización y caracterización de los compositos GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$

Espectroscopia FT-IR

La funcionalización del biocerámico y el GO se realizó con tratamientos térmicos por debajo de 1125°C, con el fin de controlar la fase β y evitar contaminaciones químicas por parte de los precursores. En la figura 1, se observa el espectro FT-IR de los precursores y los compositos sinterizados. En la figura 1. a), el espectro del precursor β-$Ca_3(PO_4)_2$, muestra una banda de agua adsorbida relativamente ancha, de 2385 a 2282 cm^{-1}. Las bandas de absorción a 3564 cm^{-1} y 632 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento del grupo [OH^-] estructural del biocerámico; además, la presencia del grupo pirofosfato (CPP) con intensidad baja en las bandas a 719 cm^{-1} y en 1217 cm^{-1}. Se aprecia una banda doble a 558 cm^{-1} y 599 cm^{-1} con una resolución alta que corresponden a los modos de deformación asimétrica y simétrica del grupo $[PO_4]\nu_4$ (ν_4 O-PO); la banda de absorción a 961 cm^{-1}, corresponde a un modo de estiramiento simétrico $[PO_4]\nu_1$; la banda de absorción intensiva en el intervalo de 1017 y 1089 cm^{-1} corresponde a la señal característica de $[PO_4]\nu_3$, grupos (ν_3 P-O). La banda a 1365 cm^{-1} y 1736 cm^{-1}, sugiere la presencia del grupo $[CO_3^{2-}]\nu_3$.

En la figura 1. b), se muestra el espectro del biocerámico β-$Ca_3(PO_4)_2$ obtenido por sinterizado a 800°C, por 1 hora. Se observan los grupos PO_4^{3-} características de la fase β, de la estructura de la apatita tetraédrica. Las bandas principales de absorción se observan con una triple banda a 563, 587 y 603 cm^{-1} con una resolución alta que hace referencia a los modos de deformación asimétrica y simétrica del $[PO_4]\nu_4$ grupo (ν_4 O-P-O); la banda de absorción a 979 cm^{-1} corresponde a un modo de estiramiento simétrico $[PO_4]\nu_1$; una banda de absorción intensa en el intervalo de 1026-1098 cm^{-1} se relaciona a la señal característica de $[PO_4]\nu_3$, grupos (ν_3 P-O), modo de estiramiento asimétrico. Además, se observa una señal a 949 cm^{-1} que sugiere la presencia del grupo $[CO_3^{2}]\nu_3$. La banda de agua desaparece (Xidaki et al., 2018).

En la figura 1. c), el espectro FT-IR del GO muestra una banda a 1093 cm^{-1} relacionada con el estiramiento de enlaces C–O y una banda a 1575 cm^{-1}, por la presencia del estiramiento C–C en los dominios grafíticos, la señal de resonancia se asigna a la absorción de los grupos hidroxilo en el GO. El espectro revela la presencia de C=O (1712 cm^{-1}), C–OH (1433 cm^{-1}), C–O–C (1118 cm^{-1}) y C–O (1093 cm^{-1}); así mismo, una banda de absorción a 1384

cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento de CH_3 (Krishnamoorthy et al., 2013; Barahuie et al., 2017).

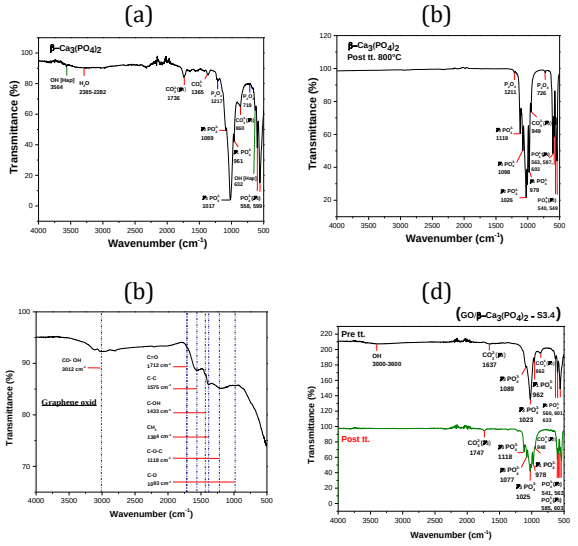


Figura 1. Espectros FT-IR de a) β-$Ca_3(PO_4)_2$ puro Pre tt., b) β-$Ca_3(PO_4)_2$ Post. tt. a 800°C, c) GO puro Pre tt., d) GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ composito obtenido por micromolienda Pre tt. y GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ Post. tt. a 800°C por 1 hora. (Pre-tratamiento y Post-tratamiento térmico (Pre tt. y Post tt.).

En la figura 1. d), el espectro del composito GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ después del tratamiento térmico, muestra una banda nueva de absorción intensa en el intervalo del 1077 cm^{-1}, característica de $[PO_4]\nu_3$, grupos (ν_3 P-O), modo de estiramiento asimétrico y las dos bandas a 541 y 563 cm^{-1}, son característica del grupo $[PO_4]\nu_2$ (ν_2 O-P-O), variaciones de flexión.

Análisis cristalográfico

Los patrones de XRD del biocerámico puro y los compositos de GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ se muestran en la **figura 2**. En la **figura 2. a)**, se observan las señales de difracción característicos del biocerámico puro β-$Ca_3(PO_4)_2$ [2θ°: 25.94, 28.86, 31.77, 32.93, 34.04, 39.85, 46.76, 49.58, 53.30]. Posterior a la sinterización a 800°C, por 1 hora, las fases del β-$Ca_3(PO_4)_2$ [2θ°: 21.83, 25.83, 27.80, 31.08, 32.49, 32.99, 33.56, 34.36, 35.18, 35.68, 37.38, 37.84 y 39.96] (Ruiz et al., 2018).

En la **figura 2. b)**, se observa cada composito de GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$, en donde de acuerdo a la concentración del GO, las señales de difracción de rayos X [2θ°:25.84, 27.78, 31.12, 34.35, 39.98]. Se observa, que las fases cristalinas de cada composito no presentan los valores de 2θ° lejanos a las señales, de las fases cristalinas del biocerámico puro, aunque, la intensidad relativa de cada señal disminuyó levemente cuando la concentración del GO aumentó.

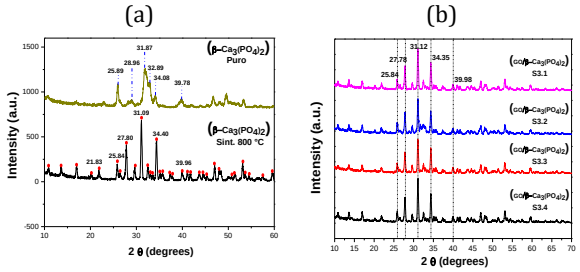


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) β-$Ca_3(PO_4)_2$ puro Pre tt. y Post tt. a 800°C por 1 hora, b) Compositos de GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$ Post. tt. a 800°C por 1 hora.

Análisis de la microestructura

La microestructura de las muestras sinterizadas se observó, por análisis de microscopía MEB. La figura 3, muestra las micrografías de los compositos pre y post-tratamiento. En la figura 3. a) y b), se observan las micrografías sin tratamiento térmico de los compositos S3.3 y S3.4, respectivamente; los cuales presentan una morfología cristalina, característica de materiales sin sinterización. En la figura 3. d) y e), se muestran las micrografías obtenidas a 23000 y 25000 aumentos de los compositos S3.4, con tratamiento térmico a 500°C por 1 h y 2 h, respectivamente; donde la temperatura de sinterización no alcanza a la densificación del composito durante la funcionalización del GO/β-$Ca_3(PO_4)_2$.

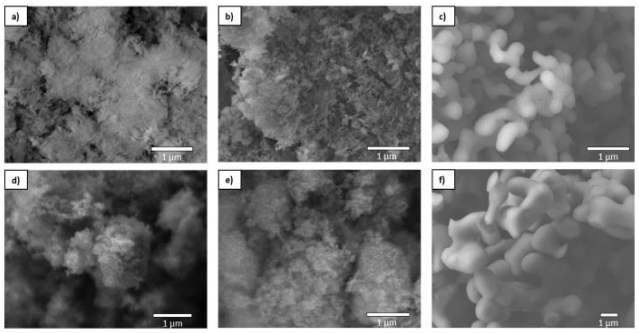


Figura 3. Micrografías SEM de compositos pre y post-tratamiento térmico a) S3.3 Pre tt., b) S3.4 Pre tt., c) S3.3 Post tt. a 800°C por 1 hora, d) y e) S3.4 Post tt. a 500°C por 1 y 2 horas, respectivamente, f) S3.4 Post tt. a 800°C por 1 hora.

En figura 3. c) y f), la sección de fractura de las muestras porosas, exhiben granos pequeños aglomerados de estructuras hexagonales alargados, combinados con algunos de forma esférica. Los compositos muestran una densificación, con una diferencia en la variación del tamaño del grano cuando aumenta la concentración del GO (S3.4, 0.075% GO), presenta mayor tamaño de grano

114 µm y menor aglomeración, esto en comparación con el composito S3.3, 0.055% GO, que presenta un tamaño de grano de 74 µm. La respuesta de la presencia del GO en el β-$Ca_3(PO_4)_2$ (estructura del cemento en cantidades pequeñas, alrededor de 10%), mejora las propiedades mecánicas del mismo, optimizando la densificación de estos dos; además, de dar un efecto biológico positivo de biocompatibilidad gracias a la funcionalización de los grupos oxigenados externos del GO (OH- y COOH-) (Zhao et al. 2013; Ruiz et al., 2018).

Conclusiones

El presente estudio demostró que la dispersión e incorporación de una carga alta de GO en la matriz del biocerámico (≥ 0.75% en peso), mejora las propiedades mecánicas y el efecto biológico positivo de biocompatibilidad. La homogenización y dispersión del GO dentro de la matriz representa un rendimiento mecánico, especialmente, la tenacidad a la fractura y propiedades de fatiga, dado que la funcionalización alta del GO con el β-fosfato tricálcico se debió a la creación de una adhesión interfacial fuerte entre la superficie del GO gracias a los grupos oxigenados como los hidroxilos y carboxilos.

Agradecimientos

A Colciencias por la beca doctoral Acuerdo 757, al proyecto PAPIIT-UNAM AG100220 del IIM-UNAM por los apoyos otorgados, a la Dra. Lourdes Chávez del Laboratorio de Cerámica de la Facultad de Química UNAM y sus investigadores Belén Reyes, Diana Juárez, al Laboratorio de polímeros IIM-UNAM, al Dr. Cecilio Álvarez del Laboratorio de Inorgánica IQ-UNAM, al Dr. Ricardo Ballinas del Laboratorio de Inorgánica IQ-UNAM y a los técnicos por su colaboración en la caracterización de los biomateriales por FT-IT, DRX y SEM del IIM-UNAM.

Referencias

Ayadi I., Ayed F.B. (2016). Mechanical optimization of the composite biomaterial based on the tricalcium phosphate, titania and magnesium fluoride. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, 60, 568-580.

Barahuie F., Saifullah B., Dorniani D., Fakurazi S., Karthivashan G., Hussein M. Z., Amin F. M. (2017). Graphene oxide as a nanocarrier for controlled release and targeted delivery of an anticancer active agent, chlorogenic acid. *Materials Science and Engineering: C.*, 74: 177-185.

Ebrahimi M., Botelho M.G., Dorozhkin S.V. (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: C.*, 71: 1293-1312.

Gao P., Zhang H., Liu Y., Fan B., Li X., Xiao X., Lan P., Li M., Geng L., Liu D, Yuan Y., Lian Q., Lu J., Guo Z., Wang Z. (2016). Beta-tricalcium phosphate granules improve osteogenesis in vitro and establish innovative osteo-regenerators for bone tissue engineering in vivo. *Scientific Reports.*, 6 (1): 1-14.

Horie K., Máximo B., Fox R. B., He J., Hess M., Kahovec J., T. Kitayama T., Kubisa P., Maréchal E., Mormann W., Stepto R. F. T., Tabak D., Vohlídal J., Wilks E. S., Work W. J. (2004). Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry.*, 76: 889-906.

Jeong J., Kim J.H., Shim JH, Hwang N.S., Heo C.Y. (2019). Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomater*. 23(4): 1-16.

Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon.,* 53: 38-49.

Newell J. (2016). Ciencia de materiales. Aplicaciones en Ingeniería. 1ª Ed. Alfaomega, p.159–160.

Paneque A.A. (2019). Mecanoquímica: Una visión general más allá de la Química Inorgánica. *Revista Cubana de Química.*, 31: 71-86.

Pinto A.M., Moreira S., Gonçalves I.C., Gama F.M., Mendes A.M., Magalhães F.D. (2013). Biocompatibility of poly (lactic acid) with incorporated graphene-based materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.,* 104: 229-238.

Ruiz C., Olivares U., Aguilar E.A., López R., Alfonso I. (2018). Characterization of β-tricalcium phosphate powders synthesized by sol–gel and mechanosynthesis. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*., 57: 213-220.

Xidaki D., Agrafioti P., Diomatari D., Kaminari A., Tsalavoutas-Psarras E., Alexiou P., Psycharis V., Tsilibary E., Silvestros S., Sagnou M. (2018). Synthesis of Hydroxyapatite, β-Tricalcium Phosphate and Biphasic Calcium Phosphate Particles to Act as Local Delivery Carriers of Curcumin: Loading, Release and In Vitro Studies. *Materials (Basel, Switzerland).*, 11: 595.

Zhao Y., Sun K.-N., Wang W.-L., Wang Y.-X., Sun X.-L., Liang Y.-J., Suna X.-N., Chui P.-F. (2013). Microstructure and anisotropic mechanical properties of graphene nanoplatelet toughened biphasic calcium phosphate composite. *Ceramics International,* 39: 7627-7634.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de materiales multifuncionales de $TRAlO_3$ (TR = Eu, Er, Gd, Dy, Pr) y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, con estructura perovskita. Pigmentos magnéticos luminiscentes

Barrera González Adail, Chávez García María de Lourdes, García Mejía Tania Ariadna,
Carreto Cortés José Martín Enrique

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

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

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
27/octubre/2020

Palabras clave:
Perovskitas, multifuncionales, pigmento

Keywords:
Perovskites, multifuntional, pigment

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la síntesis de los aluminatos de $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$, $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, con estructura perovskita, por el método de combustión de geles a 500°C, en el desarrollo de sus propiedades pigmentantes, luminiscentes y magnéticas. La cristalización se realizó a 1060°C, por 24 h, caracterizada por difracción de rayos X. Las perovskitas de $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ y $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$ generaron tonos blancos; mientras que, $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$ en amarillo y $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ en tono marrón, clasificados según la colorimetría CIEL*a*b*. Los pigmentos se aplicaron en cerámica sin vidriar, estables a 1000°C. La espectroscopía de emisión de fluorescencia indicó luminiscencia para todos los aluminatos, excepto para $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$, $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$. El análisis de susceptibilidad magnética mostró comportamiento paramagnético en las perovskitas, a temperatura ambiente y de N_2 líquido (-196°C). El método de combustión de geles posibilitó la obtención de perovskitas con funciones múltiples.

ABSTRACT

The purpose of this work was the synthesis of the aluminates of $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$, $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, with perovskite structure by the method of combustion of gels at 500°C, in the development of their pigmenting, luminescent and magnetic properties. The crystallization was carried out at 1060°C, for 24 h, characterized by X-ray diffraction. The perovskites of $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, developed white tones; while, in yellow $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$ and $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ in brown, classified according to CIEL * a * b * colorimetry. The pigments were applied to unglazed ceramic, stable at 1000°C. Fluorescence emission spectroscopy indicated luminescence for all aluminates except for $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$, $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$. The magnetic susceptibility analysis showed paramagnetic behavior in perovskites, at room temperature and liquid N2 (-196°C). The gel combustion method made it possible to obtain perovskites with multiple functions.

Introducción

La perovskita es un material que se encuentra en la corteza terrestre de fórmula química $CaTiO_3$. El término *perovskitas* se asigna a los compuestos inorgánicos que cristalizan, con la simetría relacionada al mineral $CaTiO_3$. La estructura descrita, con la formula general ABX_3, se representa como una celda cubo octaédrica, conformada de tres elementos químicos diferentes en una proporción 1:1:3. En dónde A y B son cationes metálicos y X es un anión. El catión B es pequeño y se encuentra en sitios octaédricos (Moure y Peña, 2015b), los cationes A son de mayor tamaño y está coordinado doce veces por el anión X, el cual por lo general, es el oxígeno (I, Matteucci, Ii, Iii, & Iii, 2005), (Das N., Kandimalla S., 2017) Figura 1 tomada de 3D ciencia.com, visual life science, 2020.

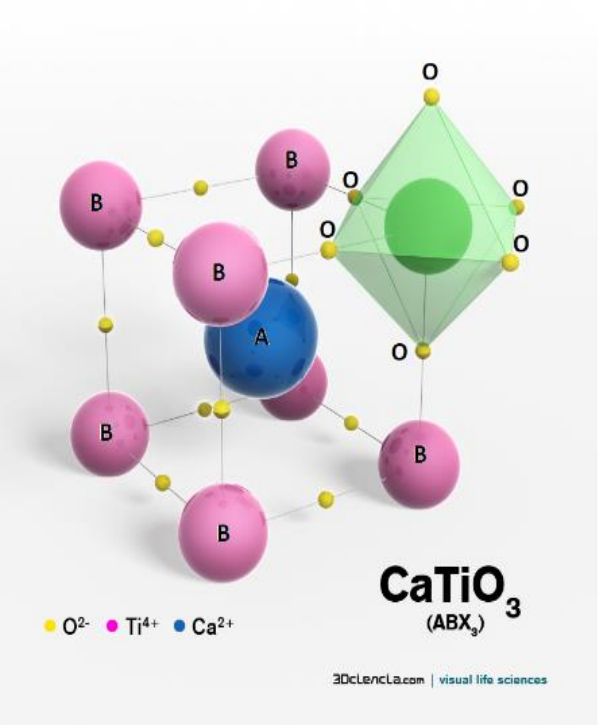


Figura 1. Estructura perovskita $CaTiO_3$.

La estructura y composición química de los materiales tipo perovskita promueve las propiedades que adquiere el material, donde el mismo sistema posee color y propiedades de tipo magnéticas, eléctricas y luminiscentes. En un sistema tipo ABO_3, las características se deben a la coordinación de los cationes B, sus niveles *d* están desdoblados en orbitales tipo t_{2g} y e_g. Por su parte, los orbitales 2*p* del oxígeno se desdoblan en 2π y 2pσ, siendo este último el más estable, al orientarse hacia los orbitales del catión B, que son electropositivos. Entre los orbitales 2*p*σ del oxígeno y los e_g del catión B, se establecen solapamientos energéticos de tipo σ, mientras que los orbitales π y los t_{2g} son de tipo π débiles, por lo tanto, se forman bandas de enlace (σ y π) y anti enlace (σ* y π*), formadas por lo general, por los orbitales t_{2g} y e_g, respectivamente. Según el grado de ocupación de las bandas, le compuesto ABO_3 tendrá un comportamiento diferente. El grado de ocupación estará en función del número de electrones *d* que posea el catión B. Los iones con estructura electrónica d^1 a d^5 y d^7 a d^9 tendrán carácter metálico, al poseer una banda *p*i* o delta* parcialmente ocupada; en cuanto a, los iones con estructura d^0, d^6 y d^{10}, tendrán carácter semiconductor o aislante(Palma et al., 1991).

Los elementos de tierra raras en la estructura ABO_3 son un campo de estudio interesante por las propiedades que se desarrollan, lo que abre las oportunidades en la síntesis de materiales, con propiedades que generen o mejoren los sistemas eléctricos, semiconductores o magnéticos. En las estructuras de la perovskita, se altera su composición iónica A, B, incluso la del anión, lo que producen características en el material que cambian, mejoran o disminuyen las propiedades como son el color, el magnetismo o la luminiscencia. Dentro de estos las composiciones del $BaTiO_3$, $SrRuO_3$ presentan propiedades ferro eléctricas. En el $YBa_2Cu_3O_7$ y el $LaAlO_3$: Nd son superconductores y este último es fluorescente (Peña y Fierro, 2001).

Las perovskitas se han utilizado como pigmentos cerámicos, en el ámbito de la electrónica, interviniendo en los procesos magnéticos y eléctricos que dan origen a sensores que convierten las señales ópticas en eléctricas y magnéticas. Los fotosensores generados a partir de las perovskitas han servido en la elaboración de fotorresistencias, fotodiodos, fototransistores o células solares; y, algunos fotoemisores en la fabricación de LED´s, láser o lámparas incandescentes. En medicina las perovskitas se encuentran en la fabricación de sensores de glucosa y como biomarcadores (Enhessari y Salehabadi, 2016; Jia et al., 2015; Chen et al., 2019).

El propósito de este trabajo es el interés por generar perovskitas con propiedades múltiples. Por lo que el objetivo se centra en sintetizar perovskitas del tipo $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $EuDy_{0.93}Al_{0.07}O_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, para el desarrollo de sus propiedades pigmentantes, luminiscentes y magnéticas. Por medio del método de combustión de geles. La caracterización se realizó por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial; las propiedades por espectroscopía de emisión de fluorescencia UV-vis y el color por espectroscopía de reflectancia difusa y el color por el método CIEL*a*b* y el efecto magnético con una balanza se susceptibilidad magnética.

Metodología

Reactivos

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.

Equipos

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 análisis termogravimétrico. TG-DSC Thermobalance BSYS EVO SETARAM, 10°C/min.

Espectroscopia de emisión de fluorescencia. Se efectuó en un espectrofotómetro FluoroLog FL3-22, Horiba. Equipo con una lámpara de 450 W de potencia, con fuente de detección con tubo fotomultiplicador en un intervalo de 180-850 nm de Hamamatsu.

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 D65 y un ángulo de observación estándar de 10°.

Susceptibilidad magnética. Balanza de suceptibilidad magnética Sherwood Scientific Cambridge Science Park).

Método de síntesis

La síntesis de $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ se realizó por el método de combustión de geles, a través de disolver los nitratos metálicos en agua, junto con la urea.

La reacción se inició a 50°C, hasta la formación de un gel; posteriormente, el sistema se sometió a 500 °C, para la reacción con ignición, hasta la obtención de una espuma sólida. La cual se molturó, para el tratamiento final 1060°C.

La caracterización se realizó por DRX y análisis termogravimétrico; las propiedades de color y luminiscencia se analizaron por espectroscopia de UV-vis y análisis por emisión de fluorescencia respectivamente, y las propiedades magnéticas empleando una balanza de susceptibilidad magnética.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados de los difractogramas de DRX para $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $EuDy_{0.93}Al_{0.07}O_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, después del tratamiento térmico a 1060 °C, se observan en la figura 2. Para el compuesto $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, existen un conjunto de señales, en coincidencia, con una fase de tipo perovskita ortorrómbica de composición $Eu_{0.5}Dy_{0.5}AlO_3$ (*d*hkl(Å): 2.631x, 3.7275,1.5144, JCPDS 00-064-0249). Para el sistema $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ el difractograma mostró una fase, con señales intensas y definidas, de una perovskita ortorrómbica de $Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_3$, (*d*hkl(Å): 3.7248, 2.635x, 1.5223; JCPDS 00-064-0716). La composición $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, mostró señales en coincidencia con una fase de tipo perovskita ortorrómbica, $Eu_{0.5}Er_{0.5}AlO_3$ (*d*hkl(Å): 2.627x, 3.7225, 1.8613, JCPDS 00-065-0482). Para la muestra $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, 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, 1.8803, 3.7603 JCPDS 00-061-0266). En la muestra $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, 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): 2.655x, 2.6679, 3.7648, JCPDS 01-074-9792).

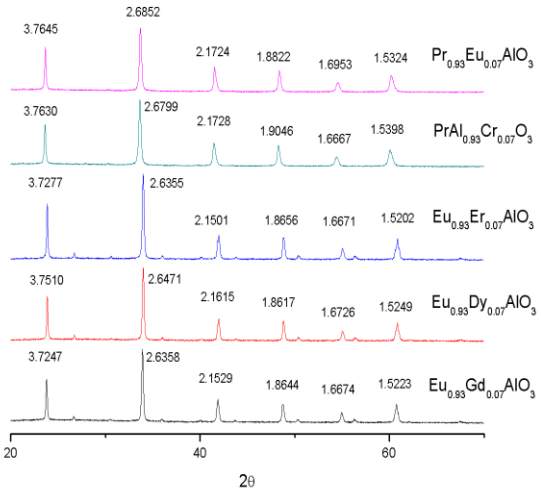


Figura 2. DRX de los aluminatos de tierras raras a 1060°C.

Termogravimetría

El análisis térmico por DSC de $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ sintetizada a 500°C, proporcionó la temperatura de formación de la perovskita. La gráfica en función del aumento con la temperatura, mostró una curva ancha, amplia, a partir de 40°C, con un incremento gradual y continuo con el flujo de calor. Hacia 860°C, se visualizó un máximo de la señal

exotérmica, fijando la temperatura de cristalización, como la temperatura de la reacción final; en donde los precursores remanentes reaccionaron para formar el $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$; esta fase fue estable hasta 1060°C, temperatura máxima de estudio, figura 3.

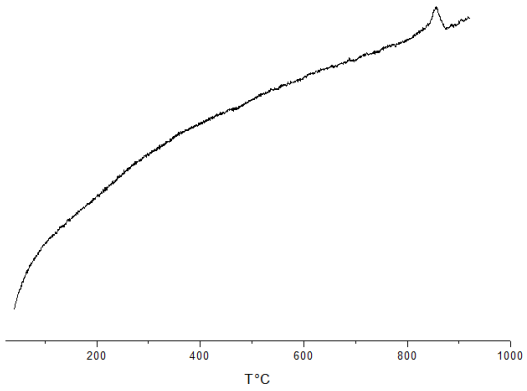


Figura 3. Análisis termogravimétrico DSC de $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$.

Luminiscencia

Uv-vis a 254 nm

Las composiciones $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ ante una fuente de luz UV-Vis a 254 nm, mostraron luminiscencia, en tonos rosa-violeta, fluorescentes; una vez removida la fuente de excitación los sistemas dejaron de emitir luz. En cuanto a $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ no hubo efecto, permanecen como cuerpos oscuros (Barrera et al., 2019).

Emisión de fluorescencia UV-vis

El análisis por emisión de fluorescencia de UV-vis, se realizó a una longitud de onda de excitación de 260 nm. El espectro de excitación obtenido, para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ mostro las señales en 260nm y 330 nm, figura4.

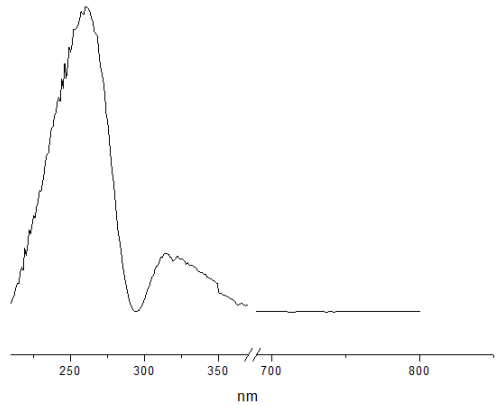


Figura 4. Espectro de excitación a 260nm para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$.

Para $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ mostraron un comportamiento similar. Para las perovskitas $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, las señales se percibieron en, 240 nm y 388 nm. La primera señal en cada espectro de excitación se atribuyó a las transiciones de transferencia de carga entre el enlace Eu^{3+} y O^{2-} y Pr^{3+} O^{2-}; la segunda se propuso a las transiciones electrónicas de las capas internas f-f de los elementos metálicos, figura 4. (Saji et al., 2016; Matos et al., 2011; Oliveira et al., 2009; Lojpur et al., 2016).

El espectro de emisión para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ fig5., mostro señales múltiples, a partir de 580 nm, las señales se asignaron a las transiciones de los iones de Eu^{3+}, 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, en torno a 600 a 610 nm, se han atribuido 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); en cuanto a las contribuciones de Gd^{3+}, no fueron percibidas, debido a que las señales están en el mismo intervalo de longitud de onda con respecto al europio, el cual se encuentra en proporción mayor (Huang et al., 2014; Remya et al., 2014). El comportamiento para, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, fue similar. En el espectro de emisión de fluorescencia UV, los aluminatos con Pr^{3+}, no mostraron señales, lo que confirmó la inspección visual realizada a 254 nm figura 5.

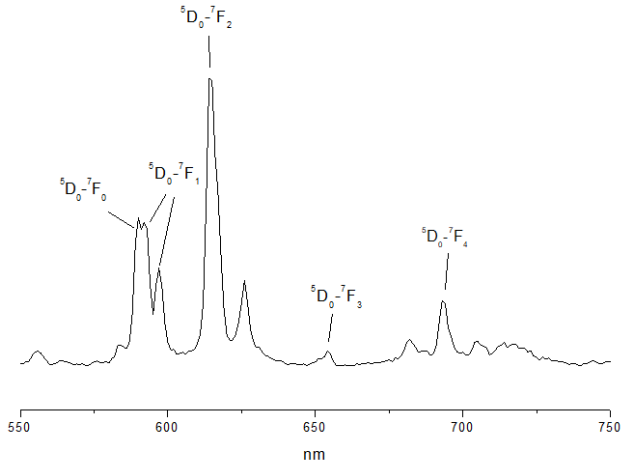


Figura 5. Espectro de emisión de fluorescencia UV-vis para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$.

Susceptibilidad magnética

Las pruebas en la balanza de susceptibilidad magnética se realizaron en condiciones normales de presión y temperatura para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$,

$Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$. Los resultados arrojaron valores de $3.7x10^{-6}$ a $1.9x10^{-3}$ lo que indicó que se trata de materiales paramagnéticos tabla 1.

Tabla1. Resultados de susceptibilidad magnética.

Muestra	A 20°C en m^3/Kg	Prueba de Magnetismo (-195.8°C)
$Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$	$3.73x10^{-6}$	paramagnético
$Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$	$1.94x10^{-3}$	paramagnético
$Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$	$2.19x10^{-5}$	paramagnético
$PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$	$3.04x10^{-5}$	paramagnético
$Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$	$1.87x10^{-5}$	paramagnético

Una prueba adicional se efectuó en pastillas expuestas al efecto magnético de un imán de neodimio, mostrando una atracción débil a temperatura ambiente. Posteriormente, la prueba se realizó a la temperatura del N_2 líquido (-195.8 °C), durante 1 min, fig6; el resultado fue la atracción inmediata de la pastilla, con fuerza suficiente para moverlas y levantarlas de su lugar, este fenómeno se observó para todos los sistemas, figura 6.



Figura 6. Prueba de efecto magnético para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$. Pastilla en presencia de un imán de neodimio sumergida previamente en N_2 líquido a -195°C.

Los resultados de susceptibilidad magnética y el comportamiento, de las perovskitas en presencia de una fuente magnética externa, fueron consistentes con el comportamiento de los materiales paramagnéticos. Por efecto del campo magnético se origina la reorientación de los vectores magnéticos en el material, lo que hace que el material quede polarizado y se sienta atraído por el campo externo. La disminución de la temperatura en el material, favorece la orientación de los vectores magnéticos, por efecto de la disminución de la energía del sistema.

Color

Las perovskitas presentaron color, se les asignó un código de acuerdo a la nomenclatura CIEL*a*b*, ver tabla 2; las cuales presentaron estabilidad térmica a 1060°C, sobre gres cerámico sin vidriar. El valor del código de color fue asignado por el programa *color calculator 7.59.* La aplicación sobre la superficie cerámica fue homogénea, se supone a su tamaño de partícula del orden nanométrico (Barrera et al., 2019).

Tabla 2. Resumen de códigos de color, estabilidad térmica y tamaño de partícula.

Perovskita	color visual	Codigo CIEL*a*b*
$Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$	Amarillo	L*100, a*8.50, b*33.16
$Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$	Blanco-rosa	L*100, a*10.41, b*5.98
$Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$	Blanco	L*100, a*9.30, b*6.48
$PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$	Marrón	L*100, a*14.05, b*28.71
$Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$	Blanco	L*100, a*9.14, b*6.48

Conclusiones

Fue posible obtener las fases $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ por el método de combustión de geles. La caracterización por DRX, indica que los sistemas se identificaron con la estructura perovskita para cada composición.

La perovskita $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, presenta color en tono amarillo, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, marrón y $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ en tonos blancos. El color se identifica en un diagrama de color con código tipo CIEL*a*b*, con ayuda de un análisis por Uv-vis. El color de los pigmentos aplicado sobre cerámica sin vidriar es estable hasta los 1060°C.

Las perovskitas sintetizadas presentan fluorescencia con excitación a 254 y 260nm excepto para $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$ y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, luminiscentes con valores mayores de excitación mayor.

Las perovskitas por análisis de susceptibilidad magnética muestran actividad paramagnética a presión y temperatura normal; la disminución de la temperatura hasta -195°C, favorece esta propiedad.

Las perovskitas desarrolladas en este trabajo podrían ser interesantes como pigmentos luminiscentes de asistencia nocturna en lámparas o LEDS; adicional a esto

la propiedad paramagnética ayudaría en algunos sistemas médicos usados como sensores o biomarcadores. Para lo cual se requieren otro tipo de pruebas para ver su funcionalidad múltiple.

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

Barrera A., Chávez M. de L., García, T.A., Carreto J.M.E. (2019). *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 5*, 362–369.

Chen Y., Wang D., Qin H., Zhang H., Zhang Z., Zhou G., Gao C., Hu, J. (2019). CO_2 sensing properties and mechanism of $PrFeO_3$ and $NdFeO_3$ thick film sensor. *J of Rare Earths, 37*(1), 80–87. https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.06.007

Enhessari M., Salehabadi A. (2016). Perovskites-Based Nanomaterials for Chemical Sensors. *Progresses in Chemical Sensor.* https://doi.org/10.5772/62559

Huang Y., Tao,Y., Wang X.-L., Tang P., Yang Z., Gao Z.-H., Guo J., Li J., Chen Y.-F., Fu W.-F. (2014). Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of $GdAlO_3$:Eu^{3+} microcrystals. *J of Alloys and Compounds, 614*, 40–43. Doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.053

Jia F.F., Zhong H., Zhang W.G., Li X.R., Wang G.Y., Song J., Cheng Z.P., Yin J.Z., Guo L.P. (2015). A novel nonenzymatic ECL glucose sensor based on perovskite $LaTiO_3$-$Ag_{0.1}$ nanomaterials. *Sensors and Actuators, B: Chemical, 212,* 174–182. Doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.011

Lojpur V., Ćulubrk S., Medić M., Dramicanin M. (2016). Luminescence thermometry with Eu^{3+} doped $GdAlO_3$. *Journal of Luminescence, 170*, 467–471. Doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.032

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. Doi.org/10.1016/j.ica.2011.04.026

McKittrick J., Shea L.E., Bacalski C.F., Bosze E.J. (1999). Influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays, 19*(4), 169–172. Doi.org/10.1016/S0141-9382(98)00046-8

Oliveira H.H.S., Cebim M., 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. Doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.099

Palma J., Jurado J.R., Duran P., Pascual C. (1991). Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO_3. *Bol.Soc.Soc.Esp.Ceram.Vidr., 30*(6), 472–475.

Peña M. A., Fierro J.L.G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews, 101*(7), 1981–2017. Doi.org/10.1021/cr980129f

Remya G.R., Solomon S., Thomas J. K., John A. (2014). Optical properties of $PrAlO_3$ nano ceramic. 102(February 2015), 102–105. Doi.org/10.1063/1.4861993

Saji S.K., Raju K., Wariar P.R.S. (2016). Structural and optical characterization of $DyAlO_3$perovskite powders obtained by combustion synthesis. *AIP Conference Proceedings, 1728(May),* 4–8. Doi.org/10.1063/1.4946653

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 $EuAlO_3$: A first-principles calculation. *Physica Scripta, 90*(6). Doi.org/10.1088/0031-8949/90/6/065803

Electroquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Caracterización electroquímica de nanoestructuras core-shell Pd-Mo y PdMo-Pd y efecto de Mo en el área superficial real

Romero Hernández Adrián[1*], Manríquez Ramírez María Elena[2], Ezeta Mejía Araceli[1], Arce Estrada Elsa Miriam[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: adrianrh.fo@gmail.com

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
ECSA,
core-shell, adsorción-desorción de CO

Keywords:
ECSA,
core-shell,
CO stripping

RESUMEN

Estudios de nanoestructuras core-shell Pd-Mo y PdMo-Pd como electrocatalizadores son de gran importancia por su posible actividad electrocatalítica en reacciones involucradas en las celdas de combustible de hidrógeno debido a que el área superficial real, ASR, de las nanoestructuras presentan un efecto significativo en las densidades de corriente generdas. La formación de las nanoestructuras core-shell fue analizada por voltamperometría cíclica, VC. La ASR se determinó a través de técnicas electroquímicas, tales como la adsorción-desorción de CO e H_2, la electrodeposición de Cu y por el pico de reducción PdO. Se determinó que la presencia de Mo sobre el ARS de las nanoestructuras core-shell, altera la coraza y la densidad de corriente. La diferencia entre una coraza de Pd y de Mo es caracterizada por los procesos de oxido-reducción de cada metal.

ABSTRACT

Studies of core-shell nanostructures Pd-Mo and PdMo-Pd as electrocatalysts are of great importance to increase the electrocatalytic activity of reactions involved in hydrogen fuel cells. The real surface area, RSA, of the nanostructures has a significant effect on the current densities obtained. The core-shell nanostructures formation was analyzed by cyclic voltammetry, CV. The RSA was determined by electrochemical techniques, such as the CO and H_2 adsorption-desorption process, the Cu electrodeposition and the PdO reduction peak. The Mo effect on the ARS of core-shell nanostructures is to alter the shell and the current density. The difference between Pd and Mo shell was characterized by the oxide-reduction processes of each metal.

Introducción

La producción de energía eléctrica es una de las problemáticas a nivel mundial más importante debido a los innumerables dispositivos que actualmente necesitan de su suministro. La forma de obtención de la energía eléctrica se da a través de diversas formas, siendo las fuentes renovables y amenas con el medio ambiente las que actualmente tienen un interés mundial debido a sus procesos de obtención. Por ello, una de las alternativas para obtener energía sustentable se deriva de la transformación electroquímica entre diversos combustibles (tales como el hidrógeno, el metanol, el etanol y el ácido fórmico, entre otros) y el oxigeno proveniente del aire, para la obtención de electricidad, agua y menos emisiones de gases nocivos para el ambiente. La producción de energía eléctrica es posible a través diversos mecanismos de reacción que dependen principalmente del tipo de combustible utilizado, el electrocatalizador y del oxígeno. Uno de los dispositivos que realizan tal proceso son las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). En el caso del hidrógeno como combustible, no hay emisiones de CO_2, tan solo de agua y electricidad (Acosta et al., 2014).

Las PEMFCs son flexibles ya que pueden utilizar componentes orgánicos como los alcoholes como combustibles. Claramente en este caso, existe la producción de CO_2 agua y electricidad. El uso del combustible brinda la oportunidad de ser adaptadas a diferentes situaciones de trabajo y operación. La electrocatálisis es de gran importancia para el estudio de las reacciones modelo que ocurren en una PEMFC, así mismo los materiales usados como electrocatalizadores deben ser evaluados para establecer su impacto en la operación de la celda. Existen diversas reacciones para cada celda, sin embargo, en todos los casos en el lado del cátodo sucede la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO. Para el ánodo, la reacción de oxidación dependerá del combustible alimentado, así se presentan por ejemplo la Reacción de Oxidación de Hidrógeno, ROH, la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico, ROAF, la Reacción de Oxidación de Metanol, ROM, y la reacción de Oxidación de Etanol, EOR. Las reacciones anteriores tienen diversas características y problemáticas que el electrocatalizador debe ser capaz de resolver de una manera estable y eficiente (Acosta et al., 2014; Cao, 2004).

En la actualidad, los metales nobles son la solución en la mayoría de las reacciones, siendo Pt el metal más ampliamente utilizado debido a su buena eficiencia. Sin embargo, este es costoso y poco abundante en la naturaleza, por lo que se han realizado numerosos estudios tendientes a minimizar o evitar su uso en estos dispositivos. Por otro lado, se han desarrollado diversas investigaciones sobre diversos tipos de materiales como aleaciones, bimetálicos, trimetálicos y nanopartículas de metales de transición, entre otros para su evaluación en la electrocatálisis de una PEMFC. Sin embargo, el incremento en estudios en la nanotecnología, han permitido que se desarrollen nuevos materiales en base a estructuras que permitan la viabilidad de controlar el tamaño, forma y propiedades superficiales necesarias para incrementar la actividad electrocatalítica en las reacciones de interés (Melinon et al., 2014). Además, otros factores como la composición y la interacción entre sus componentes pueden generar efectos sinérgicos que mejoren la trasferencia electrónica en la nanoestructura.

El uso de materiales a base de metales nobles y de transición ha permitido obtener diversos resultados favorables para diferentes reacciones modelo, mitigando o disminuyendo el uso de platino en la composición. A través de un buen diseño y elección de metales adecuada, es posible obtener cinéticas con elevados valores de densidades de corriente de intercambio en las reacciones modelo. Por lo tanto, las características a considerar para una nanoestructura óptima, radica la superficie expuesta durante las reacciones de una celda de combustible (Nag et al., 2014; Niu et al, 2012; Niu et al, 2013).

Uno de los factores más importantes en el estudio de un electrocatalizador es su área electroquímicamente activa (ECSA) la cual es determinada a partir de diversos métodos de caracterización electroquímica, tales como la adsorción-desorción de CO e H_2, la electrodeposición de Cu y por el pico de reducción los óxidos de un metal noble, entre otros. El impacto en el aumento de sitios activos de una nanoestructura como electrocatalizador permite conocer el efecto que tiene la superficie total de un material considerando aquellos poros formados por el acomodo de las nanoestructuras en la película encima del electrodo durante la evaluación electroquímica.

La cuantificación esta dada por el área superficial real y esta es determinada indirectamente por la cuantificación de carga eléctrica observada en un voltamperograma.

En este trabajo se seleccionó al paladio como un metal activo además de molibdeno como un metal de soporte para aumentar los efectos electrónicos en la superficie de Pd. Por lo tanto, se diseño un material core-shell con núcleo de Pd y coraza de Mo inicialmente. Después este core-shell PdMo fue recubierto por Pd nuevamente para la obtención de un core-shell PdMoPd.

Metodología

Materiales

La síntesis se llevó a cabo usando como precursores cloruro de paladio en polvo ($PdCl_2$, 99% Aldrich), ácido tetracloroaurico trihidratado ($HAuCl_3$ $3H_2O$, 99.9%, Aldrich), como surfactantes cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, 98%, Aldrich), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 96%, Fluka Analytical), como agentes reductores borohidruro de sodio ($NaBH_4$, 98.9%, Fermont) y yoduro de potasio (KI, CP Baker Analyzed). Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron. A través de método de crecimiento por semilla se obtuvieron nanopartículas core-shell con núcleo de Pd y coraza de Mo y posteriormente con Pd mediante un control de la etapa de nucleación y crecimiento para cada metal.

Síntesis de núcleos de Pd

Se preparó una solución 2.5 x 10^{-4} M de $PdCl_2$ y 0.1 M de CTAC para un volumen de 10 ml. Después se adicionaron 400 µL de una solución congelada 0.02 M de $NaBH_4$ con agitación. Una vez obtenida la solución semilla se procedió a la formación de los núcleos de Pd.

Se prepararon dos soluciones A y B con 0.1 M de CTAC y se mantuvieron en un baño de agua a 30 °C. Con agitación y temperatura constante se adicionaron los siguientes volúmenes en el orden indicado a cada solución A y B, 250 µL de una solución 10 mM de $PdCl_2$, 0.1 mL de una solución 10 mM de KI y 0.14 mL de una solución 40 mM de AA. Finalmente las soluciones A y B se tornan marrón con un volumen final de 10 ml.

Finalmente, de la solución semilla de Pd se obtuvieron 0.1 mL y se adicionaron a la solución A con agitación constante hasta obtener un color uniforme. Después a la solución B se adicionaron 0.1 mL de la solución A previamente agitada. La solución B se agita por 10 segundos para luego detener la agitación y mantener en reposo 25 min. De la solución B se obtienen los núcleos al centrifugar los polvos por 1 hora a 3600 rpm. Los núcleos se disuelven en 1.5 mL de la misma solución residual de la centrifugación.

Síntesis de core-shell PdMo

Para la síntesis de las nanoestructuras core-shell PdMo se preparó una solución con 0.055 g de CTAB y 7.48 mL de agua desionizada a una temperatura de 35 °C y con agitación contante. Después se agregaron 0.5 mL de la solución de núcleos de Pd. Cuando la solución se homogeneizó se adiciona de una solución 0.01M de $MoCl_5$ 1 mL y 0.5 mL para la formación del core-shell $PdMo_{0.1}Pd$ y $PdMo_{0.2}Pd$, respectivamente. Se mantuvo la agitación constante durante 30 minutos. Luego se añadieó 1 mL de una solución de ácido ascórbico 0.1 M.

La reacción continuó con agitación constante durante 12 h a 35 °C. Finalmente la solución obtenida se centrifugó por 1 hora a 3600 rpm y posteriormente lavó con etanol y acetona 3 veces más para la eliminación del surfactante. Por otro lado, para la obtención del core-shell PdMoPd es necesario concentrar los polvos obtenidos del primer lavado en 1.5 ml de la misma solución residual.

Síntesis de core-shell PdMoPd

La obtención del core-shell PdMoPd se realizó a partir de una solución con 0.055 g de CTAB y 6.8 mL de agua desionizada a una temperatura de 35 °C y con agitación contante. Después se agregaron 1.5 mL de la solución de nanoestructuras core-shell PdMo obtenidas anteriormente. Cuando la solución fue homogénea se adicionaron 0.7 mL de una solución 0.01M de $HPdCl_4$ con agitación constante durante 20 minutos. Luego se añadió 1 mL de una solución de ácido ascórbico 0.1 M y se mantuvieron las condiciones por 12 horas. Finalmente, los polvos fueron centrifugados y lavados para su análisis.

Evaluación electroquímica

Como electrodos de trabajo, se usaron cilindros de carbón vítreo embebidos en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositó la tinta de los electrocatalizadores sintetizados. En la preparación de la tinta se utilizó Carbón Vulcan como conductor eléctrico y soporte, Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) utilizado como aglutinante y acetona como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 30 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 20 min. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de la tinta sobre carbón vítreo), electrodo de referencia de calomel saturado, ECS, $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (E= 0.2415 V/ENH), colocado dentro de un capilar de Luggin y por último una malla de platino como electrodo auxiliar. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M $HClO_4$ preparada con agua desionizada (18.6 MΩ cm^{-1}). Todos los potenciales empleados son referidos al electrodo de normal de hidrógeno.

Los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza mediante voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a -0.01 V en sentido catódico y hasta 1.4 V en sentido anódico en una disolución saturada de N_2 en 0.5 M de $HClO_4$.

Posteriormente, una VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial para activar la superficie del electrodo. Una vez limpios y activados los electrodos, se llevó acabo la técnica de adsorción-desorción de CO al burbujear CO en el electrolito, así como imponiendo un potencial de 0.05 V/ENH por 15 minutos. Al finalizar se burbujeo la misma solución del electrolito con N_2 por 15 minutos. Finalmente se realizo una voltametría cíclica por 2 ciclos para observar los procesos de adsorción desorción iniciando del OCP de cada material.

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta los voltamperogramas para los materiales analizados mediante la técnica de adsorción-desorción de CO después de las etapas de limpieza y activación descritos anteriormente.

Se observa en la Figura 1a que para la nanoestructura core-shell $PdMo_{0.1}$ no existe proceso de adsorción y desorción de CO sobre la superficie de Mo debido a la ausencia de picos entre el ciclo 1 y 2. En la Figura 1b la nanoestructura core-shell $PdMo_{0.1}Pd$ mostró un pico de oxidación del CO adsorbido a aproximadamente a 0.9 V/ENH en el ciclo 1. En el ciclo 2, los procesos reducción de los óxidos de Pd y la adsorción-desorción de H_2 se presentaron mostrando así que el CO fue desorbido en su totalidad de la superficie de las nanoestructuras. La Figura 1c muestra a la nanoestructura core-shell $PdMo_{0.2}Pd$ con mayor composición másica de Mo y presentó un perfil similar al de $PdMo_{0.1}Pd$ con aumento en las intensidades de corriente para sus procesos característicos.

Finalmente, la Figura 1d mostró el comportamiento de nanopartículas de Pd sin formar core-shell. Se puede observar que la inclusión de Mo como parte de una nanoestructura core-shell modifica los procesos electroquímicos en la superficie debido a las diferencias en cada voltamperogramas entre las nanoestructuras core-shell con Mo y Pd.

La Tabla 1 contiene los valores de área superficial real y ECSA para cada nanoestructura core-shell y nanopartículas de Pd. Para $PdMo_{0.1}$ no es posible obtener sus valores al no existir la adsorción-desorción de CO. Se puede observar que la nanoestructura core-shell $PdMo_{0.2}Pd$ obtuvo la mayor ASR y ECSA entre todos los materiales mejorando incluso la del Pd. Incluso con una nanoestructura core-shell $PdMo_{0.1}Pd$ fue mayor que Pd y su ECSA fue similar.

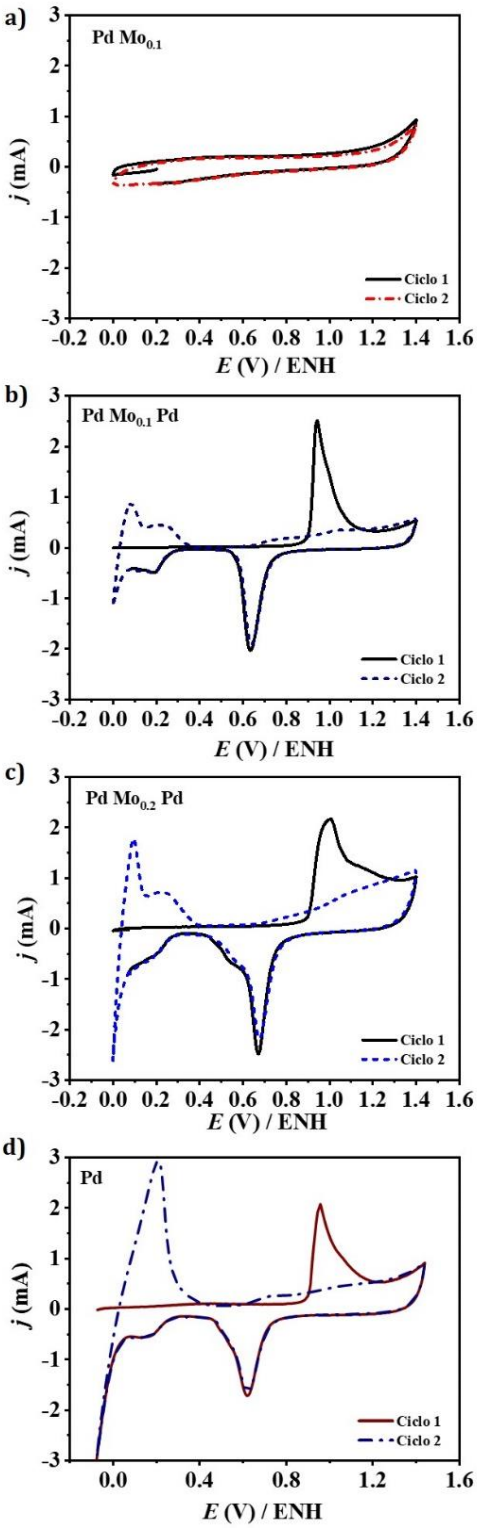


Figura 1. Voltametría cíclica en una solución 0.5 M $HClO_4$ a una velocidad de barrido de $50mVs^{-1}$ para la adsorción-desorción de CO por 2 ciclos. a) core-shell $PdMo_{0.1}$, b) core-shell $PdMo_{0.1}Pd$ c) core-shell $PdMo_{0.2}Pd$ y d) nanopartículas de Pd.

Tabla 1. Área superficial real y ECSA para cada nanoestructura core-shell y nanopartículas de Pd como referencia.

Electrocatalizador	ASR (cm^2)	ECSA ($cm^2\ g^{-1}$ Pd)
$PdMo_{0.1}$	-	-
$PdMo_{0.1}Pd$	12.0	3.37
$PdMo_{0.2}Pd$	15.8	4.43
Pd	11.5	3.38

Conclusiones

Molibdeno como coraza en una nanoestructura core-shell no presenta los procesos de adsorción-desorción de CO sobre su superficie a pesar de contener un núcleo de Pd, mitigando así incluso sus procesos electroquímicos característicos debido al acomodo del core-shell formado por núcleo de Pd y coraza de Mo. Sin embargo, al agregar una segunda capa de Pd sobre PdMo, es posible modificar la ASR y ECSA favorablemente en comparación con las nanopartículas Pd sin formar core-shell. EL aumento ASR y ECSA al incrementarse el contenido de Mo en el core-shell puede ser debido al efecto sinérgico entre Mo y Pd modificando la superficie de Pd y aumentando así, sus sitios activos involucrados en las reacciones de interés de las celdas de combustible.

Referencias

Acosta M., Ruiz B., Martínez O., Rodríguez H., Medina J. (2014). Síntesis de nanopartículas bimetálicas Pt-Ag para producción de energía mediante el uso de celdas de combustible. Universidad Politécnica de Guanajuato, México.

Cao G. (2004). Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & Applications. Imperial College Press. London. p. 42.

Melinon, P., Begin-Colin, S., Duvail J., Gauffre F., Boime N., Ledoux G., Warot-Fonrose B. (2014). Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 543*(3):163-197.

Nag A., Kundu J., Hazarika A. (2014). Seeded-growth, nanocrystal-fusion, ion-exchange and inorganic-ligand mediated formation of semiconductor-based colloidal heterostructured nanocrystals. *Crystengcomm., 16*(4):9391-947.

Niu W.X., Zhang L., Xu G. (2012). Seed-mediated growth method for high-quality noble metal nanocrystals. *Science China Chemistry, 55*(11):2311-2317.

Niu W., Zhang L., Xu G. (2013). Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: Crystal growth and shape control. *Nanoscale, 5*(8):3172-3181.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de la reducción electroquímica del dióxido de carbono en solución acuosa

Tirado López Cindy Xanath[1], Ramírez Gutiérrez Araceli[1], Cuellar Herrera Lorena Guadalupe[1], Ezeta Mejía Araceli[1], Manzo Robledo Arturo[2], Arce Estrada Elsa Miriam[1*]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM, CDMX, C.P. 07738, México
[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Electroquímica. Edif. Z5, 3er piso. CDMX, C.P. 07738, México

*Autor para correspondencia: earce@ipn.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
03/marzo/2020

Palabras clave:
Electroreducción,
dioxido de carbono,
DEMS

Keywords:
Electrochemical reduction,
carbon dioxide,
DEMS

RESUMEN

La reducción electroquímica del dióxido de carbono, $RRCO_2$, es una alternativa sustentable para generar y almacenar energía en forma de productos químicos y combustibles. En el presente trabajo se realizó un estudio de la $RRCO_2$ sobre electrodos de Sn, Bi y Sn-Bi en soluiciones acuosas de $KHCO_3$ y $NAHCO_3$, y en presencia y ausencia del líquido iónico [Emim][$N(CN)_2$]. El tamaño de las partículas Sn, Bi y Sn-Bi fue reducido mecánicamente mediante un molino de bolas de alta energía. El efecto del tamaño de partícula, la concentración del electrolito y la sinergia de la aleación mecánica Sn-Bi fueron evaluados para la $RRCO_2$ mediante voltamperometría cíclica y se analizaron y caracterizaron los productos de reducción formados mediante espectroscopia electroquímica por diferencia de masas, DEMS.

ABSTRACT

The electrochemical reduction of carbon dioxide, $RRCO_2$, is a sustainable alternative to generate and store energy in the form of chemicals and fuels. In the present work, a study of the $RRCO_2$ was carried on Sn, Bi, and Sn-Bi electrocatalysts supported on Vulcan carbon in aqueous solutions of $KHCO_3$ and $NaHCO_3$, in the presence and absence of the ionic liquid [Emim] [$N(CN)_2$]. The size of the Sn, Bi and Sn-Bi particles was mechanically reduced by a high energy ball milling. The effect of particle size, electrolyte concentration and synergy of the Sn-Bi mechanical alloy were evaluated for $RRCO_2$ by cyclic voltammetry and the reduction products obtained were analyzed and characterized by electrochemical mass difference spectroscopy, DEMS.

Introducción

El CO_2 es considerado como uno de los principales responsables del calentamiento global, asimismo otros compuestos como el metano, los clorofluorocarbonos (CFC) y los óxidos nitrosos contribuyen también al efecto invernadero (Li et al. 2014). El CO_2 se produce y consume en el ciclo del carbón, sin embargo, debido a las actividades inherentes al hombre, se consumen cantidades significativas de combustibles fósiles y carbón, liberándose un volumen importante de CO_2 a la atmósfera.

La contribución del CO_2 al calentamiento global se da debido a que es una molécula que absorbe y reemite luz infrarroja provocando el incremento en la temperatura global. Para ello se deben encontrar fuentes renovables de energía para sustituir a la obtenida a partir de los combustibles fósiles, que permitan satisfacer la demanda creciente de energía.

Se han planteado al menos tres estrategias para reducir la cantidad de CO_2 en la atmósfera: la reducción directa de las emisiones de CO_2, su captura y almacenaje y su utilización (Alper et al., 2017; Lu et al., 2016). La última propuesta ha sido motivo de gran interés por la comunidad científica y se han realizado numerosos estudios orientados a la conversión artificial del CO_2 a combustibles o a compuestos químicos de valor agregado. Esta conversión se ha logrado empleando diversos métodos, entre ellos, la reducción electroquímica del CO_2, $RRCO_2$, es particularmente atractiva ya que a diferencia de otros métodos se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Adicionalmente, utilizando materiales de electrodo y condiciones de operación adecuados, es factible obtener diversos productos de interés (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2012; Rui et al., 2018). Los principales productos de valor agregado que se pueden obtener mediante la $RRCO_2$ son monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol, etano, etileno, etanol, y otros derivados de hidrocarburos (Rui et al., 2018; Lu et al., 2014).

Sin embargo, aunque ha sido profusamente estudiada, sus costos, baja eficiencia y pobre selectividad no han permitido su escalamiento. El alto costo de los materiales de electrodo basados en metales nobles y la presencia de la reacción concomitante de evolución de hidrógeno, son algunos de los principales problemas. Otros obstáculos que impiden la reducción del CO_2 en solución acuosa es su baja solubilidad, lo que genera una reducida densidad de corriente y que durante la electrólisis a largo plazo el proceso resulta inestable, así también se da la producción de algunas especies intermediarias que se adsorben en el cátodo, lo que lleva a su desactivación.

Por otro lado, debido a que el CO_2 es una molécula completamente oxidada y termodinámicamente estable, la reducción de CO_2 mediante este enfoque en electrolitos acuosos impone varios desafíos técnicos importantes como son, una cinética de reacción lenta, altos sobrepotenciales, desactivación de los electrodos por adsorción de productos intermedios de reacción no deseados (CO) y saturación de especies como son el monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales reducen la selectividad hacia otros productos, aunado a que la REH es directamente competitiva a la $RRCO_2$ (Lu et al., 2016).

La $RRCO_2$ desde el punto de vista termodinámico está más favorecida para formar moléculas estables a través de acoplar etapas de transferencia de protones y multielectrones, más que a través de la transferencia de un electrón, ver las semirreacciones de la tabla 1 (Qiao et al., 2014).

Tabla 1. Semi reacciones de $RRCO_2$.

Reacción	E° vs ENH
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.41
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61
$CO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HCOO^- + OH^-$	-1.078
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H2O$	-0.53
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C + 2H_2O$	-0.210
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_2O + H_2O$	-0.48
$CO_2 + 3H_2O + 4e^- \rightarrow CH_2O + 4OH^-$	-0.898
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
$CO_2 + 5H_2O + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 6OH^-$	-0.812
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24
$CO_2 + 6H_2O + 8e^- \rightarrow CH_4 + 8OH^-$	-0.659

La $RRCO_2$ se lleva a cabo en la interfase electrocatalizador/electrolito, inicialmente el CO_2 se adsorbe y activa sobre la superficie del electrocatalizador, seguido por el rompimiento de los enlaces C=O y la formación de enlaces C-H mediante la transferencia de electrones y protones, y finalmente, los productos formados se desorben de la superficie del electrocatalizador. Para lograr que este procedimiento resulte atractivo económicamente, y que sea eficiente y selectivo, se han realizado estudios enfocados al desarrollo de materiales electrocatalíticos basados en metales nobles y no-nobles, óxidos y materiales semiconductores, nanoestructurados, aleados o modificados (Lu et al., 2016; Vickers et al., 2017). Estos se pueden agrupar de acuerdo al producto reducido formado a partir del CO_2. Por ejemplo, metales selectivos a CO como son el Au, Ag y Zn; metales selectivos a formiato son el Sn, In y Pb, y metales selectivos a hidrógeno como Fe, Ni, y Pt (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2012; Rui et al., 2018)

Metales como el Sn y Bi han sido estudiados como electrocatalizadores para la $RRCO_2$ con una buena eficiencia dependiendo de su estructura, morfología y composición (Bumroongsakulsawat et al., 2014: Del Castillo, 2015). Además, debido a su bajo costo y su toxicidad relativamente baja resultan materiales atractivos para este fin. La principal ventaja de Sn y Bi como catalizadores es su alta selectividad, ya que producen ácido fórmico y sales de formiato en medio acuoso. Sin embargo, se requiere de altos sobrepotenciales y también se produce simultáneamente hidrógeno.

Los líquidos iónicos, LI, son electrolitos prometedores en la electroquímica, ya que poseen propiedades únicas tales como una amplia ventana de potencial, alta conductividad iónica y buena estabilidad química (Zhang et al., 2017; Yang et al., 2016). Aunado a ello, la solubilidad del CO_2 en los LI es muy alta y en su presencia se reduce la energía de formación de la especie intermediaria CO_2^{-*} y se suprime o reduce la REH, mejorándose la eficiencia farádica.

Bajo estas consideraciones, en el presente trabajo se estudió la eficiencia en la reacción de reducción del CO_2 en catalizadores de Sn, Bi y Sn-Bi con tamaño de partícula micrométrico. Los catalizadores fueron sometidos a molienda mecánica (Sn y Bi) y molienda reactiva (Sn-Bi) Los materiales de electrodo fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, MEB y difracción de rayos X, DRX. Con estos materiales se prepararon tintas electrocatalizadoras. Para la evaluación electroquímica de las tintas electrocatalizadoras en $RRCO_2$ se empleó como electrolito una solución de $KHCO_3$ y se analizó el efecto de la adición del líquido iónico, [EMIM] $[N(CN)_2]$ en la eficiencia y selectividad de los electrodos. Se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica y para establecer el tipo de productos formados se empleó la técnica espectroscopia electroquímica por diferencia de Masas, DEMS, la cual ha sido poco utilizada en este tipo de estudios.

Metodología

Síntesis de nanopartículas de Sn, Bi y Sn-Bi

Para la síntesis de nanopartículas de electrocatalizadores se emplearon reactivos en polvo de tamaño nanométrico de Sn (99.8 % de pureza, Sigma-Aldrich, 44 µm) y Bi (99 % de pureza, Laitz, 100 µm) los cuales se sometieron a molienda mecánica para la reducción del tamaño de partícula en un molino de alta energía SPEX™ 8000M Mixer/Mill. Se empleó un contenedor de acero grado herramienta y bolas de zirconia con una proporción de 70% de bolas con un tamaño de 3/8" y 30% de bolas de 3/16". La relación de polvos para Sn-Bi, fue de 1:1 y la relación bolas/polvos de 3:1. Se utilizó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA). El contenedor se armó y sello dentro de una bolsa de guantes, Atmosbag de Aldrich para mantener una atmosfera inerte de N_2, una vez sellados se procedió a realizar la molienda aproximadamente a 1080 rpm durante 8, 12 y 15 horas.

Caracterización estructural y morfológica

Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de DRX se identificaron las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristalita obtenido mediante un difractómetro D5000 SIEMENS provisto de una lámpara de Mo con una longitud de onda de 0.07093 A°, operando a 35 Kv y 25 Ma y a una velocidad de 0.5° min^{-1} se obtuvieron los espectros de rayos x de los polvos sintetizados.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología, la composición del electrocatalizador sintetizado se empleó un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6300) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X se obtuvieron los espectros utilizando un voltaje de aceleración de 25 kV. Para el mapeo de los polvos de Sn-Bi las probetas fueron colocadas sobre una cinta de grafito y se aplicó un voltaje de aceleración de 25 kV.

Evaluación Electroquímica

Preparación de electrodos de trabajo

Como electrodos de trabajo, se usaron cilindros de carbón vítreo (A = 0.0706 $cm^{2)}$ acabado espejo, embebido previamente en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositó la tinta de los electrocatalizadores sintetizados. Para preparar las tintas se mezclaron en un microtubo de reacción: carbón vulcan (XC 72R) como conductor eléctrico y soporte; polvos metálicos de Sn, Bi y Sn-Bi previamente reducidos por molienda mecánica y/o reactiva, nafión (solución de resina perfluorada, Sigma-Aldrich 5 wt. %, base alcohol) como aglutinante; y acetona (Fermont 99.8% de pureza) como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea.

Montaje electroquímico

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, el electrodo de trabajo preparado previamente como tinta electrocatalizadora depositada sobre carbón vítreo, el electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), el cual

fue colocado dentro de un capilar de Luggin con el mismo electrolito soporte, y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los electrolitos empleados fueron $KHCO_3$ y $NAHCO_3$ y una posterior adición del líquido iónico [Emim][$N(CN)_2$].

Evaluación electroquímica

Inicialmente los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza y activación por medio de voltamperometría cíclica (VC) durante 15 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} en un intervalo de potencial a partir del potencial a circuito abierto (OCP) hasta -1.9 V/ECS en sentido catódico y 0 V/ECSH, se saturo la solución con N2 y posteriormente con CO_2 durante 20 minutos. Posteriormente, los electrodos se activaron con una VC durante 5 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1}.

Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados más significativos del estudio, obtenidos para el bi-metalico Sn-Bi (1:1).

Caracterización estructural y morfológica

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para los polvos de Sn-Bi molidos durante 8 h con bolas de zirconia. Se observa que están presentes los picos del Sn y del Bi y existe un desplazamiento hacia la derecha de la posición original de los mismos, debido a la reducción del tamaño de partícula y a la interacción entre ambos metales, las señales de cada metal se identifican con sus respectivos planos. En cada uno de los materiales existe la presencia de las fases oxidadas: SnO, SnO_2 y Bi_2O_2, Bi_2O_3 respectivamente.

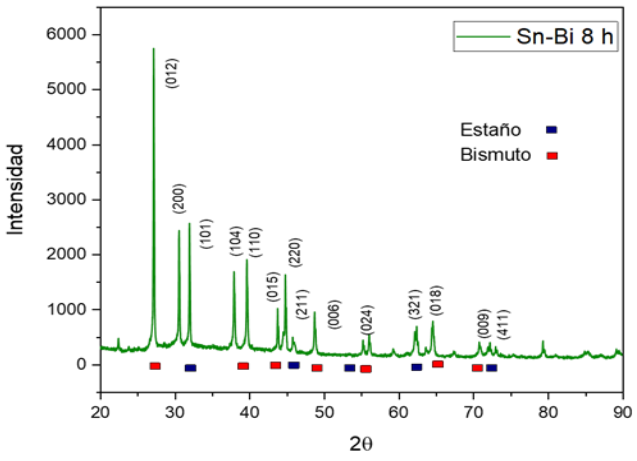


Figura 1. Patrones de DRX del bi-metalico Sn-Bi (1:1) 8 hr de molienda.

Los tamaños de las cristalitas del electrocatalizador sintetizado, se encuentra entre 46 y 50 nm, los cuales se determinaron por medio de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978) que consiste en medir elensanchamiento medio de los picos de mayor intensidad.

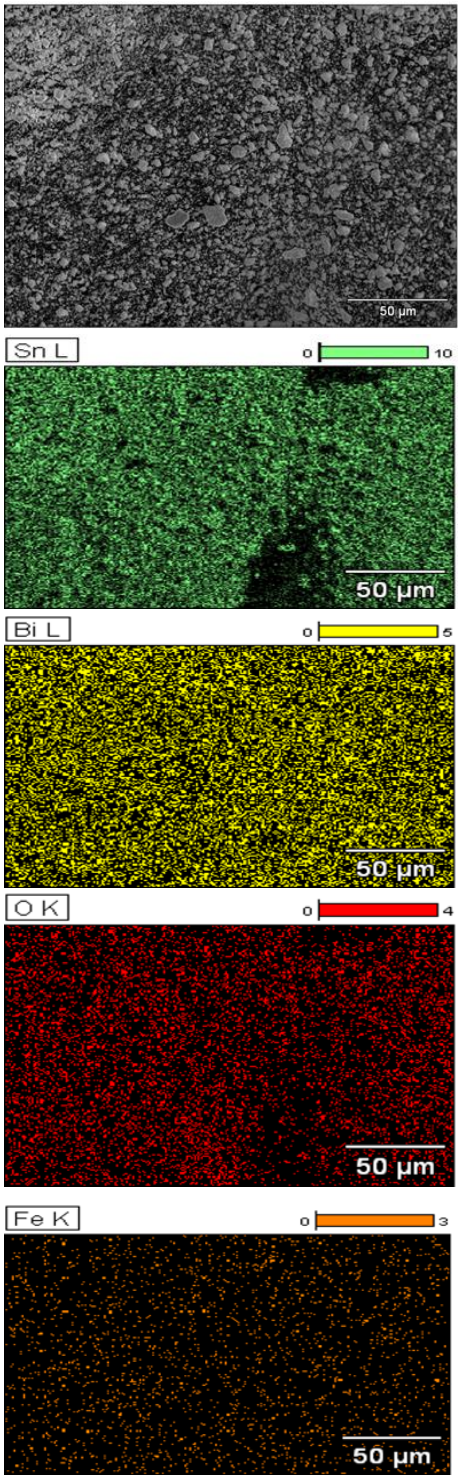


Figura 2. Micrografías y análisis composicional por mapeo para polvos Sn y Bi (8 h) molidos con balines de zirconia.

En la figura 2 se muestra la micrografía de los polvos de Sn-Bi (1:1) molidas durante 8 h observándose partículas de forma irregular y aglomeradas, el mapeo mostró la presencia de Sn, Bi y oxígeno incorporado durante la exposición de los polvos al medio ambiente una vez sacados del reactor y contrario a lo observado para los polvos de Sn y Bi, se observó la presencia de Fe proveniente del desgaste del contenedor de acero, no obstante se descarta la presencia de zirconia proveniente del desgaste de las bolas de zirconia. La aglomeración de partículas se origina debido a que las cristalitas, tienden a agruparse por interacciones de tipo electrostático. Por medio de MEB, se realizó un análisis elemental de dispersión de energía de rayos X (EDS) para identificar cualtitativa y semicuantitativamente los elementos presentes los polvos del electrocatalizador Sn-Bi. En la figura 3, se presenta el espectro de EDS, observando la presencia de los picos característicos de Sn y Bi.

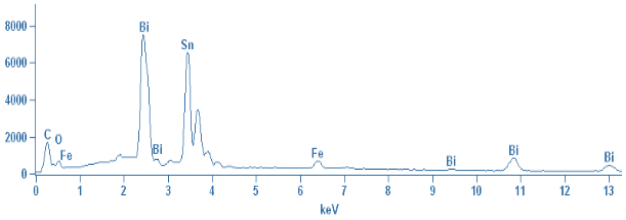


Figura 3. Espectro EDS para mezcla Sn-Bi (1:1).

La cuantificación de los elementos presentes se muestra en la tabla 2. Es evidente que el porcentaje de O es muy bajo, lo que indicaría la oxidación parcial de los polvos de Sn-Bi. El porciento en peso de Fe es del orden de 1.21, el cual proviene solo del desgaste del contenedor. No se observó la presencia de zirconia.

Tabla 2. Cuantificación de elementos por EDS mezcla Sn-Bi.

Elemento	% Peso	% Atómico
O K	3.71	25.05
Fe K	1.21	1.80
Sn L	50.36	45.08
Bi M	44.72	28.07
Totales	100.00	100.00

Evaluación electroquímica

Para la evaluación electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato (Princeton Applied Research, Modelo 273) conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software PowerSuit. Todos los potenciales están referidos al ECS. Las mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones de temperatura y presión atmosféricas.

El comportamiento electrocatalítico de los materiales para la RRCO$_2$ se evaluó mediante la técnica de voltamperometría cíclica, en tres diferentes soluciones electrolíticas: $KHCO_3$ 0.1 M, $NaHCO_3$ 0.1 M y posteriormente adicionando LI, [EMIM][N(CN)$_2$] en la solución, una vez hecha la activación descrita anteriormente.

En la figura 4 se presentan los voltamperogramas obtenidos para las tintas electrocatalizadoras de Sn, Bi y Sn-Bi obtenidos por molienda mecánica y soportados en carbón Vulcán.

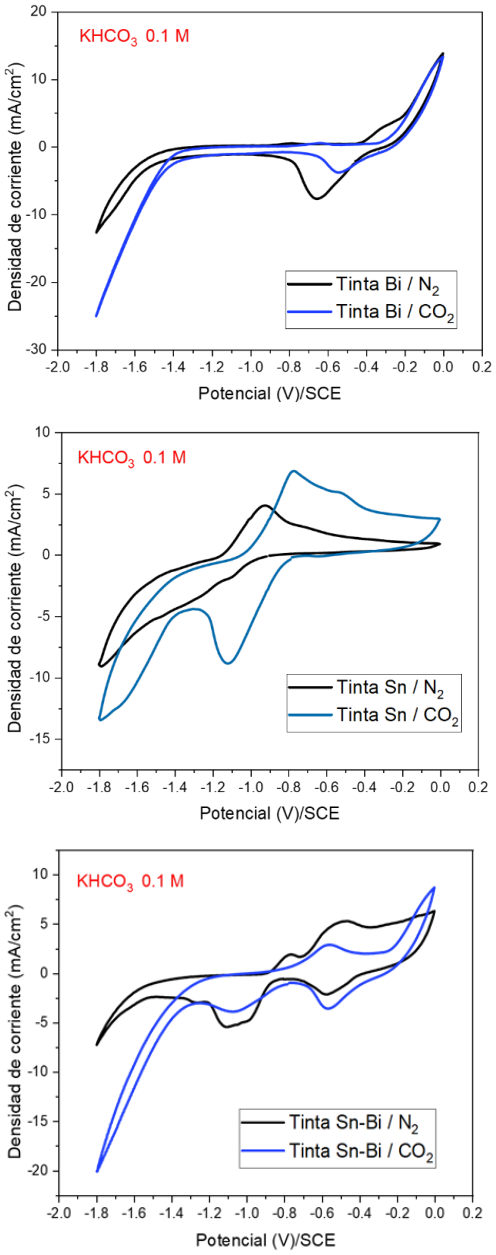


Figura 4. Voltamperogramas para tintas de Sn, Bi y Sn-Bi nanométricos en una solución $KHCO_3$ 0.1 M con burbujeo de N_2 y CO_2 a una v= 20mV/s.

A potenciales más negativos para cada material se observa un incremento en el corriente asociado a la reacción de evolución de hidrógeno, REH en presencia de N_2, (reacción 1). En presencia de CO_2 se observa el desplazamiento de los picos anódicos hacia potenciales más positivos, en tanto que el pico catódico se desplaza en dirección negativa. A continuación, se presentan las ecuaciones correspondientes a cada uno de los picos característicos para cada material.

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (1)$$

$$Sn^\circ + H_2O \rightarrow SnO + 2H^+ + 2e \quad (2)$$

$$SnO_2 + 2H_2O \rightarrow SnO_4 + 2H^+ + 2e \quad (3)$$

$$Bi^\circ + H_2O \rightarrow BiO + 2H^+ + 3e \quad (4)$$

$$Bi^\circ + 3H_2O \rightarrow Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e \quad (5)$$

Para cada proceso en presencia de CO_2, la mayor corriente observada estaría asociada tanto a la REH como a la $RRCO_2$, siendo del orden de 13.4 mA/cm², 25.21 mA/cm² y 20.07 mA/cm² de corriente máxima a -1.8 V para Sn, Bi, y Sn-Bi, incrementos significativos a compasión de electrodos masivos de Sn y Bi con corrientes máximas de 6 mA/cm² y 9 mA/cm² alcanzadas. Demostrando que los materiales nanométricos presentan una mayor actividad en comparación de los electrodos masivos, debido a que presentan una mayor área superficial activa.

La figura 5 se muestra el desglose de las contribuciones de la $RRCO_2$ y REH de las tintas electrocatalizadoras a partir de los materiales obtenidos por molienda mecánica. Las columnas negras indican la contribución de la REH y las azules las de ambas reacciones. Se observa que las corrientes en ausencia y presencia de CO_2 para el electrodo de Bi son mayores que para los otros dos electrodos. No obstante, la mezcla Sn-Bi presenta la menor contribución de la REH.

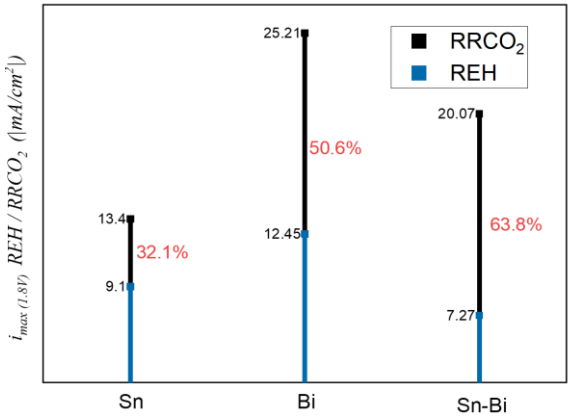


Figura 5. Corriente máxima para $RRCO_2$ y REH en electrodos de tinta.

El electrolito empleado, juega un papel importante en la eficiencia de la $RRCO_2$.

En una solución saturada de CO_2 usualmente se alcanzan corrientes de alrededor de 20 mA/cm². A esta densidad de corriente, la reacción está controlada por la difusión del CO_2 a los sitios activos, pero su difusión no es suficiente debido a su baja solubilidad, por lo que en consecuencia será REH la reacción más favorecida.

Con base a los resultados favorables en $KHCO_3$ 0.1 M se realizó la optimización del medio a través de la adición del LI $[EMIM]^+[N(CN)]^-$ (1-etil-3-metil-imidazolio-dicianamida). Se realizó el estudio voltamperométrico del LI puro, sin embargo, debido a la ausencia de protones para llevar a cabo la $RRCO_2$ los resultaron no fueron favorables.

En la figura 6 se muestran los voltamperogramas del Sn-Bi en $KHCO_3$ 0.1 M saturado con CO_2 en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de LI de entre 10 y 240 microlitros.

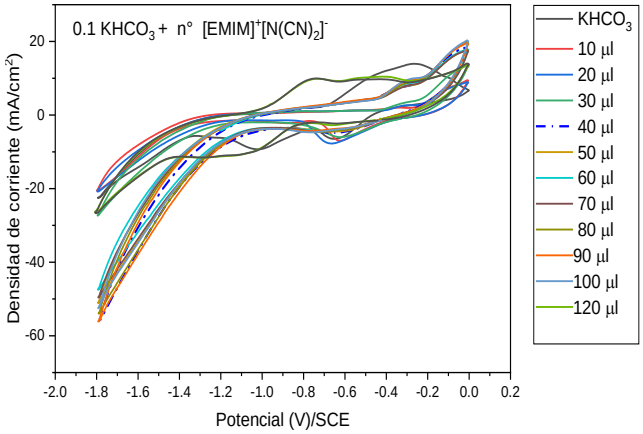


Figura 6. Voltamperogramas para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución $KHCO_3$ 0.1 M + LI con burbujeo de CO_2 a una v= 20mV/s.

En la figura 7 se muestran los voltamperogramas de la tinta Sn-Bi en $KHCO_3$ 0.1 M en presencia y ausencia de CO_2 y en presencia del 40 µl del LI, concentración a la cual presento mayor actividad catalítica.

En la figura se observa el efecto positivo que brinda la presencia del líquido iónico en la corriente generada a -1.8 V. Se observa también que el inicio de ambas reacciones ocurre a un potencial más positivo, es decir a un menor sobrepotencial. Por tanto, se determina que existe una reducción de la energía requerida para la formación del intermediario CO_2^{-*}.

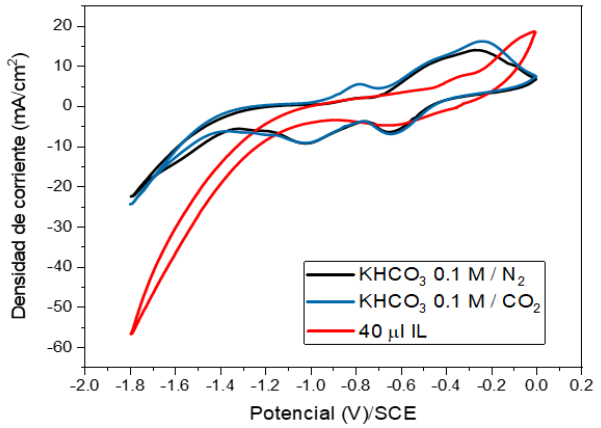


Figura 7. Voltamperogramas para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución $KHCO_3$ 0.1 M en comparación con $KHCO_3$ 0.1 M + 40 µL IL con burbujeo de N_2/CO_2 a una v= 20mV/s.

Identificación de especies formadas durante la RRCO₂

La técnica de voltamperometría cíclica no permite establecer los productos de reducción formados durante la $RRCO_2$, ya que como se indicó en los anteriormente se puede formar monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol, formiatos etc. Sin embargo, esta técnica acoplada a la técnica de Espectroscopia electroquímica por diferencia de masas, DEMS (por sus siglas en inglés) si permite la identificación semicuantitativa de especies formadas.

Para identificar los productos de reducción se realizó el mismo estudio voltamperométrico pero acoplado al DEMS y a una velocidad de barrido de potencial de 1, 2 y 4 mV/s, en condiciones de alto vacío. Se monitoreo simultáneamente la corriente generada y la identificación de los productos formados.

Debido a que este equipo monitorea los productos respecto a una diferencia de masas, primero se plantearon los productos posibles formados en la $RRCO_2$. En la tabla 3 se muestran dichos productos y sus respectivas masas molares.

Tabla 3. Productos generados por la $RRCO_2$.

Producto de $RRCO_2$	Nomenclatura	Masa molar (g/mol)
Ácido fórmico	HCOOH	46.03
Formaldehido	HCHO	30.03
Monóxido de carbono	CO	28.01
Metanol	CH_3OH	32.04
Metano	CH_4	16.04
Hidrógeno	H_2	2.01

Para el análisis de las señales obtenidas por DEMS, hay que considerar que cuando se analizan los productos de reducción, la señal tendrá pendiente negativa en tanto que si los productos son de oxidación la señal tendrá una pendiente positiva. Cuando la pendiente es cero indica que no hay procesos de reducción ni de oxidación. Bajo esta consideración se presenta la respuesta para el bi-metálico Sn-Bi, electrocatalizador con mejor rendimiento, donde se observa en la Figura 8 la presencia de pendientes negativas correspondientes a diferentes procesos de reducción del CO_2.

El bi-metálico, presenta una menor señal para la formación de H_2 en comparación con los electrodos de Sn y Bi, lo cual se reflejó anteriormente en los voltamperogramas de la figura 4. Aunado a ello se puede observar la producción de ácido fórmico y formaldehido incrementa, aunado a la presencia de otros productos como metano y metanol, los cuales no son producidos ni por Sn, ni por Bi de manera individual. La figura 8 muestra el voltamperograma in situ para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución $KHCO_3$ 0.1 + 40 µL LI con burbujeo de CO_2 acoplado a DEMS y productos formados por $RRCO_2$.

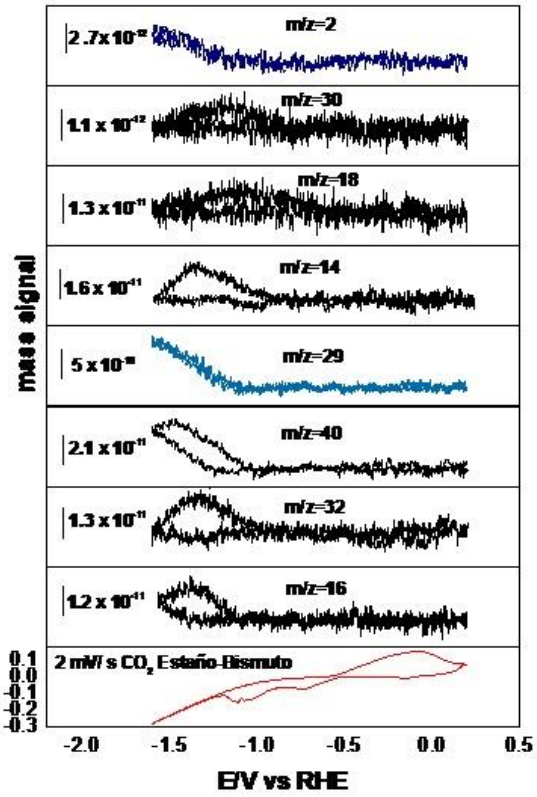


Figura 8. Voltamperograma in situ para tinta de Sn-Bi nanométrico en una solución $KHCO_3$ 0.1 + 40 µL LI con burbujeo de CO_2 acoplado a DEMS y productos formados por $RRCO_2$.

Conclusiones

El tipo de electrodo juega un papel importante en la actividad electrocatalítica de los materiales. Para la $RRCO_2$ el mejor tipo de electrodo fue el de tinta soportado en carbón vulcán.

En el desempeño de los electrocatalizadores Sn-Bi se observa un efecto sinérgico que le brinda una mayor eficiencia para la $RRCO_2$.

La composición del medio electrolítico juega un papel importante en la $RRCO_2$. En presencia del $KHCO_3$ el sobrepotencial para $RRCO_2$ es menor que en presencia del $NaHCO_3$.

La presencia de LI en la solución de $KHCO_3$ incrementa la corriente de la $RRCO_2$ y de HER, requiriéndose un menor sobrepotencial e incrementando la eficiencia de la $RRCO_2$ pasando de 63.78% a 88.85%.

La técnica de DEMS es una herramienta con gran potencial para el estudio de la $RRCO_2$ debido a que permite la identificación de la amplia gama de productos formados.

Referencias

Abdullah H., Khan HMMR. Ong R., Yaakob RZ (2017). Modified TiO_2 photocatalyst for CO_2 photocatalytic reduction: an overview. *J. CO_2 Utilization, 22*, 15-32.

Alper E., Orhan Y. (2016). CO_2 utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum, 3* 109-126.

Bumroongsakulsawat, P., Kelsall, GH., (2014). Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO_2 at Sn cathodes. *Electrochim. Acta, 141*, 216-225.

Del Castillo A., Álvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A. (2015). Electrocatalytic reduction of CO_2 to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Appl. Energy 157,* 165-173.

Kumar M, Llorente B., Froehlich J., Dang T., Sathrum, A., Kubiak PCP. (2012). Hotochemical and photoelectrochemical reduction of CO_2. *Annual review of Physical Chemistry, 63*, 541-569.

Li K., An X., Park K.H., Khraisheh M., Tang J., Critical A. (2014). review of CO_2 photoconversion: *Catalysts and reactors. Catalysis Today, 224* (2014) 3-12.

Lu Q., Jiao F. (2016). Electrochemical CO_2 reduction: electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy, 29*, 439-456.

Lu Q., Rosen J., Zhou Y., Hutchings YGS., Kimmel, C., Chen, JG., Jiao A. (2014). A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature Comm. 5*,32-42.

Qiao J., Liu Y., Zhang J. (2016). Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies. CRC Press.

Rui L. Ting T., Yeo BS. (2018). Recent advances in understanding mechanisms for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Current Opinion in Electrochemistry, 8*, 126-134.

Schouten KJP., Kwon Y., Van der Ham CJM., Qin MZ. Koper TM. (2011). A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. *Chem. Sci., 2,* 1902-1909.

Vickers JW., Alfonso D., Kauffman DR. (2017). Electrochemical carbon dioxide reduction at nanostructured gold, copper, and alloy materials. *Energy Technology, 5*, 775-795.

Yang QDW., Li, Y., Shen FX., Wang Q., Li L., Song N., Shi N. (2016). Electrochemical impedance studies of CO_2 reduction in ionic liquid/organic solvent electrolyte on Au electrode. *Electrochim. Acta, 189*, 32-37.

Zhang X., Zhao Y., Hu S., Gliege YME., Liu E. Liu R., Ha S. (2017). Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid in ionic liquid [EmIm][N (CN) 2]/water system. *Electrochim. Acta, 247*, 281-287, 2017.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio del efecto anticorrosivo de recubrimientos alquídicos de polianilina y polipirrol con micropartículas de óxido de aluminio en aceros al carbono

Flores Castro del Ángel César Alexis[1], Romero Hernández Adrián[1], Machorro Contreras Jesús Manuel[1], Arce Estrada Elsa Miriam[1], Manríquez Ramírez María Elena[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM s/n Edificio 7, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación de Físico-Química, UPALM, Edificio Z5, 2do piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: cesar_castro_dela@outlook.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Polianilina,
polipirrol,
corrosión

Keywords:
Polyaniline,
polypyrrole,
corrosion

RESUMEN

La polianilina y el polipirrol fueron sintetizados químicamente con micropartículas de aluminio metálico y aplicados sobre un sustrato de acero AISI 1018 como recubrimiento con una base de pintura alquidálica. Se caracterizaron con las técnicas de Difracción de Rayos X para identificar la estructura de los polímeros, Espectroscopia FTIR para la identificación de sus picos característicos, Microscopía Electrónica de Barrido para el análisis morfológico de las partículas y/o aglomerados y Análisis Termogravimétrico para identificar la descomposición de los polímeros respecto al incremento de temperatura. Para llevar a cabo el estudio del efecto anticorrosivo se emplearon las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Extrapolación de Tafel en NaCl 3.5% y HCl 0.1 M. Se concluye que la combinación de los polímeros con las partículas de menor tamaño ofrece un mejor comportamiento frente a la corrosión.

ABSTRACT

The polyaniline and polypyrrole were chemically synthesized with metallic aluminum microparticles and applied on an AISI 1018 steel substrate as a coating with an alkyd paint like base. They were characterized with the techniques of X-ray diffraction to identify the structure of polymers, FTIR spectroscopy for the identification of its characteristic peaks, Scanning Electron Microscopy for morphological analysis of particles and/or agglomerates and Thermogravimetric Analysis to identify the decomposition of the polymers with respect to the temperature increase. To carry out the study of the anticorrosive effect, the techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Extrapolation of Tafel in 3.5% NaCl and 0.1 M HCl were used. It is concluded that the combination of polymers with smaller particles offers a better performance against to corrosion.

Introducción

La corrosión es un problema que causa pérdidas económicas elevadas y daños a las sociedades industrializadas y que además representa una grave amenaza para el medio ambiente y la salud. A pesar de que con los años se han desarrollado estrategias para la protección de los metales frente a la corrosión, no se ha logrado reducir las pérdidas económicas, de recursos hídricos, contaminación ecológica e incluso de la pérdida de vidas humanas. La elección del método de protección depende del tipo de ambiente en el que se encuentre en servicio y del metal que se esté utilizando, siendo la aplicación de recubrimientos protectores uno de los métodos más utilizado hoy en día (Hosseini et al., 2017).

El acero al carbono es un material ampliamente utilizado en la industria petroquímica, transporte, construcción, metal – mecánica y energía (Fernández, 1984), a pesar de su baja resistencia a la corrosión, por lo que se han propuestos diversos métodos para reducir su velocidad de corrosión con el uso de recubrimientos que contienen cromo, el cual se deposita generalmente por vía electroquímica utilizando baños que contienen cromo trivalente o hexavalente. Sin embargo, el Cr (VI) es altamente peligroso para el medio ambiente y para la salud (Hammache y Saidani, 2003). Las estrictas regulaciones que se aplican hoy en día para la preservación de la salud humana y el medio ambiente han motivado el desarrollo de recubrimientos orgánicos.

Dentro de los recubrimientos orgánicos más ampliamente utilizados están los polímeros, los cuales se aplican sobre la superficie metálica para brindar protección de los efectos de la corrosión debido a un efecto barrera. Sin embargo, estos recubrimientos con el paso del tiempo se dañan, permitiendo que las especies agresivas penetren a través del recubrimiento y lleguen a la superficie metálica causando la corrosión (González, 2002; CIDEPINT, 1995). Recientemente, los polímeros conductores (PC) se estudian como una mejor opción para el control de la corrosión de diversos metales (Xu et al., 2015). Estos materiales son polímeros conjugados que presentan actividad electroquímica, son conductores o semiconductores y están parcialmente oxidados (p-dopado) por lo que contiene algún tipo de anión. Este tipo de recubrimiento cuando es aplicado sobre la superficie metálica, le proporciona un efecto barrera y resistencia a los daños mecánicos y químicos, además de ser capaces de reparar las áreas dañadas (Marmisollé y Posadas, 2012; Olajire, 2018).

Dentro de la amplia gama de polímeros conductores, la polianilina y el polipirrol destacan por sus propiedades anticorrosivas en distintos medios, por ejemplo, en ambiente salino, ambiente en condiciones de servicio de estructuras y componentes metálicos.

Recientemente se ha demostrado que, si se añaden partículas inorgánicas a la matriz del polímero conductor, este obtiene propiedades electroquímicas y físicas inusuales (Ahlatcıoğlu et al., 2016). Estos materiales compósitos adquieren el nombre de polímero compuesto y desde su descubrimiento se han utilizado óxidos dopantes como: CeO_2, CuO, SnO_2, TiO_2, ZnO, entre otros. La alúmina (Al_2O_3) es un compuesto de interés debido a su mayor constante dieléctrica, en comparación con los óxidos citados anteriormente. Añadir partículas de Al_2O_3 a la matriz polimérica crea una fuerte interacción entre el polímero y el material inorgánico, lo que refuerza las propiedades dieléctricas y anticorrosivas (Olajire, 2018).

En este trabajo se sintetizaron por reacción oxidativa los polímeros PANI, PPy, PANI/PPy y sus compósitos formados con micropartículas de Al_2O_3. Los polímeros y sus compósitos fueron evaluados como recubrimientos del acero 1018 expuesto a una solución de NaCl al 3.5 % mediante las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Metodología

Síntesis de los polímeros

El método de síntesis de polianilina y polipirrol utilizado fue el de polimerización oxidativa por mezcla rápida. Para ello se empleó como agente oxidante persulfato de amonio y una solución dopante de ácido clorhídrico. Para la síntesis de los polímeros se estableció la relación monómero/oxidante de 1:1, por lo que se prepararon las soluciones de HCl 1 M + $(NH_4)S_2O_8$ 0.05 M (solución oxidante o iniciador), HCl 1 M + $C_6H_5NH_2$ 0.05 M (solución dopante) para la síntesis de la polianilina y HCl 1 M + C_4H_5N 0.05 M (solución dopante), para la síntesis del polipirrol.

Las soluciones oxidante y dopante fueron agitadas por 30 minutos para homogeneizar el monómero y posteriormente se procedió a mezclar las dos soluciones por el método de síntesis rápida, el cual consiste en agregar la totalidad de la solución oxidante a la solución dopante. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación constante por 6 horas en un rango de temperatura entre 0 y 5°C, con la finalidad de asegurar la formación y crecimiento de la cadena polimérica.

Para la síntesis del monómero con partículas de óxido de aluminio, estas se adicionaron junto con la solución dopante al momento de realizar la síntesis rápida.

Purificación, secado y pulverizado

Para el lavado y secado del polímero sintetizado se preparó el sistema de filtración comprendido por un embudo Büchner, un matraz Kitasato, una bomba de vacío y papel filtro Whatman™ 602H de 10 cm de diámetro. El papel filtro fue adherido al embudo mediante el rociado de agua y la succión generada al encender la bomba de vacío. Una vez formado el sistema de filtración, se adicionó la solución sintetizada al embudo y se dejó drenar completamente hasta obtener una torta. Posteriormente se realizaron múltiples lavados con HCl 1 M, agua destilada y alcohol para eliminar los oligómeros que no reaccionaron en la síntesis. La torta obtenida fue depositada en un crisol de porcelana que se colocó dentro de una estufa para su secado a una temperatura de 60°C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se retiró la muestra y se disminuyó su tamaño de partícula mediante molienda manual con un mortero y pistilo.

Preparación superficial de las placas de acero AISI 1018

Las placas fueron preparadas superficialmente mediante la aplicación del método de Sandblast hasta obtener una limpieza "a metal blanco" (grado 5 correspondiente a la Steel Structures Painting Council), el cual facilita y mejora la adherencia del recubrimiento al sustrato. Para evitar la oxidación de la placa preparada, se realizó un lavado con agua y acetona y se introdujo al desecador.

Preparación y aplicación de los recubrimientos

El recubrimiento se obtuvo mediante el mezclado de 7 g de pintura alquidálica, 2 mL de thinner y del 3 al 5% de polímero sintetizado fino. La aplicación se desarrolló colocando el acero al carbono AISI 1018 anteriormente preparado sobre el portaplacas de vidrio designado y el ajuste del espesor de película deseado con el tornillo micrométrico del aplicador de la marca El cometer® 3570. El espesor de los recubrimientos fue de 250 µm. La mezcla preparada se adicionó por el orificio del aplicador, que se deslizó manualmente por el ancho de la placa metálica, procurando mantener una homogeneidad a lo largo de la película. El secado se desarrolló a temperatura ambiente.

Evaluación Electroquímica

Para los estudios electroquímicos se empleó una celda con un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra de acero con recubrimiento), electrodo de referencia (Electrodo de Calomel Saturado) y contraelectrodo (grafito), los cuales se sumergieron en una solución electrolítica de NaCl al 3.5 %. Para el análisis electroquímico se utilizó un potenciostato/galvanostato de la marca Autolab modelo PGSTAT302N, con el cual se llevaron a cabo las técnicas mencionadas a continuación.

a) Polarización Potenciodinámica

Mediante el uso de la norma ASTM G5 – 94(ASTM G59-97, 2014) "Método de prueba de referencia estándar para realizar mediciones de polarización anódica potenciostática y potenciodinámica", se estableció que el rango de potencial empleado sería de -0.25 a 0.25 V con respecto al potencial a circuito abierto (V_{OCP}) y una velocidad de barrido de 0.001 V/s.

b) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La caracterización electroquímica de los recubrimientos se realizó acorde a la norma ASTM G106 – 89 (ASTM G106-89, 2010) "Práctica estándar para la verificación de algoritmos y equipos para mediciones de impedancia electroquímica", se emplearon los siguientes parámetros: un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz, una amplitud de 0.01 V_{RMS} y una velocidad de barrido de 10 frecuencias por década.

Resultados y discusión

Polarización Potenciodinámica

En la figura 1 se presenta la variación del E_{corr} del acero desnudo, PANI, PPy, PANI/PPy y de estos polímeros modificados con las micropartículas de Al_2O_3 (A y B). Se observa que el E_{corr} de todos los materiales disminuye con el transcurso del tiempo, pero presentan valores más nobles que el del acero desnudo.

Los materiales modificados con micropartículas de Al_2O_3 de menor tamaño (B) muestran valores más nobles y tienden a ser constantes al incrementarse el tiempo de inmersión. Los valores del E_{corr} para la PANI y PPy modificados con el Al_2O_3 con menor tamaño de partícula (B) son de ≈ -0.73 V para 6 días de inmersión y de ≈ -0.71 V para 7 días, respectivamente, en tanto que para la PANI/PPy modificado con el Al_2O_3 (B) a 34 días de inmersión el valor es de ≈ -0.70 V.

En la figura 2 se presenta la variación del i_{corr} del acero desnudo, PANI, PPy, PANI/PPy y los polímeros modificados con las micropartículas de Al_2O_3 (A y B). Se observa que los valores de la i_{corr} de todos los materiales son menores a los presentados en el acero desnudo. Los polímeros modificados con las partículas de alúmina de ambos tamaños en general no muestran un cambio significativo en el valor de la i_{corr}.

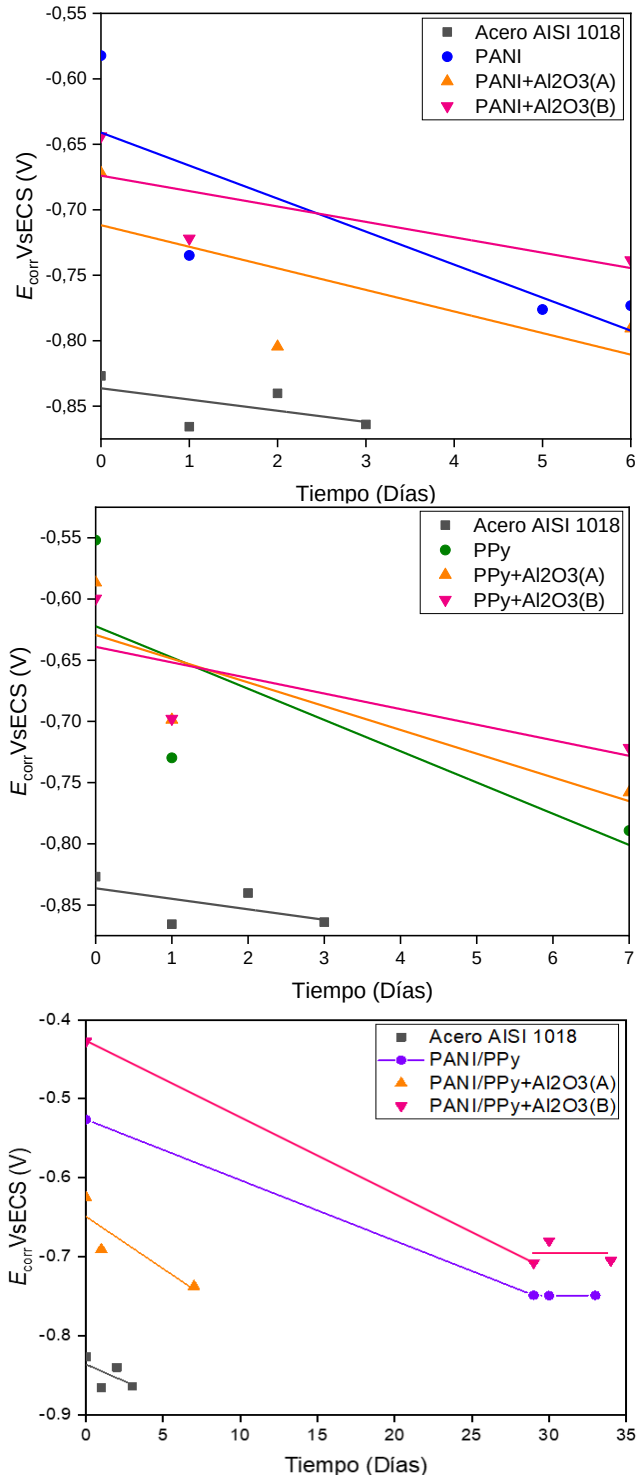


Figura 1. Variación del E_{corr} de la PANI+Al_2O_3, PPy+Al_2O_3 y PANI/PPy+Al_2O_3, respecto al tiempo de inmersión.

Para el sexto día de inmersión la PANI presenta un i_{corr} de 10.9 µA cm^{-2}, mientras que la PANI+$Al_2O_{3(A)}$ de 48.9 µA cm^{-2} y la PANI+$Al_2O_{3(B)}$ de 8.41 µA cm^{-2}, por lo que el comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5 % es:

PANI+$Al_2O_{3(B)}$ < PANI < PANI+$Al_2O_{3(A)}$.

Para el séptimo día de inmersión el PPy presenta un i_{corr} de 9.55 µA cm^{-2}. Al adicionar micropartículas de alúmina se observa una mejora en dicho parámetro y presenta un i_{corr} de 2.49 µA cm^{-2} para el PPy+$Al_2O_{3(A)}$ y de 0.6 µA cm^{-2} para el PPy+$Al_2O_{3(B)}$, por lo que el comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5% es:

PPy+$Al_2O_{3(B)}$ < PPy+$Al_2O_{3(A)}$ < PPy.

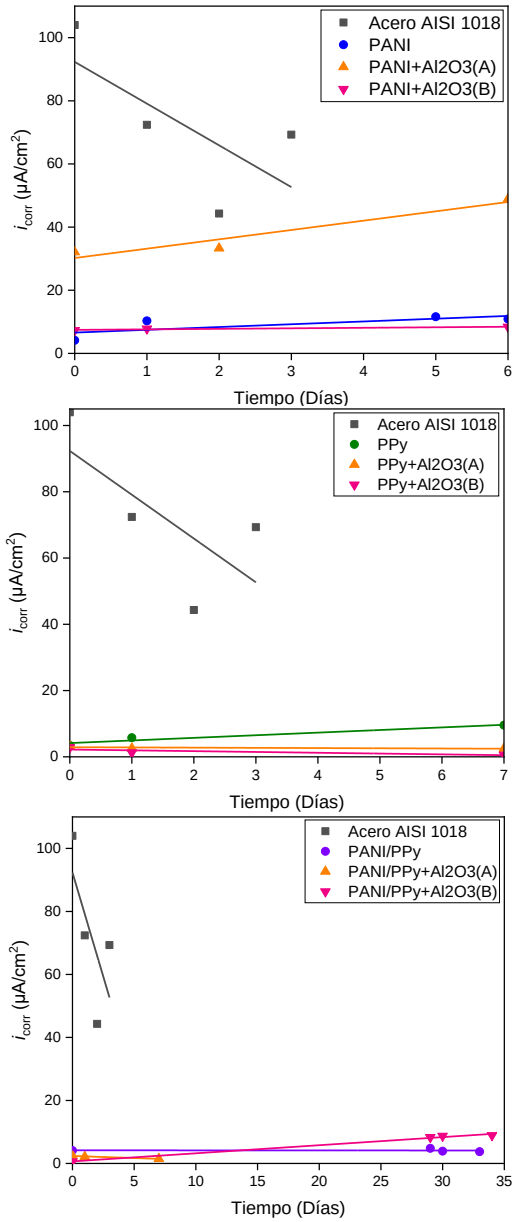


Figura 2. Variación del i_{corr} de la PANI+Al_2O_3, PPy+Al_2O_3 y PANI/PPy+Al_2O_3, respecto al tiempo de inmersión.

El recubrimiento compuesto por PANI/PPy presenta un i_{corr} de 3.73 µA cm^{-2} al día 33. Se observa una ligera mejora al adicionar micropartículas de mayor tamaño

(A) al presentar un i_{corr} de 1.48 µA cm^{-2} al séptimo día, mientras que al día 34 el PANI/PPy+$Al_2O_{3(B)}$ muestra un i_{corr} de 8.9 µA cm^{-2}. Con ello el orden respecto al comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5% es:

PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$ < PANI/PPy < PANI/PPy+$Al_2O_{3(B)}$.

De acuerdo con este análisis la PANI+$Al_2O_{3(B)}$, el PPy+$Al_2O_{3(B)}$ y la PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$ muestran un mejor comportamiento anticorrosivo que los polímeros sin micropartículas.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En la figura 3 se observan los diagramas de Nyquist de la PANI+$Al_2O_{3(B)}$, PPy+$Al_2O_{3(B)}$ y PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$, combinaciones que mostraron mejores resultados anticorrosivos, en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz y una amplitud de $\pm$ 10 mV. En ellos se observa la formación de semicírculos deprimidos de diámetro pequeño a altas frecuencias seguido de uno o varios arcos a lo largo de la zona de media – baja frecuencia, los cuales son atribuidos a reacciones en las interfaces metal/recubrimiento/electrolito (Zhang et al., 2013), por lo que el valor de la resistencia de cada uno incluye la resistencia del poro, R_{po}, la resistencia de la capa difusa, R_d, la resistencia a la acumulación, R_a y la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} (Bahrami y Danaee, 2010; Ehsani 2014; Tansuğ et al., 2007).

En algunos casos se muestra una región lineal en la zona de media – baja frecuencia, asociada con la presencia de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento, que forman una capa protectora y ralentizan la difusión de especies corrosivas hacia la superficie del sustrato metálico mediante un control difusional (Tansuğ et al., 2007)..

A partir de los diagramas de Bode: Ángulo de fase vs Frecuencia, figura 4, se identifican los procesos electroquímicos presentados en los diagramas de Nyquist. Respecto al valor de dicho parámetro, los polímeros con y sin micropartículas presentan una tendencia a disminuir el ángulo de fase a bajas frecuencias el día cero, pero con el paso del tiempo de inmersión, este parámetro se incrementa lo cual es asociado con la mejora en las propiedades barrera del recubrimiento (Tüken et al., 2004).

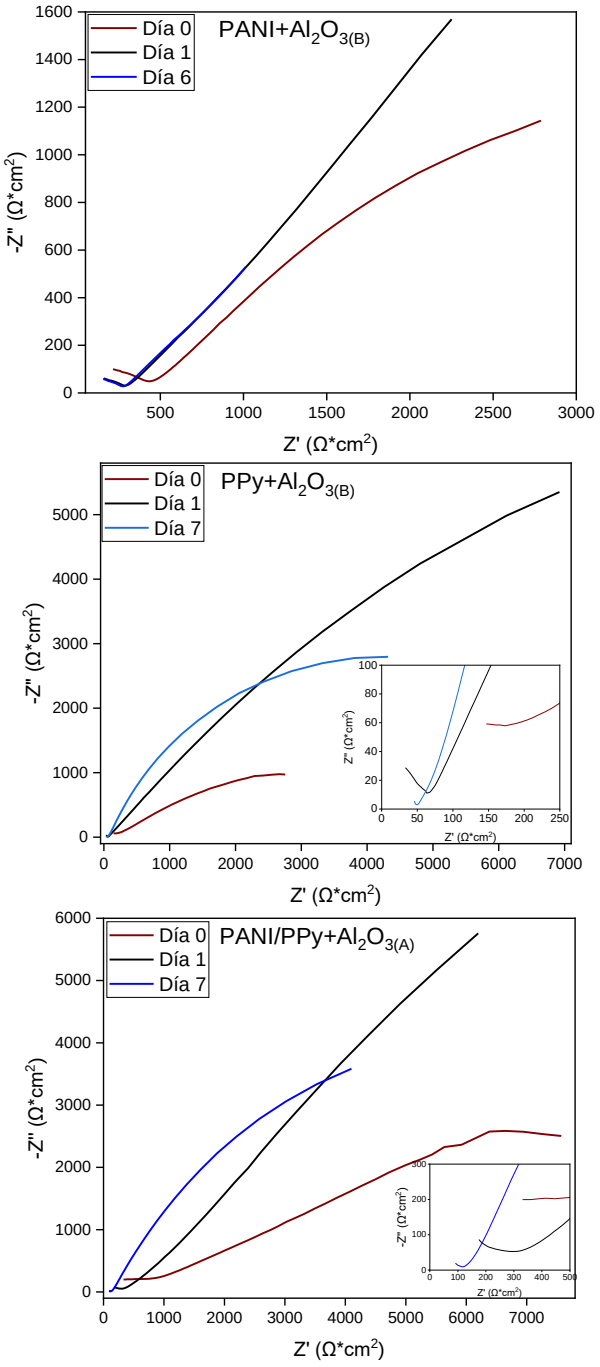


Figura 3. Diagrama de Nyquist de la PANI+$Al_2O_{3(B)}$, PPy+$Al_2O_{3(B)}$ y PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$, en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz.

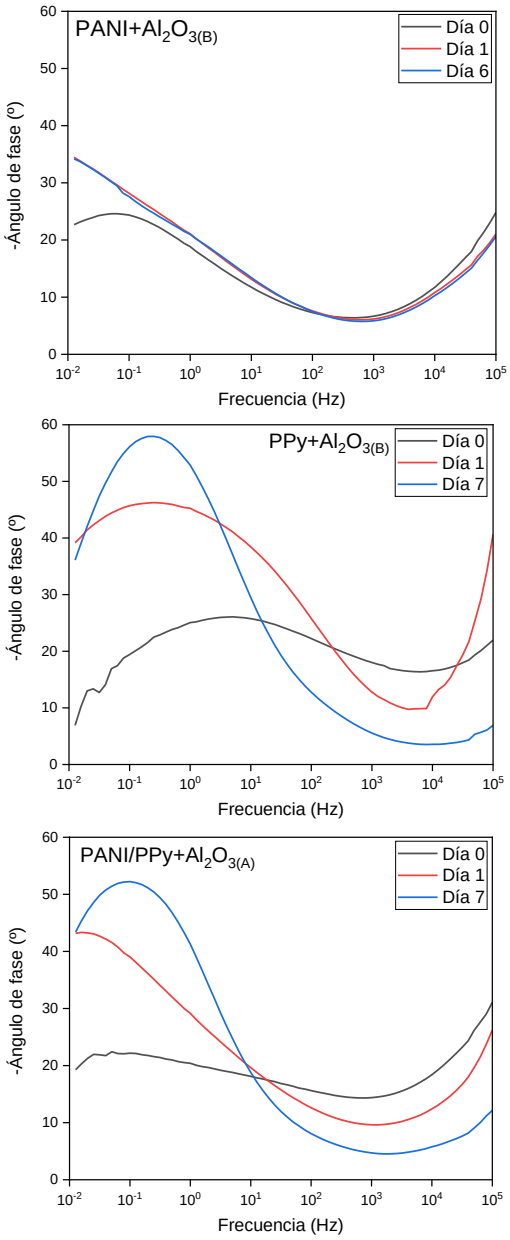


Figura 4. Variación del ángulo de fase de la PANI+$Al_2O_{3(B)}$, PPy+$Al_2O_{3(B)}$ y PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$, en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz.

En los diagramas de Bode se pueden determinar los valores del módulo de impedancia y establecer la mayor resistencia al proceso de corrosión. Un mayor valor del módulo de impedancia en el rango de baja frecuencia ($|Z|_{0.01Hz}$) se utiliza para estimar las mejores propiedades protectoras de los recubrimientos orgánicos [18]. Con la finalidad de identificar que material presenta mejor comportamiento anticorrosivo en la solución de NaCl al 3.5 %, se evaluaron los parámetros de $|Z|_{0.01Hz}$ y ν_{corr} al día 7 de exposición, que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Evaluación del $|Z|_{0.01Hz}$ y ν_{corr} de la PANI, PPy y PANI/PPy con y sin micropartículas de Al_2O_3 en NaCl al 3.5 % y al séptimo día de inmersión.

Material	$\|Z\|_{0.01Hz}$ [Ω cm²]	ν_{corr} [mm/año]
PANI	1694	0.1480
PANI+$Al_2O_{3(B)}$	2678	0.0999
PPy	1307	0.1109
PPy+$Al_2O_{3(B)}$	5144	0.0069
PANI/PPy	2033	0.0484
PANI/PPy+$Al_2O_{3(A)}$	5446	0.0172

Conclusiones

Se logró sintetizar la PANI, PPy, PANI/PPy y los polímeros compuestos con micropartículas de Al_2O_3 por reacción oxidativa empleando como dopante al HCl y como oxidante al APS.

Los recubrimientos poliméricos compuestos (Al_2O_3) ofrecen una mayor protección contra la corrosión y por un tiempo más prolongado que el acero sin recubrimiento, con pintura alquidálica y con polímeros sin modificar.

El incremento en la resistencia a la corrosión con los polímeros compuestos es debido al efecto sinérgico entre el efecto barrera que limita la difusión de los iones agresivos a la interfase metal/recubrimiento, a las propiedades redox de los polímeros y al bloqueo de los poros por la presencia del Al_2O_3.

Referencias

ASTM G59-97 (2014). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. *Annual book of ASTM Standards.*

ASTM G106-89 (2010). Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements. *Annual book of ASTM Standards*.

Ahlatcıoğlu Özerol E., Çelik Bozdoğan A., Filiz Şenkal B., Okutan M. (2014). The effect on the impedance characteristics of the metal oxides (Al_2O_3 and ZnO) doping into polyaniline. Mater. Sci. Semicond. Process. 56, 357–361.

Bahrami Panah N., Danaee I. (2010). Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline bilayer via electrochemical techniques. *Prog. Org. Coatings* 68, 214–218.

Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, (1995). CIDEPINT - Anales 1995, 181 - 251, Argentina.

Ehsani A., Mahjani,M.G., Nasseri M., Jafarian M. (2014). Influence of electrosynthesis conditions and Al_2O_3 nanoparticles on corrosion protection effect of polypyrrole films. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 61, 146–152.

Fernández J.A. (1984). Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión.

González S., Souto R.M. (2002). Capítulo 4 Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica. *Materials y Procesos Electródicos, 85*-130.

Hammache H., Makhloufi L., Saidani B. (2003). Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process. *Corros. Sci. 45,* 2031–2042.

Hosseini M., Fotouhi L., Ehsani A., Naseri M. (2017). Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study. *J. Colloid Interface Sci. 505,* 213–219.

Marmisollé W.A., Inés Florit M., Posadas D., (2012). Electrochemically induced ageing of polyaniline. An electrochemical impedance spectroscopy study. *J. Electroanal. Chem.* 673, 65–71.

Olajire A.A. (2018). Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. Journal of Molecular Liquids vol. 269, 572–606.

Tansuğ G., Tüken T., Özyilmaz A.T., Erbil M., Yazici B. (2007). Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl. *Curr. Appl. Phys.* 7, 440–445.

Tüken T., Arslan G., Yazici B., Erbil M. (2004). The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. *Corros. Sci.* 46, 2743–2754.

Xu J., Zhang Y., Zhang D., Tang Y., Cang H. (2015). Electrosynthesis of PAni/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. Prog. Org. Coatings.

Yang C., Liu P. (2010). Polypyrrole/conductive mica composites: Preparation, characterization, and application in supercapacitor. Synth. Met. 160, 768–773.

Zhang Y. *et al.* (2014). A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. *Prog. Org. Coatings* 111, 240–247.

Zhang Y., Shao Y., Zhang T., Meng G., Wang F., (2013). High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coatings* 76, 804–811.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Core Shell PdNi@Pd en la evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico

Izquierdo Colín Mishel Jacob, Tirado López Cindy Xanath, Romero Hernández Adrián, Ezeta Mejía Araceli*

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Ed. 7, 07830, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:
28/febrero/2003

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Core-shell,
ROAF,
CsCAF

Keywords:
Core-shell,
FAOR,
DFAFCs

RESUMEN

Se sintetizaron estructuras *core-shell* con núcleo de la aleación $Ni_{0.525}Pd_{0.475}$ obtenida por aleado mecánico durante 30 horas de molienda y coraza de Pd mediante la técnica de crecimiento de semilla la cual se caracterizó estructural y morfológicamente por las técnicas de DRX y MEB. La actividad electrocatalítica y la estabilidad del *core-shell*, se evaluó en la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico a partir de una tinta del electrocatalizador soportado en carbón vulcan XC-72R y depositado sobre carbón vítreo en una solución de H_2SO_4 0.5M + HCOOH 1.0M, empleando las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Cronomperometría. Como resultados electrocatalíticos, se observó que la estructura *core-shell* PdNi@Pd presenta mejor actividad hacia la FAOR que la aleación $Ni_{0.525}Pd_{0.475}$, lo cual confirma que las estructuras *core-shell* incrementan los sitios activos, favorecen la transferencia electrónica, aumentan la velocidad de reacción y mejoran la estabilidad.

ABSTRACT

Core-shell structures were synthesized with $Ni_{0.525}Pd_{0.475}$ alloy core obtained by mechanical alloy during 30 hours of grinding and Pd shell by the seed growth technique which was structurally and morphologically characterized by DRX and MEB techniques. The electrocatalytic activity and *core-shell* stability was evaluated in the Formic Acid Oxidation Reaction using an electrocatalyst ink supported on vulcan carbon XC-72R and deposited on vitreous carbon in a solution of 0.5M H_2SO_4 + 1. M HCOOH, using the Cyclic Voltammetry and Chronomperometry techniques. As electrocatalytic results, it was observed that the *core-shell* structure PdNi@Pd presents better activity towards FAOR than the Ni0.525Pd0.475 alloy, which confirms that *core-shell* structures increase active sites, favor electronic transfer, increase reaction speed and improve stability.

Introducción

Las Celdas de Combustible de Alcohol Directo (DAFCs, Direct Alcohol Fuel Cells), son ampliamente estudiadas ya que su manipulación es sencilla y se reducen los inconvenientes que presenta el uso de hidrógeno en su generación, almacenamiento y distribución (Melon, 2008), de entre ellas, las que emplean ácido fórmico (AF) como combustible (DFAFCs) han generado gran interés ya que el AF es un electrolito líquido que facilita el transporte electrónico y de protones en el anódo, posee densidad energética alta, es económico, la membrana de Nafión sufre un envenenamiento moderado, la oxidación comienza a potenciales menos positivos que la de metanol, posee propiedades químicas favorables a temperatura ambiente, es seguro y no explosivo (Yu y Pickup, 2008). Sin embargo, la reacción de oxidación de AF, debe ser eletrocatalizada para llevarse a cabo de manera más eficiente siendo el Pt, el material más empleado para este fin, pero debido a su escases y elevado costo, se han realizado numerosos estudios tendientes a minimizar o evitar su uso en estos dispositivos.

Se han desarrollado diferentes tipos de materiales como aleaciones, bimetálicos, trimetálicos y nanopartículas de metales de transición, entre otros, sin embargo, el incremento en estudios de nanotecnología, han permitido que se desarrollen nuevos materiales en base a nanoestructuras que permitan la viabilidad de controlar el tamaño, forma y propiedades superficiales necesarias para aumentar la actividad electrocatalítica, así como controlar la composición e interacción de sus componentes para generar efectos sinérgicos que mejoren la trasferencia electrónica (Tao et al., 2008). Las nanoestructuras *core-shell* que son formaciones de nanopartículas ordenadas que a través de un proceso de nucleación y crecimiento pueden generar diferentes configuraciones de uno o más elementos, poseen las características necesarias para actuar como electrocatalizadores para las DFAFCs y particularmente en la reacción de oxidación del ácido fórmico (ROAF). En las estructuras *core-shell*, el núcleo puede ser metálico o de una aleación que esté rodeado por una coraza de otro metal más activo que puede ser un solo elemento o de varios, generando, nanopartículas *core-shell* multimetálicas o heteroestructuradas (Kim., et al, 2014). Es por eso que, en este trabajo, se sintetizaron estructuras *core-shell* por el método de crecimiento de semilla, con un núcleo de la aleación Ni0.525Pd0.475, obtenida por aleado mecánico de alta energía y una coraza de Pd, probando su eficiencia electrocatalítica en ROAF.

Metodología

Síntesis de estructuras *Core-Shell*

Formación de Núcleos (Core)

Para la síntesis de los núcleos, se emplearon polvos de Pd y Ni con tamaños de orden micrométrico y con una pureza de 99.99 %. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex a 1200 rpm y a una velocidad de 5 ms^{-1}. Se emplearon contenedores de acero grado herramienta y bolas de zirconia como medio de molienda con tamaños de 3/8" y 3/16". La relación de polvos Pd-X, fue de 2:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se empleó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) y la carga de polvos, bolas y PCA se hizo dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de argón. El tiempo de molienda fue de 30 horas.

Formación de Coraza (Shell)

Para la formación de la coraza, se partió de una solución de Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB (96%) como surfactante y agua desionizada a 35˚C, bajo agitación magnética fuerte y constante, hasta que esta fuera transparente. Posteriormente, se la adicionó una solución 0.1 M de la aleación Ni0.525Pd0.475 y una solución de H_2PdCl_4 0.01 M como precursores, agitando durante 20 minutos para formar el complejo entre el precursor y el surfactante. Finalmente se adicionó de ácido ascórbico como agente reductor y se dejó en agitación constante durante 13 horas para lograr el crecimiento de la coraza de Pd sobre el núcleo de la aleación.

Caracterización de las estructuras *Core-Shell*

Para determinarla la morfología del *core-shell* sintetizado, se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS- Energy Dispersive Spectrometer).

Evaluación Electroquímica

Preparación de los electrodos de trabajo

La preparación de los electrodos de trabajo (ET) fue a través de la tinta del electrocatalizador con carbón Vulcan como conductor eléctrico, Nafion ® (monómero al 5% en peso en etanol) como soporte y acetona como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre un disco de carbón vítreo embebido dentro de un cilindro de teflón, formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 horas.

Montaje electroquímico

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como una capa fina de la tinta sobre carbón vítreo con un área geométrica de 0.1963 cm^2), referencia, Calomel Saturado (todos los potenciales en este trabajo son referidos a este electrodo) y como electrodo auxiliar, grafito. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin para separarlo del electrolito conductor. El electrolito soporte utilizado fue H_2SO_4 0.5 M y en el estudio de la ROAF, se empleó H_2SO_4 0.5 M y HCOOH 1.0M.

Evaluación electroquímica

Los electrodos de trabajo se sometieron a una etapa de limpieza por medio de una Voltamperometría Cíclica (VC) durante 20 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de -0.24 a 1.16 V, en una disolución saturada de N_2 en H_2SO_4 0.5 M. Posteriormente, los electrodos se activaron por VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial.

Para el estudio de la ROAF, se empleó una solución de H_2SO_4 0.5 M burbujeada con N_2 a la que posteriormente se le agregó HCOOH 1.0 M, llevándose a cabo una VC a 20 $mVseg^{-1}$ en un intervalo de potencial de -0.24 a 1.15 V.

Finalmente, se realizó una cronoamperometría (CA) a un potencial de 0.7 V durante 600 segundos en una solución de H_2SO_4 0.5 M y HCOOH 1.0 M.

Resultados y discusión

Caracterización de las estructuras *Core-Shell*

La figura 1, muestra la micrografía obtenida por MEB de las estructuras *core-shell* a 100 000X en donde se observan partículas con morfología irregular y en algunas de ellas, se observa la presencia del núcleo dentro de la coraza. El tamaño de las estructuras es entre 50 y 70 nm aproximadamente.

Para confirmar la presencia tanto del Pd, como del Ni, se presenta la micrografía composicional de *core-shell* sintetizado, en donde las zonas claras corresponden al elemento con mayor peso atómico que en este caso, corresponde al Pd (Peso atómico: 106.42 $gmol^{-1}$) y las zonas más obscuras son propias del elemento con menor peso atómico que es el Ni (Peso atómico: 58.69 $gmol^{-1}$), como se puede observar en la figura 2.

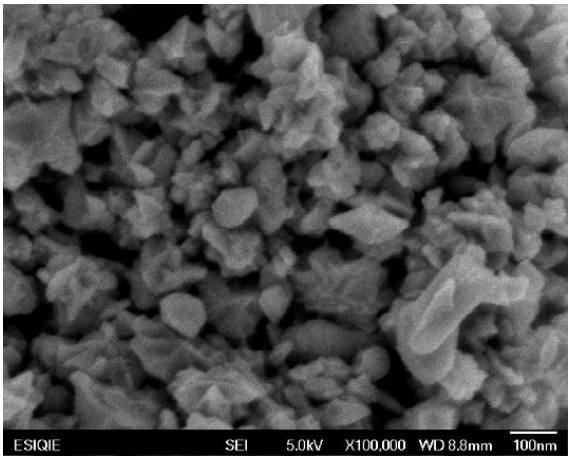


Figura 1. Micrografía obtenida por MEB a 100 000X de la estructura *core-shell* PdNi@Pd.

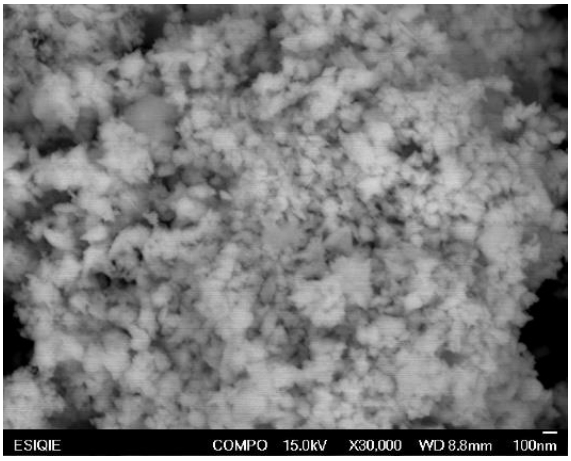


Figura 2. Micrografía composicional a 30 000X de la estructura *core-shell* PdNi@Pd.

Evaluación electroquímica

En la evaluación electroquímica de este trabajo, se hace una comparación entre los resultados electrocatalíticos de la aleación Ni0.525Pd0.475 empleada como núcleo y los resultados de las estructuras *core-shell* sintetizadas para observar el incremento en la actividad hacia la ROAF de las estructuras PdNi@Pd formadas.

En la figura 3, se muestran los voltamperogramas de la aleación y de la estructura *core-shell* sintetizada, observando que en el *core-shell,* la densidad de corriente es mucho mayor que en la aleación y los picos anódicos entre 0.6 y 1.0 V asociados a la formación de óxidos de Pd, los picos catódicos entre 0.3 y 0.6 V propios de la reducción de los óxidos de Pd y la desorción del hidrógeno entre 1.0 y -0.1 V se encuentran muy definidos evidenciando la presencia del Pd en la coraza de la estructura *core-shell.*

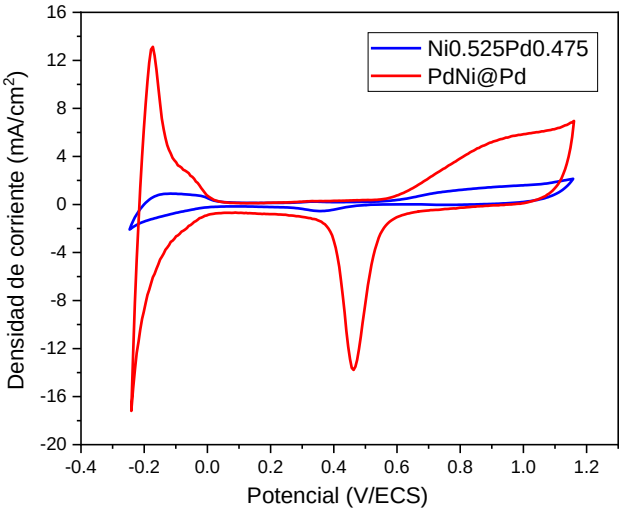


Figura 3. Voltamperometría Cíclica de la aleación Ni0.525Pd0.475 y del *core-shell* PdNi@Pd a 20 mV seg-1 en H_2SO_4 0.5 M.

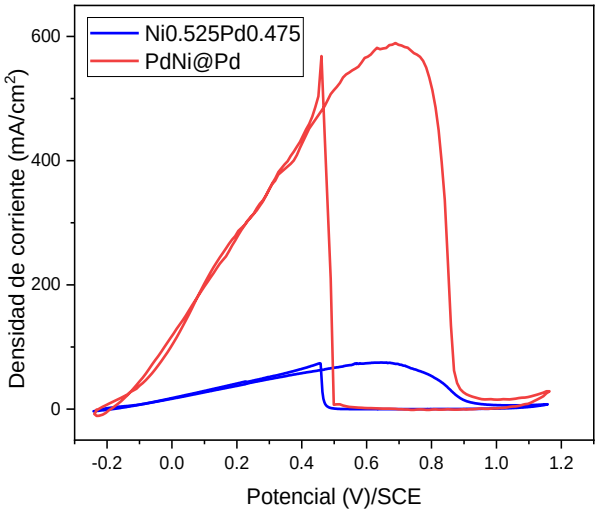


Figura 4. Voltamperometría Cíclica de la etapa de la ROAF de la aleación Ni0.525Pd0.475 y del *core-shell* PdNi@Pd de a 50 mV seg-1 en H_2SO_4 0.5 M + 1.0 M HCOOH.

La ROAF se presenta en la figura 4, tanto para la aleación como para el *core-shell* observándose que la oxidación inicia en -0.2 V hasta 1.0 V con un incremento de la densidad de corriente anódica asociada a la ROAF. Aproximdamente a 0.7 V, se observa la caida de la corriente debido a la formación de óxido de Pd que inhibe la oxidación de ácido fórmico.

Dentro del barrido catódico, una vez que la superficie de Pd se recupera, el ácido fórmico es nuevamente oxidado, obteniéndose densidades de corriente similares que en el barrido anódico, lo que indica un alto grado de tolerancia hacia el envenenamiento de CO.

Nuevamente se observa que la densidad de corriente es mayor en el *core-shell* que en la aleación lo cual indica que este tipo de estructuras favorece la actividad catalítica en comparación con la aleación. En la tabla 1, se muestran el potencial de pico y la densidad de corriente en la ROAF para el *core-shell* PdNi@Pd y la aleación Ni0.525Pd0.475.

La estabilidad del *core-shell* y de la aleación, se midió a partir de una CA a 0.7 V por un tiempo de 600 segundos. En la figura 5, se observa que para el *core-shell* PdNi@Pd, la densidad de corriente disminuye lentamente hasta hasta alcanzar el estado estacionario aproximadamente a 300 segundos, sin embargo, para la aleación Ni0.525Pd0.475 la densidad de corriente es tan pequeña que no se observa con claridad en el gráfico.

Nuevamente se comprueba que el *core-shell* tiene una mejor respuesta electrocatalítica hacia la ROAF debido principalmente a la coraza de Pd que es el material activo en estas estructuras.

Tabla 1. Potencial de pico y densidad de corriente de intercambio de la aleación Ni0.525Pd0.475 y del *core-shell* PdNi@Pd en la ROAF.

Electrocatalizador	E_p (mV)	j (mA cm^{-2})
Ni0.525Pd0.475	0.69	70
PdNi@Pd	0.72	592

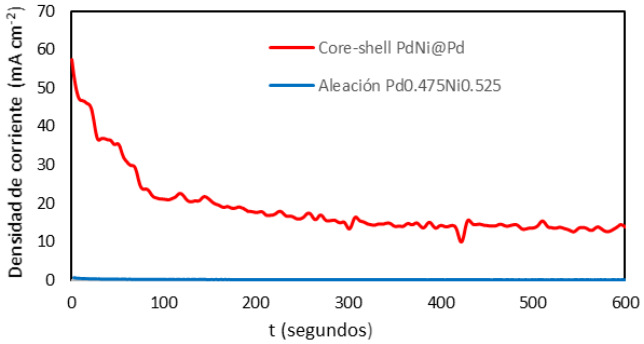


Figura 5. Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.7 V, en H_2SO_4 + 1.0 M de HCOOH de la aleación Ni0.525Pd0.475 y del *core-shell* PdNi@Pd.

Conclusiones

A partir del método de crecimiento de semilla es posible formar estructuras *core-shell* de tamaño nanométrico con núcleo de la aleación Ni0.525Pd0.475 obtenida por aleado mecánico de alta energía y coraza de Pd. Las estructuras *core-shell* muestran una morfología irregular

evidenciando la presencia tanto de Pd como de Ni. La actividad electrocatalítica hacia la ROAF de las estructuras *core-shell*, es superior a la presentada por la aleación 0.525Pd0.475, lo cual confirma que, en este tipo de estructuras, hay un incremento de los sitios activos, se favorece la transferencia electrónica, aumenta la velocidad de reacción y hay una mejoran en la estabilidad del material.

Referencias

Kim M.R., Xu Z., Chen G. Ma D. (2014). Semiconductor and metallic core-shell nanostructures: Synthesis and applications in solar cells and catalysis. *Chem. - A Eur. J.,* 20**,** 11256–11275.

Melon P.A. (2008). Análisis de la situación actual y el potencial del hidrógeno como vector energético en el futuro. *Universidad Pontifica Comillas-ICAI*. Madrid, España.

Tao A.R., Habas S., Yang P. (2008). Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small,* 4**,** 310–325.

Yu X., Pickup P.G. (2008). Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources,* 182**,** 124–132.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de la reacción de oxidación de metanol a través de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre NPs de Au@Pt$_X$/C con distintos planos preferenciales

Roque de la O Noemi[1], Vázquez Huerta Gerardo[1*], Corona Avendaño Silvia[1], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, C.P. 02200, CDMX, Mexico.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, C.P. 07738, CDMX, Mexico.

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

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Platino,
oxidación de metanol,
espectroscopia de impedancia electroquímica

Keywords:
Platinum,
methanol oxidation,
electrochemical impedance spectrosopy

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envolvente soportadas en carbón Vulcan (Au@Pt/C, relación 1:1). Se utilizó iones de plata (Ag^+) como agente modificador de forma, obteniéndose los catalizadores Au@Pt$_x$/C (donde x es la relación atómica de Ag^+ respecto a Pt, x=0,0.1 y 0.2). Los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de metanol (*MOR*) teniendo como sistema de referencia NPs de Pt/C esféricas. A través de STEM se observó que las NPs Pt y Au@Pt$_0$ presentan una forma cuasi esférica, mientras que, las NPs Au@Pt$_{0.1}$ y Au@Pt$_{0.2}$ presentan formas poliédricas con la presencia de planos preferenciales (110). Se observó mediante voltamperometría cíclica que la MOR se favorece en el siguiente orden Au@Pt$_{0.1}$/C> Au@Pt$_{0.2}$/C> Au@Pt$_0$/C> Pt/C, a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) se encontró que la forma de los espectros es función del potencial, así como del catalizador empleado, lo cual permite diferenciar distintos procesos que se llevan a cabo durante la MOR.

ABSTRACT

In this work, core-shell type nanoparticles (NP) supported on carbon Vulcan (Au@Pt/C, 1: 1 ratio) were synthesized. Silver ions (Ag+) are used as a shape-modifying agent, obtaining Au@Pt$_x$/C catalysts (where x is the atomic ratio of Ag^+ respect to Pt, x = 0, 0.1 and 0.2). The catalysts were evaluated for the methanol oxidation reaction (MOR) using spherical Pt/C NPs as reference system. By using STEM, it was found that Pt and Au@Pt$_0$ possess a quasi-spherical shape, while Au@Pt$_{0.1}$ and Au@Pt$_{0.2}$ NPs have polyhedral shape with the presence of preferential planes (110). By cyclic voltammetry, it was found that MOR is favored in the following order Au@Pt$_{0.1}$/C>Au@Pt$_{0.2}$/C>Au@Pt$_0$/C>Pt/C, through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) it was found that shape of the spectra is a function of the potential, as well as the used catalyst, which allows differentiating different processes that are carried out during MOR.

Introducción

El platino (Pt) es el catalizar de excelencia en la reacción de oxidación de metanol (MOR) sin embargo presenta dos problemas principales que limitan su uso, su alto costo además de su poca tolerancia al envenenamiento de monóxido de carbono (CO) un intermediario que se genera durante la MOR (Bock et al., 2012; Solorza, 2007), con el propósito de disminuir el envenenamiento y el costo del catalizador se ha propuesto trabajar en tamaño nanométrico y combinar el platino con otros materiales entre ellos rutenio (Ru), oro (Au), níquel (Ni) ya sea como aleaciones, estructuras del tipo núcleo envolvente entre otras [Long et al., 2013]; también se ha sustituido por completo al Pt, el material empleado suele ser Paladio (Pd) mono metálico o en combinación con otros metales (Calderón et al., 2016). En este trabajo se emplean nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envolvente, las cuales nos permiten sustituir el núcleo de estas por un material más económico (en este caso oro Au) y depositar el Pt en la envolvente en donde es necesario permitiendo disminuir la cantidad de Pt empleado, así el núcleo de Au podría modificar las propiedades electrónicas del Pt y favorecer la oxidación del CO_{Ads}, se ha encontrado que la combinación Au-Pt presenta estabilidad y favorece la MOR (Feng et al., 2012). En la literatura también se ha encontrado que la MOR es preferencial de acuerdo al plano en el cual se lleva a cabo (Xial et al., 1996), así en este trabajo se sintetizaron NPs de oro- platino núcleo envolvente soportadas en carbón vulcan XC-72R (Au@Pt/C), utilizando iones de plata (Ag^+) como agente modificador de forma, para evaluar su respuesta en la MOR a través de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Metodología

Síntesis de Nps de Au@Pt_x

Las NPs de Au@Pt se sintetizaron a través del método coloidal utilizando iones de plata (Ag+) como agente modificador de forma de la envolvente de Pt a través de la variación en su concentración. Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución A: 0.1M de Citrato Trisódico

Solución B: 0.01M de Ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$)

Solución C: 0.025M de Tetracloroplatinato de sodio ($Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$)

Solución D: 0.01M de Ácido Ascórbico

Solución E: 5.8mM de $AgNO_3$

En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se colocaron 200 mL de agua desionizada y se agregaron 2.5ml de la solución "B", se calentó en un baño de glicerina y se mantuvo en agitación hasta alcanzar una T=90°C. Una vez alcanzada la temperatura se agregaron 2.0mL de la solución "A". El cambio de coloración va de incoloro a rojo rubí después de 30 min, indicando la formación de NPs de Au (Turkevich, 1985). Se dejó enfriar y posteriormente se agregaron 200µL de la solución "C" para formar la envolvente, y 2mL de la solución "D", después de esto se añaden "x"µL de solución "E" (de acuerdo con la tabla I) y 800µl de la solución "C" para conservar la relación atómica 1:1 entre el núcleo de Au y el envolvente de "Pt".

Tabla 1. Catalizadores sintetizados

"x" µl de solución "E"	Relación atómica	Catalizador
---	Pt	Pt/C
---	1Au/1Pt	Au@Pt_0/C
425	1Au/1Pt/0.1Ag	Au@Pt_2/C
850	1Au/1Pt/0.2Ag	Au@Pt_3/C

Con fines comparativos se sintetizaron NPs monometálicas de Pt y Au a través del método coloidal, las cuales presentan generalmente una forma esférica. Las NPs Pt, Au@Pt_0, Au@$Pt_{0.1}$ y Au@$Pt_{0.2}$, se soportaron en 40 mg de Carbón Vulcan XC-72R, manteniéndolas en agitación durante 48 horas y posteriormente fueron filtradas.

Caracterización electroquímica

Se llevó a cabo en una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo es un electrodo de carbón vítreo modificado con 10µL de una tinta catalítica (3mg del catalizador+ 250 µl de agua+ 25µL de Nafion®), como electrodo de referencia un electrodo de Calomel y como contraelectrodo una barra de grafito. Es importante mencionar que solo se presentan los resultados obtenidos a través de la caracterización electroquímica, empleando voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La técnica de adsorción–redisolución anódica de CO se utilizó para determinar el área electroactiva real de los catalizadores (los resultados no se muestran en este trabajo, solo se utiliza el área real obtenida).

Resultados y discusión

Resultados de STEM

Con el propósito de observar la morfología tamaño y distribución de partícula en la figura 1 se presentan las

micrografías correspondientes a las NPs a) Pt, b)Au@Pt_0, c)Au@$Pt_{0.1}$ y d)Au@$Pt_{0.2}$ en todos los casos se obtienen tamaños de partículas uniforme, las partículas de Pt al igual que las NPs de Au@Pt_0 presentan una morfología cuasi-esférica con un tamaño menor a 20nm, por otro lado las NPs Au@$Pt_{0.1}$ y Au@$Pt_{0.2}$ presentan diferentes formas poliédricas las cuales se asocian con la presencia de planos preferenciales estas partículas presentan un tamaño de entre 20 y 30 nm.

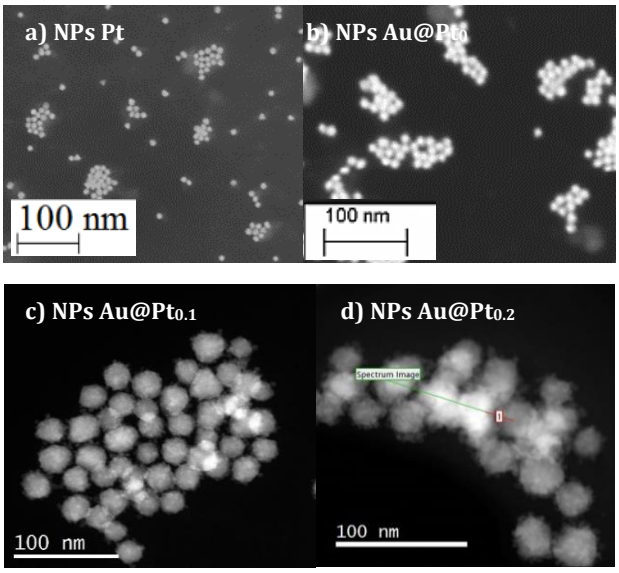


Figura 1. Imágenes de STEM de las NPs de a) Pt, b) Au@Pt_0, c) Au@$Pt_{0.1}$ y d)Au@$Pt_{0.2}$.

En la figura 2 se presentan micrografías de alta resolución, del lado izquierdo se muestran las partículas de oro que funcionan como núcleos la cual presenta una forma cuasi-esferica, mientras del lado derecho se presentan las nanopartículas de Au@$Pt_{0.1}$ en presencia del agente modificador de forma (Ag^+), se observa que estas presentan una morfología decaedral, en la figura 1c al menos un 70% de la población de partículas presentan esta forma. Esta modificación en la forma se verá reflejada en la respuesta de los catalizadores para la MOR.

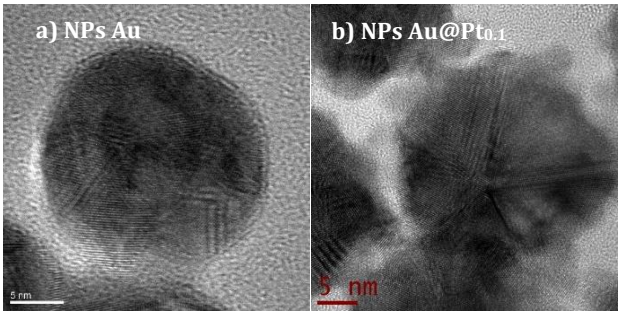


Figura 2. Imágenes de alta resolución de NPs de **a)** Au y **b)** Au@$Pt_{0.1}$.

Resultados de la parte electroquímica

Voltamperometría cíclica (VC)

De manera previa el electrodo de trabajo se sometió a un proceso de limpieza electroquímica, mediante VC a través de 100 ciclos en una solución 0.5 M H_2SO_4, a una velocidad de barrido de 0.20 V/s, en una ventana de potencial de -0.20 V a 1.0 V vs SCE, hasta lograr un voltamperograma sin cambios en la respuesta de corriente, los voltamperograma correspondientes a las NPs de Au/C, Pt/C, Au@Pt_0/C, Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C se muestran en la figura 3a.

La respuesta en corriente de estos catalizadores representa los procesos de una superficie de Pt en un electrolito ácido (0.5 M H_2SO_4) los cuales son dependientes del potencial: i) adsorción de protones sobre los átomos de Pt en el intervalo de potencial de 0 a -0.2 V vs SCE, ii) desorción de protones entre -0.2 y 0 V, iii) oxidación de la superficie de Pt a potenciales mayores de 0.6 V y iv) el pico de reducción del óxido de platino entre 0.4 y 0.8 V vs SCE (Seland et al., 2006). El catalizador de Au/C (figura 3a línea continua gris) no presenta la misma respuesta, con esto se puede intuir que en las estructuras del tipo núcleo envolvente el Pt se encuentra recubriendo los núcleos de oro y por esto presentan las mismas señas que las partículas monometálicas de Pt (línea punteada negra). Cabe mencionar que los catalizadores de Au@$Pt_{0.1}$/C, Au@$Pt_{0.2}$/C, no muestran la presencia de plata (Ag) en su superficie, ya que es oxidada en los primeros ciclos de limpieza y únicamente actúa como agente modificador de forma como se observó en las micrografías de la figura 1.

La oxidación de metanol (MOR) se estudió a través de VC en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V vs SCE, en una disolución 0.5 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4, en la Figura 3b se presenta el comportamiento de los catalizadores de Pt/C, Au@Pt_0/C, Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C para cada uno de ellos podemos apreciar que se forman dos picos uno durante el barrido en dirección positiva y otro cuando se invierte la dirección del barrido de potencial; el primer pico aparece entre 0.3 y 0.9 V vs SCE (Figura 3b) al máximo de la densidad de corriente se le denomina pico I, una vez alcanzado el potencial de 1.0 V la dirección del barrido de potencial se invierte y durante el barrido se formó un segundo pico de oxidación (Figura 3b pico II), aproximadamente entre 0.6 y 0.2 V, en la literatura se ha informado que este pico se debe a la oxidación de más moléculas de metanol, las cuales reaccionan en la superficie regenerada de Pt metálico(Seland et al., 2006; Chung et al., 2016). La reacción de oxidación de metanol se ve favorecida de la siguiente manera NPs Au@$Pt_{0.1}$/C > Au@$Pt_{0.2}$/C > Au@Pt_0/C ≈ Pt/C, en base a las densidades de corriente del pico I y el pico II (Figura 3b);

lo cual se relacionó con la forma de las nanopartículas obteniéndose que para el Pt/C y Au@Pt/C presentan una forma esférica (todos los planos posibles), mientras el Au@Pt0.2/C se tiene una forma mayoritariamente cubica cuya superficie contiene planos (100) y el Au@Pt0.1/C con una morfología decaedral contiene mayoritariamente planos (110).

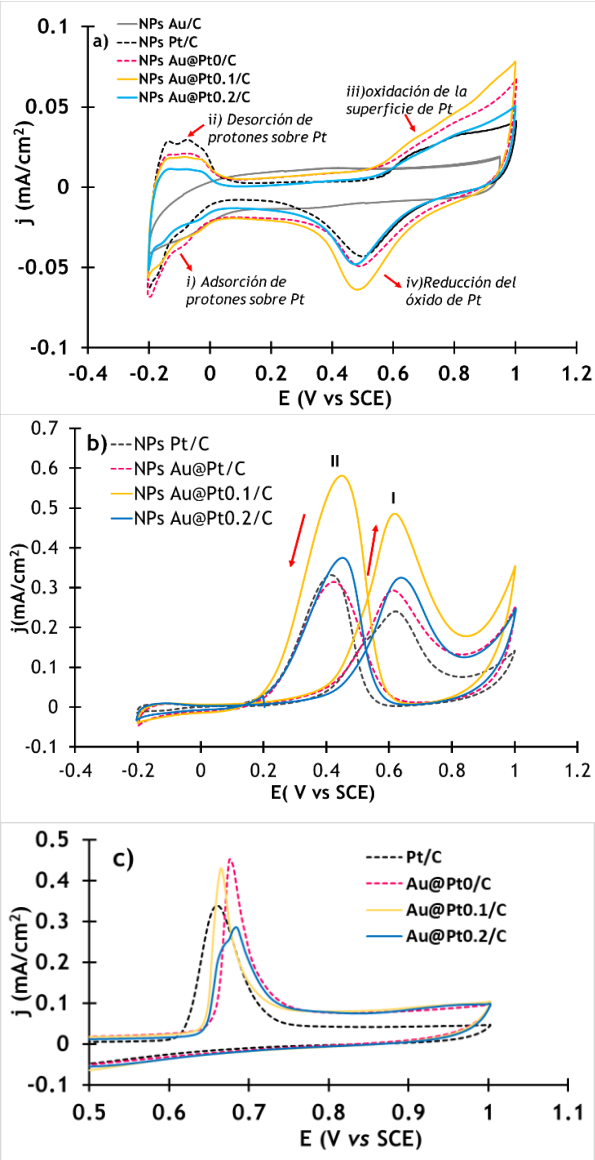


Figura 3. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Au/C (---) Pt/C, (---) Au@Pt0/C (—) Au@Pt0.1/C, y (—) Au@Pt0.2/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a)0.5 M H_2SO_4, b)0.5M CH_3OH+ 0.5M H_2SO_4 y c) 0.5M H_2SO_4 + CO saturado.

Por otro lado, con fines comparativos en la figura 3c se muestra la respuesta correspondiente a la oxidación de CO_{ads}, en una solución en 0.5M H_2SO_4 + $CO_{saturado}$, en donde el pico correspondiente a la oxidación de CO aparece en el intervalo de potencial de ~ 0.6V hasta 0.75V vs SCE. El catalizador de Pt requiere de un menor potencial para oxidar el CO_{ads} en la superficie en comparación con las estructuras núcleo envolvente en donde el catalizador Au@Pt0/C es el que necesita de un mayor potencial para oxidar el CO_{ads} lo cual puede atribuirse a la morfología de la partícula y los planos preferenciales presentes como en el caso de la MOR.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Con el fin de observar el comportamiento de los catalizadores del tipo núcleo envolvente en los distintos procesos que ocurren durante la MOR se utilizó la técnica de EIS, en distintas regiones de potencial, ya que permite identificar distintas contribuciones asociadas al mecanismo de oxidación de metanol. Los espectros de impedancia para el catalizador Pt/C se muestran en la figura 4, de acuerdo con su comportamiento se dividieron en tres regiones según el potencial aplicado, la Región I (de 0 a 0.4 V vs SCE, figura 4a), Región II (de 0.5 V a 0.7V vs SCE, figura 4b) y la Región III (de 0.8V y 1V vs SCE, figura 4c).

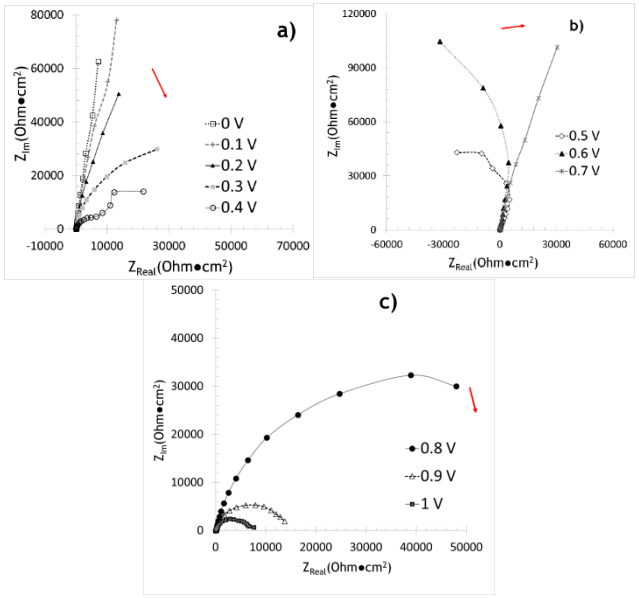


Figura 4. Curvas de Impedancia a diferentes potenciales en una solución 0.5 M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4, usando NPs de Pt/C como catalizador. a) de 0 a 0.4V, b) de 0.5 a 0.7V y c) de 0.8 a 1V vs SCE.

En la figura 4a las curvas presentan semicírculos incompletos cuyo diámetro disminuye conforme aumenta el potencial, en la figura 4b) se observa que para un potencial de 0.5 y 0.6V las curvas presentan valores de impedancia real negativos, y posteriormente en 0.7 V las curvas regresan al primer cuadrante; finalmente en la figura 4c los semicírculos regresan al primer cuadrante y presentan una disminución conforme se incrementa el valor del potencial. Se obtuvieron también los espectros de impedancia en los mismos valores de potencial para

los catalizadores Au@Pt_0/C, Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C, con fines comparativos únicamente se muestran ciertos potenciales (0V, 0.4V, 0.6V y 0.9V). La figura 5 muestra la respuesta de los catalizadores Pt/C, Au@Pt_0/C, Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C, para la reacción de oxidación de metanol (MOR) para los potenciales mencionados.

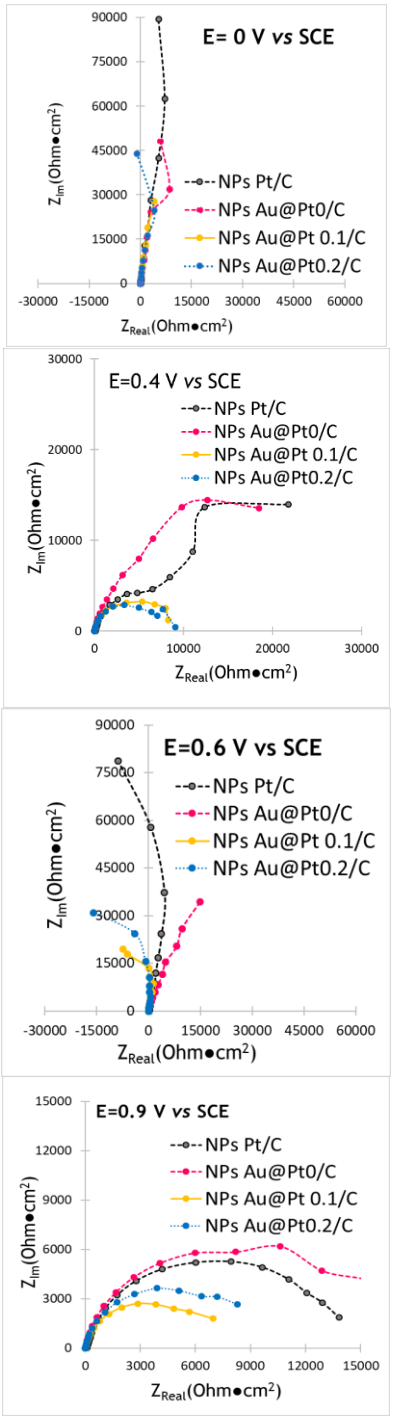


Figura 5. Curvas de impedancia de las NPs (---)Pt/C, (---) Au@Pt_0/C, (—)Au@$Pt_{0.1}$/C, y (—) Au@$Pt_{0.2}$/C, para la reacción de oxidación de metanol en una solución 0.5 M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4, en: a) 0 V, b) 0.4V, c)0.6V y d)0.9V vs SCE.

En la figura 5 a un potencial de E=0 V vs SCE, las curvas tienden a una línea vertical lo cual indica un comportamiento mayormente capacitivo; de acuerdo con el voltamperograma de la MOR (Figura 3b) en esta zona no ocurre reacción electroquímica, ya que el valor de la densidad de corriente se mantiene constante, el comportamiento capacitivo de los espectros puede deberse a la adsorción de las moléculas de metanol sobre la superficie de Pt en los catalizadores. Cuando se incrementa el potencial hasta 0.4V, el proceso de oxidación de metanol comienza a llevarse a cabo como se observa en la Figura 3b, en donde la densidad de corriente inicia su aumento hasta el máximo del pico I. En la figura 5, a un potencial de 0.4 V vs SCE, el diámetro de los semicírculos depende del catalizador empleado, para los catalizadores Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C se obtienen los semicírculos de menor diámetro lo cual indica una menor resistencia a los procesos que se están llevando a cabo.

A un potencial de 0.6 V las curvas EIS presentan valores de Z_{Real} negativos (Figura 5), para Au@$Pt_{0.1}$/C, Au@$Pt_{0.2}$/C y Pt/C, en este potencial estos materiales casi logran el máximo de densidad de corriente (pico I, de la Figura 3b). De acuerdo con la literatura, el metanol se oxida en esta región de potencial formando CO_{ads} como principal especie intermediaria, el CO_{ads} sobre la superficie del Pt puede oxidarse cuando se combina con especies oxigenas como los OH_{ads} formados por la oxidación del agua (Markovíc et al., 2002), los procesos anteriores ocurren simultáneamente en esta región de potencial, y son los responsables del pico I en la figura 3b.

En el caso de Au@Pt_0/C no presenta valores de Z_{real} negativos, por lo que puede deberse a que en este catalizador es más difícil la oxidación de CO_{ads}, lo cual concuerda con el voltamperograma 3c, donde el pico de oxidación de CO_{ads} aparece en un potencial mayor.

En un potencial de 0.9 V el Pt superficial de los catalizadores se encuentra oxidado, lo cual se ve reflejado en el aumento de corriente del voltamperograma de la figura 3a.

En la figura 5 a un potencial de 0.9V, se presentan semicírculos distorsionados asociados a diferentes reacciones que ocurren de manera simultánea (la oxidación del metanol en los sitos libres dejados por la reacción de CO_{ads} y OH_{ads}, especies intermediarias que terminan de oxidarse y se van a la solución y a la oxidación del propio medio (Huang et al., 2009; I-Ming et al., 2002;).

En el potencial de 0.9 V (Figura 5) los catalizadores Au@$Pt_{0.1}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C presentan semicírculos de menor diámetro indicando que las reacciones electroquímicas ocurren con mayor facilidad.

Conclusiones

La actividad de las NPs Au@Pt_x/C (x=0, 0.1 y 0.2) se ve favorecida para la MOR con respecto a las NPs de Pt/C, atribuido a la presencia del núcleo de Au, lo que modifica las propiedades superficiales del Pt que se encuentra en la envolvente. La mejor respuesta para las NPs la tiene el catalizador Au@$Pt0_{.1}$/C, atribuido a la morfología decaedral de las NPs la cual se asocia con la presencia de planos (110).

Del estudio de los espectros de impedancia se encontró que la forma de las curvas de impedancia es función tanto del potencial aplicado como del catalizador, lo cual puede utilizarse como una herramienta para la diferenciación de los procesos electroquímicos de los catalizadores.

Del estudio se encontró que en potenciales bajos (0V) las curvas de impedancia adquiridas son similares entre sí independientemente del catalizador indicando en todos los casos un comportamiento capacitivo por la adsorción de las moléculas de metanol en la superficie de Pt, sin embargo a través de la impedancia fue posible diferenciar el comportamiento entre los catalizadores, en donde se encontró que en potenciales intermedio y altos el mejor desempeño lo tiene el Au@$Pt_{0.1}$/C, este resultado obtenido por EIS concuerda bien con los resultados obtenidos por voltamperometría.

Agradecimientos

Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), que es donde se llevaron a cabo los experimentos mostrados en este trabajo.

A la UAM-Azc y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por permitirme realizar mis estudios de de doctorado

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

Referencias

Bock C., MaacDougall B., Sum C.-L., (2012). Catalysis for Alternative Energy Generation. 1ª Ed. Springer New York, p.369-412.

Calderon J.C., Moliner R., Lazaro M.J. Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review (2016). *Catalyst*, 6, 130-150.

Chung D.Y., Lee K.-J., Sung Y.E. Methanol Electro-Oxidation on the Pt surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 9028-9035.

Feng R., Li M., Liu J. (2012). Synthesis of core-shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol. *Colloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 406, 6-12.

Huang T., Jiang R., Zhang D., Zhuang J., Cai W., Yu A. (2009). AC impedance investigation of plating potentials on the catalytic activities of Pt nanocatalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 101-108.

I-Ming H., Xin W., Yong-Jun L. (2002). Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode. *Journal of the Electrochemical Society, 149*, A615-A621.

Long N.V., Yang Y., Minh Thi C., Minh N. V., Cao Y., Nogami M. (2013). The development of mixure, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. *Nano Energy*, 2, 636-676.

Markovíc N.M., Ross Jr. P.N. (2002). Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, 45, 117-229.

Seland F., Tunold R., Harrington D. A. (2006). Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 51, 3827-3840.

Solorza O. (2007). Hidrogeno y Celdas de Combustible. Departamento de Química CINVESTAV, IPN. Recuperado en marzo del 2014, de http://www.relaq.mx/RLQ/h2.html.

Turkevich J. (1985). Colloidal Gold. Part I. Historical and Preparative Aspects, Morphology and Structure. *Gold Bulletin*, 18, 86-91.

Xia X.H., Iwasita T., Ge F., Vielstich W. (1996). Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal paladium. *Electrochimica Acta,* 5, 711-718.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Electro oxidación de metanol sobre catalizadores Au@Pt$_x$/C y Pt/C mediante potenciales de inversión

Roque de la O Noemi[1], Corona Avendaño Silvia[1], Refugio García María Elizabeth[1], Vázquez Huerta Gerardo[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, C.P. 02200, CDMX, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, C.P. 07738, CDMX, México.

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

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
17/octubre/2020

Palabras clave:
Platino,
oxidación de metanol,
potencial de inversión

Keywords:
Platinum,
methanol oxidation,
investment potential

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas (NPs) del tipo núcleo envolvente soportadas en carbón Vulcan (Au@Pt$_x$/C) con distintas relaciones de Pt en el envolvente (x=0.2, 0.5 y 1 relación atómica con respecto Au) para evaluar su actividad en la reacción de oxidación de metanol (*MOR*), teniendo como sistema de referencia NPs de Pt/C. Se encontró que el catalizador Au@Pt$_1$/C favorece la MOR, lo anterior se asocia a la presencia del núcleo de oro en la estructura lo cual debilita el enlace Pt-CO$_{ads}$ evitando la desactivación del catalizador. Adicionalmente, se estudió la influencia del potencial de inversión de -0.2 a 1.4 V vs SCE, con el propósito de evaluar el cociente de la densidad de corriente de los picos asociados a la MOR durante el barrido de ida y el de regreso (j_f/j_b), ya que en la literatura el cociente se asocia con la tolerancia del catalizador al CO, sin embargo se observó que el cociente j_f/j_b depende del límite de potencial anódico.

ABSTRACT

In this work, core-shell type nanoparticles (NP) supported on carbon Vulcan (Au@ Pt$_x$/C) were synthesized with different Au to Pt ratios (x=0.2, 0.5 and 1 atomic ratio with respect to Au) for the methanol oxidation reaction (MOR) evaluation, having as reference system Pt/C NPs. It was found that Au@Pt$_1$/C catalyst favors the MOR, this was associated to the presence of gold-core in the structure, which weakens Pt-CO$_{ads}$ bond, preventing catalyst from deactivation. In addition, the influence of inversion potential from -0.2 to 1.4 V vs SCE was studied, with the purpose of assessing the ratio of current density of the forward and backward peaks associated to the MOR (j_f/j_b), in the literature it is associated to the catalyst´s CO-tolerance, however it was observed that the ratio j_f/j_b depends on the limit of the anodic potential.

Introducción

El acelerado consumo de los combustibles fósiles, así como su impacto ambiental ha llevado a buscar nuevas formas de generación de energía, tal es el caso de las celdas de combustible que presentan eficiencias de hasta el 60% y además son amigables con el medio ambiente [González y Robledo, 2010].

En particular, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son una buena alternativa; sin embargo, presentan algunos inconvenientes que limitan su aplicación; la reacción de oxidación de metanol (MOR) en el ánodo tiene una cinética lenta. Con el fin de mejorar la velocidad de la MOR se han investigado diversos tipos de catalizadores, muchos de ellos base Pt, además de diversas aleaciones bimetálicas base Pt y Pd, catalizadores nanoestructurados del tipo núcleo-envolvente (combinaciones de: platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), oro (Au) y níquel (Ni) por mencionar algunos) [Okada, 2009; Tiwari 2013].

El Pt ha destacado como el catalizador más utilizado, no obstante, tiene un costo elevado además de ser susceptible al envenenamiento por CO intermediario que se genera durante la MOR [Beden et al., 1992], el envenenamiento y la regeneración de los sitios activos son el principal problema en el ánodo de las DMFC.

Se ha encontrado que la combinación oro (Au)- Pt favorece la oxidación del CO_{ads} lo cual puede deberse al efecto sinérgico entre el núcleo de oro y la envolvente de Pt [Feng et al., 2012], además sustituir con oro el núcleo de las nanopartículas (NPs) permite disminuir su costo. Así en este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Au/Pt del tipo núcleo envolvente ($Au@Pt_x$) variando la cantidad de Pt en la envolvente (donde x=0.2, 0.5 y 1 relación atómica con respecto al Au) las Nps de $Au@Pt_x$ se soportaron en carbón Vulcan XC-72R, y fueron caracterizadas a través de voltamperometría cíclica (VC). Adicionalmente, se estudió la influencia del potencial de inversión de -0.2 a 1.4 V vs SCE, con el propósito de evaluar el cociente de la densidad de corriente de los picos asociados a la MOR durante el barrido de ida y el de regreso (j_f/j_b), ya que en la literatura el cociente se asocia con la tolerancia del catalizador al $CO_{ads.}$ [Huang et al., 2012].

Metodología

Síntesis de NPs $Au@Pt_x$

Para las síntesis de las NPs $Au@Pt_x$ en diferentes relaciones atómicas se prepararon 100 ml de una solución 0.01 M de ácido tetracloroaúrico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) y 10 ml de una solución 25 mM de tetracloroplatinato de sodio ($Na_2PtCl_4 \cdot 6H2O$), como soluciones precursoras. El procedimiento para la relación 1:1 se describe a continuación: en un matraz Erlenmeyer se colocaron 2.5 ml de la solución de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ y se agregó agua desionizada hasta un volumen final de 200 ml, el matraz se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición (aproximadamente 93°C en la CDMX), una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 1.5 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico ($C_2H_5Na_3O_7$) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a rojo rubí, indicando la formación de las NPs de Au.

Para continuar el matraz se retiró de la parrilla colocándolo en un baño de agua para reducir su temperatura a 40°C. Alcanzada dicha temperatura, se agregó 1 ml de la solución de $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ con el fin de recubrir las nanopartículas de oro, formándose el catalizador nanoestructurado Au@Pt (mostrando un ligero cambio de color a carmín). Las cantidades añadidas para la prepación de cada catalizador se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores Sintetizados

"x" ml de solución "Pt" para la envolvente	**Relación atómica**	**Catalizador**
1	1Au/1Pt	$Au@Pt_1/C$
0.5	1Au/0.5Pt	$Au@Pt_{0.5}/C$
0.2	1Au/0.2Pt	$Au@Pt_{0.2}/C$

Síntesis de NPs Pt.

Para la síntesis de las NPs de Pt se agregó 1 ml de la solución de $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ y se diluyó en 200 ml de H_2O desionizada, la solución se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición, una vez alcanzada, se agregaron 1.5 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico ($C_2H_5Na_3O_7$) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a canela, indicando la formación de las NPs de Pt.

Una vez obtenidas las NPs en suspensión coloidal se tomaron 10 ml en un vial y se refrigeraron para llevar a cabo la caracterización por espectrofotometría UV-Vis y STEM. Se agregaron 40 mg de carbón Vulcan XC-72R (CV) a la suspensión coloidal, manteniéndola en agitación por 48 h. Finalmente fueron filtradas y se dejaron secar obteniendo así el polvo catalítico.

Caracterización electroquímica

Se llevó a cabo en una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo es un electrodo de carbón vítreo modificado con 10µl de una tinta catalítica (3mg del catalizador+ 250 µl de agua+ 25µl de Nafion®), como electrodo de referencia un electrodo de Calomel y como contraelectrodo una barra de grafito. Se utilizaron técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y el potencial de inversión. La técnica de adsorción–redisolución anódica de CO se utilizó para determinar el área electroactiva real de los catalizadores (los resultados no se muestran en este trabajo, solo se utiliza el área real obtenida).

Resultados y discusión

Resultados de STEM y UV-Vis

La figura 1 a-e muestra las micrografías correspondientes a las NPs a) Au, b) Pt, c) Au@Pt_1, d) Au@$Pt_{0.5}$ y e) Au@$Pt_{0.2}$ en todos los casos se obtienen tamaños de partículas uniforme, además de ser partículas cuasi-esféricas. La figura 1a muestra las NPs Au, las cuales tienen un diámetro promedio de 13 nm; para las NPs de Pt (Figura 1b) es 20 nm; mientras para las NPs de c)Au@Pt_1, d)Au@$Pt_{0.5}$ y e)Au@$Pt_{0.2}$ ronda entre los 15 y 20 nm.

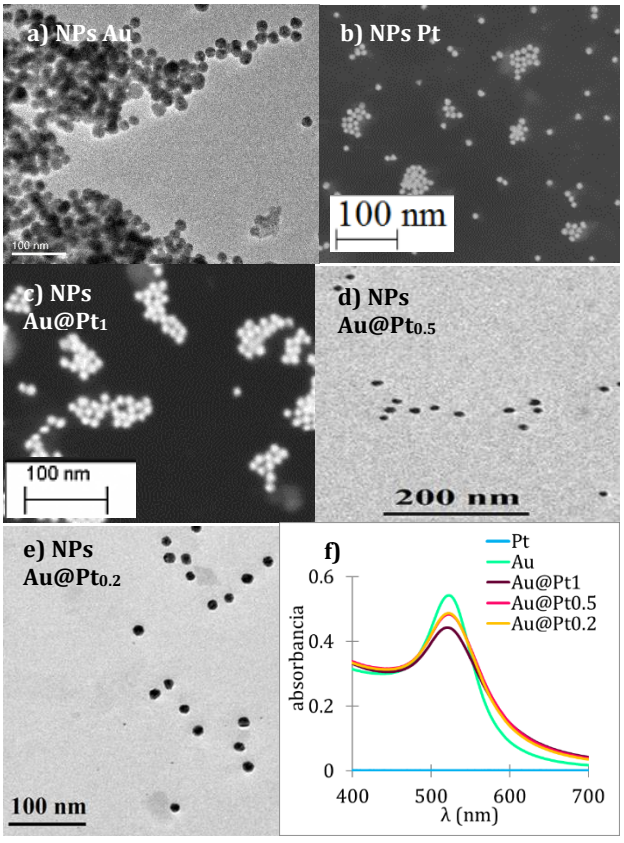


Figura 1. Imágenes de STEM de las NPs de a) Au, b) Pt, c) Au@Pt_1, d)Au@$Pt_{05.}$ y e)Au@$Pt_{0.2}$; f) espectros de absorbancia de las NPs.

La figura 1f) muestra el espectro de absorbancia para las NPs de Au coloidal, el cual presenta una banda de absorción del plasmón de oro en la región del visible, en aproximadamente 520 nm. Por su parte, los espectros correspondientes a las NPs Au@Pt_1, Au@$Pt_{0.5}$ y Au@$Pt_{0.2}$ muestran una disminución de la absorbancia conforme se incrementa la cantidad de Pt durante la síntesis, intuyendo que el Pt se encuentra recubriendo la superficie de Au impidiendo así el paso de la luz por lo cual la absorbancia en estas partículas disminuye ya que es claro que el Pt no absorbe en la región del visible como se ve en la figura 1f línea azul.

Resultados de la parte electroquímica

Voltamperometría Cíclica

De manera previa el electrodo de trabajo se sometió a un proceso de limpieza electroquímica, mediante VC a través de 100 ciclos en una solución 0.5 M H_2SO_4, a una velocidad de barrido de 0.20 V/s, en una ventana de potencial de -0.20 V a 1.0 V vs SCE, hasta lograr un voltamperograma sin cambios en la respuesta de corriente, los voltamperograma correspondientes a las NPs de Au/C, Pt/C, Au@Pt_1/C, Au@$Pt_{0.2}$/C y Au@$Pt_{0.5}$/C se muestran en la figura 2.

La respuesta en corriente de estos catalizadores representa los procesos de una superficie de Pt en un electrolito ácido (0.5 M H_2SO_4) los cuales son dependientes del potencial: i) adsorción de protones sobre los átomos de Pt en el intervalo de potencial de 0 a -0.2 V vs SCE, ii) desorción de protones entre -0.2 y 0 V, iii) oxidación de la superficie de Pt a potenciales mayores de 0.6 V y iv) el pico de reducción del óxido de platino entre 0.4 y 0.8 V vs SCE [Seland et al., 2006].

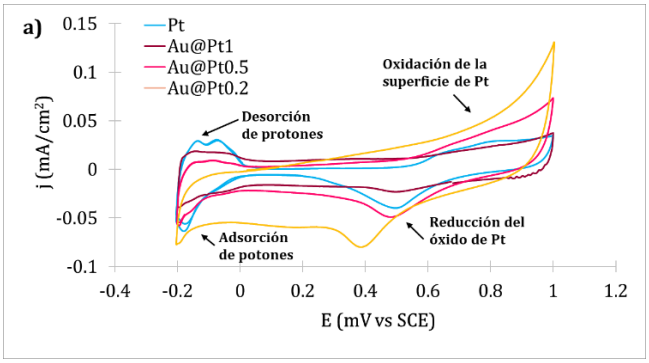


Figura 2. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Pt/C, (—) Au@Pt_1/C (—) Au@$Pt_{0.5}$/C, y (—) Au@$Pt_{0.2}$/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a)0.5 M H_2SO_4 y b)0.5M CH_3OH+ 0.5M H_2SO_4.

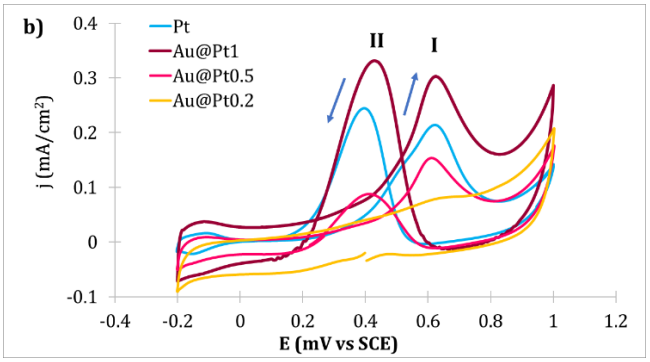


Figura 2b. Curvas I vs E de los catalizadores de (—) Pt/C, (—) Au@Pt_1/C (—)Au@$Pt_{0.5}$/C, y (—) Au@$Pt_{0.2}$/C, velocidad de barrido de 0.05V/s, en: a)0.5 M H_2SO_4 y b)0.5M CH_3OH+ 0.5M H_2SO_4.

La oxidación de metanol (MOR) se estudió a través de VC en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V vs SCE, en una disolución 0.5 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4, en la Figura 2b se presenta el comportamiento de los catalizadores de Pt/C, Au@Pt_1/C, Au@$Pt_{0.5}$/C y Au@$Pt_{0.2}$/C para cada uno de ellos podemos apreciar que se forman dos picos uno durante el barrido en dirección positiva y otro cuando se invierte la dirección del barrido de potencial; el primer pico aparece entre 0.3 y 0.9 V vs SCE (Figura 2b), al máximo de la densidad de corriente se le denomina pico I; una vez alcanzado el potencial de 1.0 V la dirección del barrido de potencial se invierte y durante el barrido se formó un segundo pico de oxidación (Figura 2b pico II), aproximadamente entre 0.6 y 0.2 V, en la literatura se ha informado que este pico se debe a la oxidación de más moléculas de metanol, las cuales reaccionan en la superficie regenerada de Pt metálico[Seland et al., 2006; Chung et al., 2016]. La reacción de oxidación de metanol se ve favorecida de la siguiente manera NPs Au@Pt_1/C > Pt/C > Au@$Pt_{0.5}$/C > Au@$Pt_{0.2}$/C, en base a las densidades de corriente del pico I y el pico II (Figura 2b), esto se asocia con la influencia que tiene el Au como núcleo de estos catalizadores, ya que se sabe que el Au no presenta propiedades catalíticas para la MOR, en el caso del catalizador Au@$Pt_{0.2}$/C la cantidad de Pt que se encuentra recubriendo al núcleo al ser mínima es influenciado por el Au lo que provocó que presente una baja actividad, por otro lado el catalizador de Au@Pt_1/C presenta la mejor relación atómica entre el Au y el Pt ya que sus valores de densidad de corriente son superiores a los de Pt/C.

Potenciales de inversión

Con el propósito de estudiar el comportamiento de la reacción de oxidación de metanol se utilizó el potencial de inversión en la región de potencial de -0.2 a 1.4 para el catalizador de Au@Pt_1/C el cual presento la mejor respuesta para la MOR por VC comparando su respuesta con la del catalizador de Pt/C observando el comportamiento del pico I y II. En la figura 3 se presenta la familia de voltamperogramas para las NPs Pt/C en línea continua y Au@Pt_1/C en línea punteada para el electrolito soporte. Se observó que ambos catalizadores presenta las cuatro zonas características de una superficie de Pt y conforme se incrementa el potencial en cada ciclo la corriente asociada a la oxidación de la superficie de Pt aumenta a su vez el pico de reducción del óxido de Pt se ve desplazado hacia potenciales más negativos esto debido a que al aumentar la ventana de potencial permitimos que el Pt superficial se oxide más lo que provoca que el pico de reducción necesite de un potencial más negativo. Se observó que para el catalizador de Au@Pt_1/C la densidad de corriente asociada con la oxidación de la superficie de Pt es mayor en este catalizador esto podría deberse a la presencia del núcleo de Au lo cual modifica el comportamiento electrocatalítico del Pt superficial.

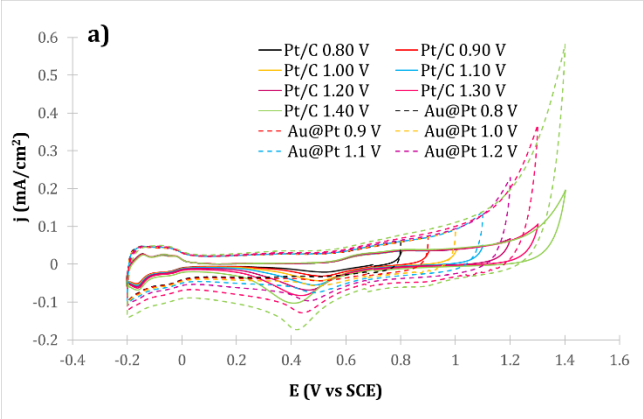


Figura 3. Familia de voltamperogramas de las NPs de Pt/C (línea continua) y Au@Pt_1/C (línea punteada) en una región de potencial de -0.2 hasta 1.4 vs SCE a una velocidad de barrido de 0.05V/s en 0.5 M H_2SO_4.

En la figura 4 se presentan la familia de voltamperogramas para las NPs de Pt/C y Au@Pt_1/C en una solución 0.5M CH_3OH+0.5M H_2SO_4, podemos observar que para ambos catalizador la densidad de corriente máxima del pico I no varía significativamente con el aumento de la ventana de potencial, sin embargo la densidad de corriente máxima del pico II si depende del límite de la ventana de potencial, además también se observa que el pico II en ambos casos se desplaza hacia potenciales más negativos conforme se aumenta la ventana de potencial.

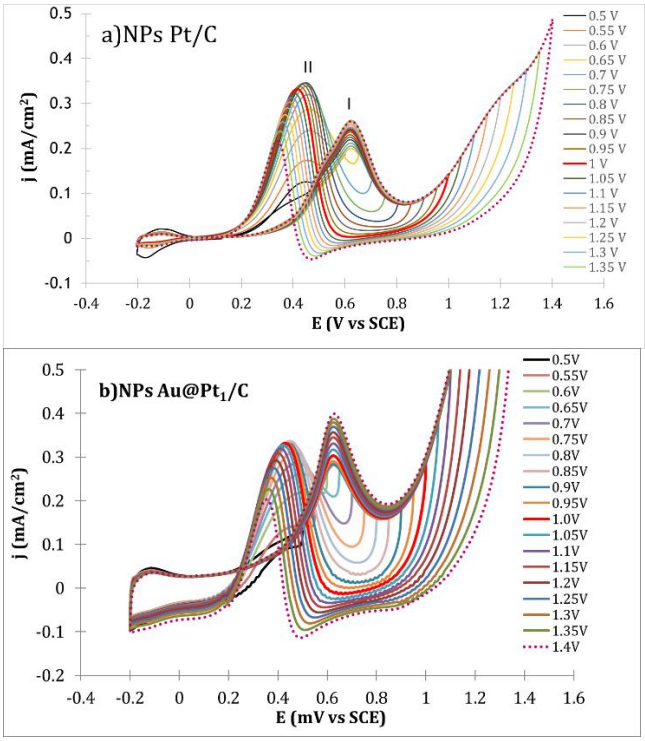


Figura 4. Familia de voltamperogramas de las NPs de a)Pt/C y b)Au@Pt$_1$/C en una región de potencial de -0.2 hasta 1.4 vs SCE a una velocidad de barrido de 0.05V/s en 0.5 M CH_3OH+ 0.5 M H_2SO_4.

En la figura 5 se presenta el comportamiento de la densidad de corriente de pico I y el pico II, se observó que la densidad de corriente del pico I en ambos catalizadores tiende a crecer al abrirse la ventana de potencial y depende del catalizador en este caso el catalizador Au@Pt$_1$/C presenta densidades de corriente de pico I mayores en cada ventana de potencial, esto podría asociarse a que en este catalizador se generan una mayor cantidad de especies oxigenadas (ya que la superficie se oxida con mayor facilidad Figura 3) cuando se alcanza un potencial capaz de oxidar al Pt, estas especies pueden combinarse con el CO_{ads} y liberar sitios Pt en donde pueda llevarse a cabo la oxidación de nuevas moléculas de metanol; por otro lado la densidad de corriente máxima del pico II es dependiente de la ventana de potencial mas no del catalizador ya que ambas curvas tienen el mismo comportamiento en la región de potencial, alcanzando un máximo entre 0.8 y 0.85 V (Figura 5); después de este potencial la densidad de corriente del pico II comienza a disminuir conforme se aumenta la ventana de potencial, lo cual se cree está asociado a que cuando se abre la ventana de potencial hacia potenciales positivos al invertir la dirección del barrido es necesario un potencial más negativo para regenerar la superficie del Pt, sin embargo si la reducción de Pt se lleva a cabo a un potencial más negativo este potencial no permite tan fácilmente la oxidación del metanol, ya que la oxidación de metanol para formar CO_{ads} es función del potencial.

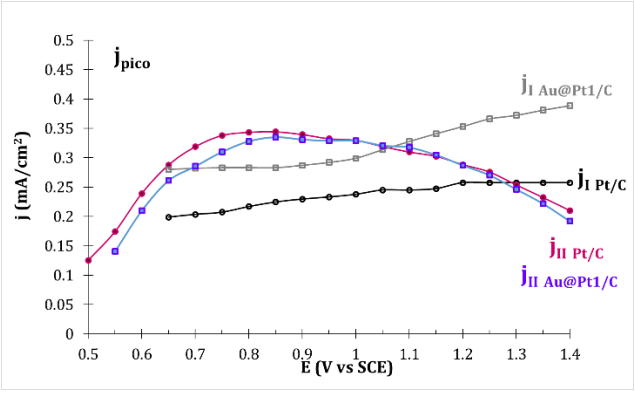


Figura 5. Comportamiento de la densidad de corriente del pico I y II para las NPs de Pt/C y Au@Pt/C en la región de potencial de 0.5 a 1.4 V en una solución 0.5 M CH_3OH+ 0.5 M H_2SO_4.

En la literatura se menciona un criterio para evaluar la tolerancia de los catalizadores al envenenamiento por CO_{ads}, este criterio consiste en el cociente entre la densidad de corriente del pico II (j_{II}) y la densidad de corriente del pico I (j_I) [Huang et al., 2009]. De acuerdo con la literatura valores bajos de la relación j_{II}/j_I indica una acumulación de especies carbonosas en la superficie de Pt, esta relación surge de la suposición de que el pico II (j_{II}) se forma a partir de la oxidación de las especies intermediarias que se quedaron adsorbidas durante el barrido de ida, con lo cual se dice que si la densidad de corriente de $j_{II}<j_I$, el metanol así como intermediarios que se generan durante el barrido de ida se oxidan completamente a CO_2, de lo contrario si $j_{II} > j_I$ se dice que hubo acumulación de especies adsorbidas durante el barrido de ida siendo catalogado como un mal catalizador. Sin embargo, a través del estudio realizado a partir del potencial de inversión se muestra que la respuesta de j_{II} depende del límite de la ventana de potencial y no puede ser utilizado como criterio para decir que un catalizador es tolerante al envenenamiento por CO.

Conclusiones

La caracterización física de las NPs de Pt y Au@Pt muestras que las NPs presenta una forma cuasi-esférica de tamaño uniforme, a traves de UV-Vis en las estructuras del tipo un núcleo envolvente el Au disminuye su absorbancia conforme se incrementa la cantidad de Pt, con esto se intuyee que el Pt se encuentra en la superficie donde es necesario.

Se encontro que el catalizador Au@Pt$_1$/C presenta la mejor respuesta para la reacción de oxidación de metanol, esto asociado al efecto sinergio entre el núcleo de oro y la envolvente de Pt, en una relación adecuada.

A traves del potencial de inversión se encontro que el criterio para evaluar la tolerancia al envenenamiento por CO_{ads} a traves del cociente de la densidad de corriente del pico I y II es erroneo, y este conciente es función del límite de potencial anódico utilizado.

Agradecimientos

Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), que es donde se llevaron a cabo los experimentos mostrados en este trabajo.

A la UAM-Azc y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por permitirme realizar mis estudios de de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

Referencias

Beden B., Léger J.M., Lamy C. (1992). Electrocatalytic Oxidation of Oxigenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes. Ed. Springer US, p. 97-264.

Chung D.Y., Lee K.-J., Sung Y.E. Methanol Electro-Oxidation on the Pt surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 9028-9035.

Feng R., Li M., Lui J. (2012). Synthesis of core-shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 406, 6-12.

González R. G., Robledo A. (2010). Descripción General de Celdas de Combustible. Ed. Rodríguez F.J.; Solorza O.; Hernández E., p.17-46.

Huang T., Jiang R., Zhang D., Zhuang J., Cai W., Yu A. (2009). AC impedance investigation of plating potentials on the catalytic activities of Pt nanocatalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Solid-State Electrochemistry, 14, 101.*

Okada T. (2009). Molecular Catalysts for Energy Conversion. Ed. Springer Berling Heidelberg, p.103-137.

Seland F., Tunold R., Harrington D. A. (2006). Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 51, 3827-3840.

Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. (2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cell. *Nano Energy,* 2, 553-578.

Ingeniería Química

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Degradación fotocatalítica del paracetamol utilizando diferentes fotocatalizadores de TiO_2 dopados con grafeno y plata

Gonzalez Rivera Luz Arelly*[1], Chino Cruz María Raquel[2], May Lozano Marcos[3], Iuga Cristina[4], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ing. de Procesos. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana. Lic. Ing. Química. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: al2183802648@azc.uam.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/noviembre/2020

Palabras clave:
Fotocatálisis, paracetamol, degradación

Keywords:
Photocatalysis, paracetamol, degradation

RESUMEN

La degradación fotocatalítica del paracetamol se investigó utilizando catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel. Los óxidos de titanio se sintetizaron mediante el dopado con plata y grafeno al 1%, todos los catalizadores fueron sintetizados mediante la técnica sol-gel. Sus estructuras cristalográficas se determinaron mediante difracción rayos X y Raman espectroscopía, obteniendo fase anatasa y se determinó la estructura del grafeno. Se realizaron pruebas en un reactor por lote donde se evaluó el efecto en la eficiencia de degradación de los diferentes catalizadores sintetizados. La mejor actividad fotocatalítica se encontró con el catalizador TiO_2-Ag (1%), usando luz UV, con el cual se alcanzó a remover hasta un 82% del paracetamol con 2 h de tratamiento. Se realizaron cálculos de estructura electrónica para los diferentes confórmeros de la molécula de paracetamol a diferente pH, para entender su interacción con los catalizadores utilizados y subsecuente reacción con radicales hidroxilos en solución.

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of paracetamol was investigated using catalysts synthesized by the sol-gel method. Titanium oxides were synthesized by doping with silver and 1% graphene, all catalysts were synthesized by the sol-gel technique. Its crystallographic structures were determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, obtaining anatase phase and graphene structure was determined. Tests were carried out on a reactor per batch where the effect on the degradation efficiency of the different synthesized catalysts was evaluated. The best photocatalytic activity was found with the catalyst Tio_2-Ag (1%), using UV light (254 nm/13 W of power), with which it was possible to remove up to 82% of the paracetamol with 2 h of treatment. Electronic structure calculations were performed for the different conformers of the paracetamol molecule at different pH, in order to understand their interaction with the catalysts and the subsequent reaction with hydroxyl radicals in solution.

Introducción

El consumo creciente de productos farmacéuticos sean estos anti-inflamatorios <ibuprofeno>, analgésicos <paracetamol>, antibióticos <tetraciclina> o anti-epilépticos <carbamazepina>, ha provocado que se encuentran presentes en aguas residuales, aguas superficiales y en aguas destinadas al consumo humano, generando problemas de salud y riesgos ambientales que afectan la vida acuática. Estas sustancias, aunque no se encuentran en altas concentraciones, pueden resultar peligrosas, puesto que se van acumulando continuamente en el medio receptor (Klamerth et al., 2010).

Por esta razón, los residuos farmacéuticos se están convirtiendo en un tipo de sustancias llamados contaminantes emergentes, que actualmente no se eliminan de manera correcta y pueden ser liberados al medio sin un tratamiento que mitigue sus efectos contaminantes hacia el ambiente y en muchos casos solo llegan a ser tratados con un proceso biológico que no los remueve debido a que no son biodegradables (Murray, K. E., Thomas, S. M., y Bodour, A. A. 2010.

Un ejemplo podría ser el paracetamol, que, al estar en contacto en el cloro, durante el proceso de desinfección de aguas residuales puede originar subproductos clorados y otros dos subproductos de oxidación asociados que generan ciertos efectos tóxicos en la salud humana (Richardson, S. D., y Ternes, T. A. 2017).

Al analizar el uso de uno de los fármacos como el paracetamol encontramos que su aplicación es antipirética y anti-inflamatoria, no tiene efectos secundarios si se lo utiliza en dosis controladas. Sin embargo, un abuso continuo de la dosis causa daños a nivel renal y del hígado. Este es el principal motivo por el cual el agua a reutilizar debe estar libre de estos contaminantes silenciosos, persistentes y no biodegradables.

Muchas plantas de tratamiento solo se basan en un proceso biológico para depurar el agua, sin embargo, los compuestos no biodegradables son inmunes a este tipo de tratamiento.

Al pasar de los años se han realizado un sin número de estudios para superar estos inconvenientes de tratamientos convencionales, realizando técnicas de oxidación química, como complemento a los tratamientos biológicos tradicionales.

Estas técnicas destacan a los llamados PAO (procesos de oxidación avanzada) que han demostrado ser efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos solubles, no solo transforman químicamente los contaminantes, sino que presentan un alto grado de mineralización de algunos compuestos, su capacidad oxidativa a bajas concentraciones de materia orgánica, las rápidas velocidades de reacción y la oxidación no selectiva de contaminantes (S. Vilhunen, 2010).

La mayoría de los PAOS pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus (Domenech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (S.F.)).

Eric Villaroel y col., (2013), con el título Degradación ultrasónica de paracetamol en agua: efecto de parámetros sonoquímicos en medio acuoso; evaluaron la potencia ultrasónica (20-60 W), utilizando una concentración inicial de reactivo (33-1323 micromol/L) y un pH entre (3-12).

También se evaluó la influencia de los compuestos orgánicos en medio acuoso, a concentraciones 10 veces más altas que el paracetamol. Indicando al final del artículo que a altas potencias ultrasónicas y valores de pH ácido-bajos y neutros favorecen la eficiencia del tratamiento.

El efecto de la concentración inicial del sustrato mostró que el modelo cinético de tipo Langmuir se ajustaba bien a la degradación sonoquímica de paracetamol. Los resultados indicaron que solo los compuestos orgánicos que tienen un valor más alto de la constante de la ley de Henry que el sustrato disminuyen la eficiencia del tratamiento.

Por otro lado, la degradación de paracetamol en agua mineral natural demostró ser fuertemente dependiente de la concentración inicial de sustrato. Se observó un efecto positivo a bajas concentraciones de paracetamol (1.65 micromol/L), que se atribuyó a la presencia de iones de bicarbonato en solución. Sin embargo, a concentraciones relativamente altas se notó un efecto perjudicial de los componentes del medio acuoso. Finalmente, los resultados indicaron que la acción ultrasónica es capaz de transformar paracetamol en compuestos orgánicos alifáticos que podrían eliminarse posteriormente en un sistema biológico (Villaroel et al., 2014).

Madhavan Jagannat y col. (2012), con el tema Degradación sonofotocatalítica del paracetamol usando TiO_2 y Fe^{3+}; estudiaron la degradación del paracetamol mediante sonólisis, fotocatálisis y sonofotocatálisis en la presencia de fotocatalizadores homogéneos (Fe^{3+}) y heterogéneos (TiO_2) utilizando ultrasonidos de 213 kHz

(US). Las tasas de degradación obtenidas para sonólisis, fotocatálisis y sonofotocatálisis usando TiO_2 (1 g/L) fueron aproximadamente 8.3, 30.2 y 40.2x10^{-7} M min^{-1}, respectivamente.

En el caso de reacciones que involucran Fe^{3+}, las tasas de degradación obtenidas fueron 26.1, 18.6 y 46.7x10^{-7} M min^{-1} para US + Fe^{3+}, UV + Fe^{3+} y US + UV + Fe^{3+}, respectivamente.

Los resultados anteriores indican que la combinación de sonólisis con fotocatálisis (TiO_2 o Fe^{3+}) resulta en un efecto aditivo al combinar los dos procesos, con un valor de índice de sinergia de 1.0. No hubo efecto sinérgico en la eliminación de carbono orgánico total (TOC) en la sonofotocatálisis con TiO_2, mientras que el proceso de mineralización fue sinérgico cuando se realizó la sonofotólisis en presencia de Fe^{3+}. En otros estudios con electrospray, el análisis de espectrometría de masas reveló la formación de un derivado hidroxilado de paracetamol durante la sonólisis (Madhavan Jagannathan y Col. (2013).

Germán Cruz-González y col., (2015) con el nombre, Mejora de la degradación del paracetamol por proceso de Sono-Fenton, estudiaron la intensificación de la degradación de paracetamol en solución acuosa por ultrasonido/H_2O_2 y ultrasonido/procesos de Fenton. El resultado reportado mostró que la degradación del paracetamol se vio fuertemente afectada por la potencia y frecuencia ultrasónicas, el pH y las concentraciones iniciales de Fe^{2+}/H_2O_2.

La degradación del paracetamol aumenta con el aumento de la potencia ultrasónica. La degradación total de farmacéutico se obtiene a los 60 minutos para todas las concentraciones estudiadas de peróxido de hidrógeno y sal de ferrum. Las condiciones óptimas del proceso sono-fenton garantizan una mineralización superior al 60%: 4,7 mmol L^{-1} de Fe^{2+} y 14.4 mmol L^{-1} H_2O_2 (Cruz-González et al. 2015).

En este trabajo, la fotocatálisis se aplica para degradar paracetamol usando TiO_2 como catalizador base dopado con grafeno y plata. Se analizará la actividad de los diferentes fotocatalizadores calcinados a diferentes condiciones y a su vez la manera en cómo se activan con dos diferentes tipos de luz (ultravioleta y visible).

Metodología

Síntesis y caracterización de los catalizadores

Una parte fundamental del estudio es la evaluación de la actividad del Tio_2 dopado con grafeno y plata a diferentes condiciones.

TiO_2 fue sintetizado mediante la técnica sol-gel en un matraz de 3 bocas; butanol (Aldrich) fue mezclado con isopropóxido de titanio (Aldrich) a temperatura ambiente, el agua fue agregada gota a gota en la solución. La proporción molar de agua/alcóxido fue igual a 16 y fue mantenida en agitación durante 2 horas (Ferrer, Thurman y Ternes, 2003). Las muestras se secaron a 120°C en horno durante 2 días.

La cantidad total de TiO_2 fue separado en 3 partes, una parte se calcinó directo en una mufla a 450°C durante 3 horas. La síntesis de los demás fotocatalizadores TiO_2/Ag, TiO_2/Grafeno/Ag y TiO_2/Grafeno (1% de Ag y Grafeno) utilizado se realizó mediante el método de impregnación (May-Lozano et al., 2015).

Impregnación de plata

Los 0.139 g de nanopartículas de $AgNO_3$ (Aldrich) se disolvieron en 15 mL de agua en un vaso de precipitado de 250 ml, se introdujeron a un ultrasonido de 40 KHz a 50 W, durante 30 min. Posteriormente se agregó la cantidad de TiO_2 (9 g) y se mezclaron con un agitador lentamente, se colocaron en una parrilla magnética para lograr un mezclado homogéneo durante 24 horas. Una vez logrando la homogeneización la muestra se secó en una mufla a 100°C por 24 h y calcinada a 450°C en aire por 2 horas.

Impregnación de grafeno

Se sigue el mismo procedimiento utilizado con la plata, la cantidad de grafeno impregnada fue de 0.3 g. Sin embargo, es importante mencionar que, una vez llegado al secado, la muestra se dividió en 4 partes. Dos partes se calcinaron a dos condiciones diferentes; una a 450°C utilizando el gas inerte nitrógeno y la segunda a 220°C y aire. Las otras dos partes se juntaron y se les impregnó plata.

Impregnación de grafeno-Ag

Al catalizador impregnado con grafeno se le procede a impregnar plata utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Nuevamente es importante resaltar la parte de la calcinación. La muestra seca se dividió en dos partes para su calcinación; las condiciones de la primera fueron: gas inerte (nitrógeno) a 450°C y la segunda a 220°C y aire.

Preparación y determinación de la concentración del paracetamol

Para realizar todo el estudio se utilizó una concentración de 10 mg/L de paracetamol, empleando agua destilada como medio acuoso. Se realizó la curva de calibración utilizando concentraciones de 2,4, 6, 8 y 10 mg/L, utilizando un HPLC, esto con la finalidad de medir la

concentración del paracetamol en función del tiempo con soluciones madre. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Evaluación del efecto de luz

El tratamiento fotocatalítico se llevó a cabo en un reactor por lote agitado con un volumen de operación de 100 mL, a 20°C, con una concentración inicial de 10(mg) (L 1) de paracetamol y 0.05 de fotocatalizador. Con un tiempo de reacción de 2 h, realizando un muestreo cada 20 min. La degradación del paracetamol fue monitoreada mediante un HPLC Spectra System con el método de 60/40 (v/v) agua-acetonitrilo con una longitud de onda de 240 nm. Las condiciones de operación descritas se mantuvieron para los 6 catalizadores, cambiando el tipo de luz utilizada para cada uno. Se utilizaron dos lámparas (luz ultravioleta y luz visible) esto con la finalidad de evaluar el efecto de las diferentes longitudes de onda en nuestros fotocatalizadores.

Estudios toxicológicos

Se utilizó la técnica de respirometría para evaluar la toxicidad de los subproductos, que podrían formarse durante el proceso ecofotocatalítico (BM-EvoRespirometer). Para esta prueba se utilizó lodo activado de un biorreactor aireado de una planta de tratamiento de aguas residuales real. Se utilizó un recipiente biorreactor (1 L de capacidad) para evaluar la tasa de respiración dinámica real (Rs) y el consumo de oxígeno (C.O). Se realizaron tres ensayos diferentes: 1) solo acetato de sodio como sustrato soluble fácilmente biodegradable, 2) el sustrato biodegradable con la solución acuosa de paracetamol antes de la degradación y 3) el sustrato biodegradable con la solución de paracetamol después de la degradación.

Resultados y discusión

Difracción rayos X

Las pruebas de difracción de rayos X nos muestran que los materiales sintetizados son materiales cristalinos. Esto se confirma con los picos bien definidos y con una intensidad media. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños. Los principales picos se observan alrededor de los 25˚, 38˚, 48˚, 54˚, 55˚, 63˚ 68˚ y 75˚ los cuales representan la formación de anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. Los difractogramas de los materiales dopados son muy similares, no se observan los picos característicos de los dopantes, se infiere a que la cantidad de material es pequeña y esto no afecta la cristalinidad de la titania.

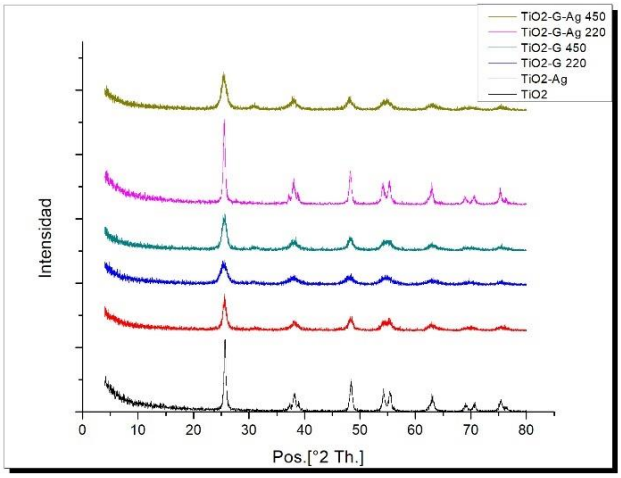


Figura 1. Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.

Espectroscopía Raman

Con la finalidad de investigar la influencia del óxido de grafeno, así como de la plata en la dispersión Raman de las partículas del TiO_2, se realizaron los espectros correspondientes a temperatura ambiente.

En la figura 2 se observan los espectros de todas las muestras sintetizadas de la muestra TiO_2 pura y de los materiales dopados con plata y óxido de grafeno. Se observan varias bandas características a 146 cm^{-1}, 397 cm^{-1},516 cm^{-1} y 637 cm^{-1}, que corresponden a la fase anatasa del TiO_2 (May et al. 2017). No se observan picos que podrían corresponder a la formación de una fase distinta como la brookita o rutilo (May et al. 2017). Se analiza que al variar las condiciones de calcinación: temperatura de 220 °C utilizando aire y 450°C con inerte (nitrógeno), los modos vibracionales Raman, disminuyen para el caso del uso de inerte y mayor temperatura. Este hecho indica que existe interacción entre el TiO_2 y el óxido de grafeno.

Además de los picos característicos de la fase anatasa se observan en 3 fotocatalizadores, dos picos típicos de Raman de la banda D centrada a 1346 cm^{-1} y el pico G a 1587 cm^{-1}, estos indican la presencia del óxido de grafeno (Faraldos y Goberna, 2011). Lo anterior, sugiere que la estructura del óxido de grafeno se mantiene. La banda G es característica de las estructuras de carbono con hibridación sp^2 y la banda D, alrededor de los 1346 cm^{-1}, está asociada a la presencia de defectos en la estructura hexagonal de las capas grafíticas. Es importante señalar que el fotocatalizador impregnado con grafeno y plata, calcinado a 220°C con aire, no muestra estas bandas por lo que se infiere que no hay presencia de material dopado. También es notable el adelgazamiento de la banda D con el fotocatalizador TiO_2 dopado con óxido de

grafeno a 450°C utilizando nitrógeno; se deduce que existe menor presencia de grupos funcionales.

Los picos característicos de la plata no se observan en los espectros de las muestras.

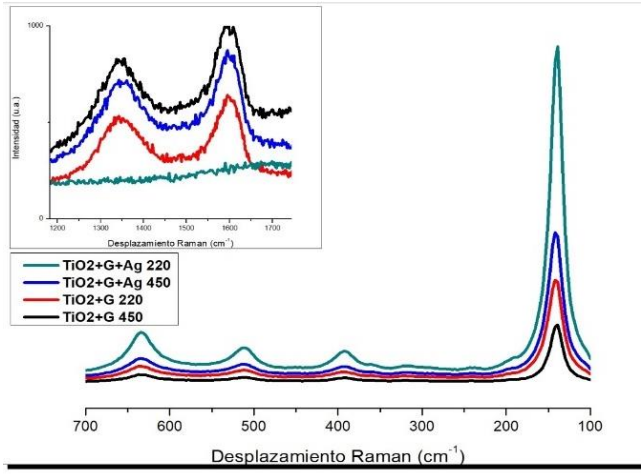


Figura 2. Espectroscopía Raman de los fotocatalizadores.

Espectroscopía Infrarroja

La figura 3 muestra la espectroscopía de todos los fotocatalizadores. La absorción de los picos en los rangos de 3344 hasta 3550 cm^{-1} corresponde a los grupos OH y las bandas cerca de 1627 cm^{-1} revela la absorción de agua. Se observan que los picos de los catalizadores calcinados con aire a 220°C muestran mayor intensidad lo que confirma el hecho de que poseen mayor imperfección en su estructura y se prevé un poco funcionalidad en la degradación del paracetamol.

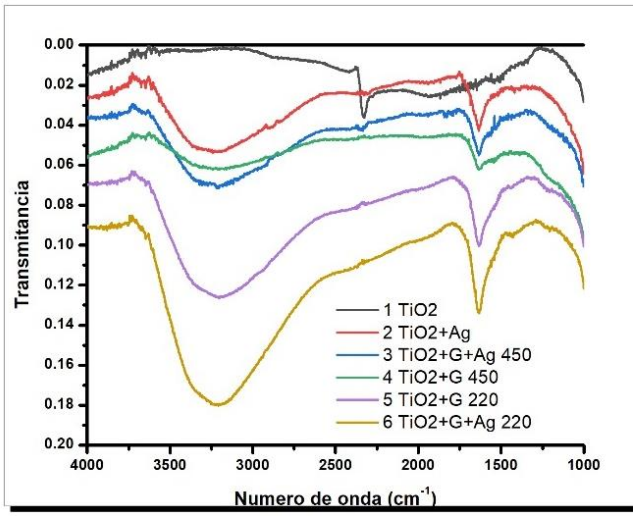


Figura 3. Espectroscopía Infrarroja de los fotocatalizadores.

Microscopía Electrónica de Barrido

En las siguientes imágenes se observa la diferencia entre las láminas de óxido de grafeno cuando se calcina a diferentes temperaturas. En las figuras B y D, se observa una lámina más delgada y fina, esto es debido a la cantidad de agua que hay, contrario a lo que sucede en las figuras A y B, donde se observan láminas más desestabilizadas. Esto nos lleva a la conclusión de la reducción del óxido de grafeno, así como la eliminación de grupos funcionales -OH así como agua, lo que se sustenta con la espectrofotometría infrarroja.

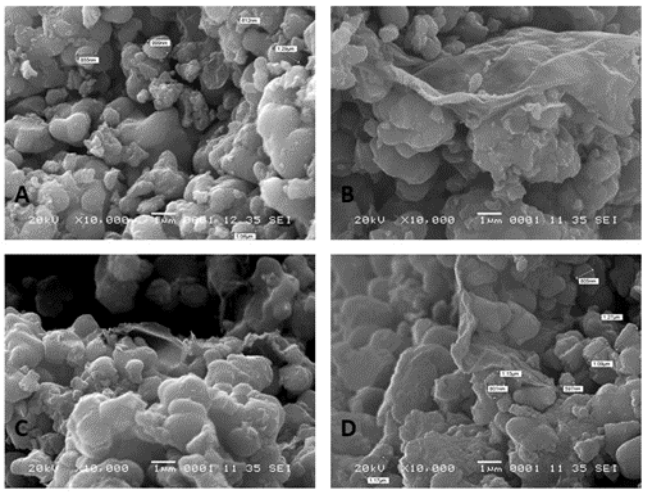


Figura 4. Catalizadores dopados a diferentes condiciones (A) Ti02/G a 450°C y N_2, (B) Ti02/G a 220°C y aire, (C) TiO2/G/Ag a 450°C y N_2, (D) TiO_2/G/Ag a 220°C y aire.

Evaluación de la degradación fotocatalítica

Se presentan los resultados graficados de la degradación fotocatalítica utilizando las lámparas de luz ultravioleta de 13 W cada una. En la ilustración 15 se aprecia que, en un tiempo de degradación de dos horas, la mejor actividad catalítica se obtuvo con el catalizador TiO_2 dopado con grafeno al 1% y calcinado con inerte a 450°C llegando a una concentración final de 1.44 ppm. A su vez también se observan excelentes resultados con los catalizadores TiO_2 con Ag (1.77 ppm) y TiO_2-Grafeno/Ag calcinado con inerte a 450°C (189 ppm). Esto nos indica que es posible mediante este tipo de dopados, obtener fotocatalizadores con buenas propiedades para utilizarse en aplicaciones de degradación de paracetamol con luz ultravioleta.

En la figura 3 se muestran los mismos resultados con la diferencia que aprecian en porcentaje de degradación; se obtuvieron 85, 82 y 81% respectivamente.

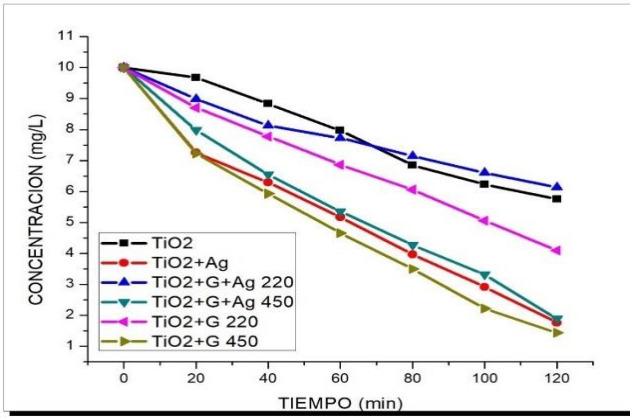


Figura 5. Actividad fotocatalítica con luz UV.

Conclusiones

Se observa una mayor degradación fotocatalítica con los catalizadores calcinados a 450°C e inerte, que aquellos calcinados con aire, esto se debe principalmente a la reducción del óxido de grafeno con el tratamiento térmico que se le da en la calcinación. Lo anterior se fundamenta con la caracterización ya que los catalizadores calcinados con aire presentan mayore defectos en su estructura así como grupos hidroxilos y oxígenos adheridos a la partícula lo cual hace menos eficiente su función al momento de realizar la reacción.

Referencias

Autochem Aplicaciones. Espectroscopía Raman. Recuperado De: Https://Www.Mt.Com/Mx/Es/Home/Applications/L1_Autochem_Applications/Raman-Spectroscopy.Html#Overviewaf

Ayala B.C., De Regil H.R. (2004). Secuenciación De Proteínas Por Espectrometría De Masas. Cuernavaca, Morelos, 5-16.

Balandin A.A, (2011).Thermal Properties Of Graphene And Nanostructured Carbon Materials. *Nature Materials,* 10, 569–581

Bernard B. Brodie J.A. (1948). The Estimation ff Acetanilide And Its Metabolic Products, Aniline, N-Acetyl P-Aminophenol And P-Aminophenol (Free And Total Conjugated) In Biological Fluids And Tissues. *Journal Of Pharmacology And Experimental Therapeutics* September, 94 (1) 22-28.

Honsberg C., Stuart B. Banda Prohibida. Recuperado De: Https://Www.Pveducation.Org/Es/Fotovoltaica/Dispositivos-Semiconductores/Banda-Prohibida

Domenech X., Jardim W. F., Litter, M. I. (S.F.). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.

Calderón A., Meraz M., Tomasini A (2019). Pharmaeuticals Present In Urban and Hospital Wastewaters In Mexico City. *Journal Of Water Chemistry And Technology*, 41, 2, 105–112.

Cruz-González G, González-L K., Milián-R. Y., Quesada-P. I, Colín-L. J.A., Ramírez-M. J., Jáuregui-H U. (2015). Enhancement Of Paracetamol Degradation By Sono-Fenton Process. International *Journal Of Chemical, Material And Environmental Research* 2 (4) 37-45.

Federación Empresarial de Farmacéuticos Españoles. Observatorio del medicamento. (2019). Recuperado de: https://elpais.com/sociedad/2019/03/13/actualidad/1552496054_900636.html

Ferrer A., Thurman Y., Ternes, (2003). (S. F.). *Advanced Oxidation Process*.

Frank V. Schiødt, M.D., Fedja A. Rochling, M.D., Donna L. Casey, B.S., and William M. Lee, M.D. (1997). Acetaminophen Toxicity in an Urban County Hospital, *N Engl J Med*, 337, 1112-1118.

González H.J., Pérez R.J.F.; Ruiz F., Martínez J.R. (2000). Vidrios SiO_2 Nanocompuestos Preparados Por Sol-Gel: *Superficies y Vacío*. 11, diciembre, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Distrito Federal, México, 1-16.

Medina-Ramírez. I., Jingbo L.L., Hernández-R.A., Romo-B.C., Pedroza-H.G., Jaúregui-R.J., Gracia-P.M.A. (2014). Synthesis, Characterization, Photocatalytic Evaluation, And Toxicity Studies Of TiO_2–Fe^{3+} *Nanocatalyst. J Mater Sci* 49 : 5309–5323.

Medina H.P.,, Mejía M.T.S. De La Plata M. Servicio Geológico Mexicano. Recuperado De: Https://Www.Sgm.Gob.Mx/Web/Museovirtual/Pdfs/Monografia%20plata.Pdf

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M. I., Agüera A., F.A.R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at µgL−1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research, 44(2), 545–554.*

Klaus Kummerer, (2001). Drugs In The Environment : Emission Of Drugs, Diagnostics, Aids And Desinfectants Into Wastewaster By Hospitals In Relation To Other Sources. *Chemosphere,* 45 957-969.

Madhavan Jagannathan y Col., (2013). Degradación Sonofotocatalítica Del Paracetamol Usando TiO_2 Y Fe^{3+}. Separation and Purification Technology 103 114–118.

May-Lozano M., Mendoza-E.V., Rojas-G.E., López-M.R., Rivadeneyra-R.G., Martinez-D.S.A. (2017). Sonophotocatalytic Degradation of Orange Ii Dye Using Low Cost Photocatalyst. *Journal of Cleaner Production 148*, 836-844.

Faraldos M. Goberna C. (2011). (Eds.). Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales. 2ª Ed. Rev. Y Aum. Consejo Superior De Investigaciones Científicas Madrid.

Ipohorski M., Bozzano PB., (2013). Microscopía Electrónica De Barrido En La Caracterización De Materiales. Ciencia E Investigación - Tomo 63 Nº 3.

Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environmental Pollution, 158(12), 3462–3471.*

Naddeo V., Landi M., Scannapieco D., Belgiorno V. (2013). Sonochemical Degradation Of Twenty-Three Emerging Contaminants In Urban Wastewater. Desalination And Water Treatment, 51(34-36), 6601–6608.

Ordóñez-Santos L.E., Martínez-G.J., Arias-J.M.E. (2017). Effect Of Ultrasound Treatment On Visual Color, Vitamin C, Total Phenols, And Carotenoids Content In Cape Gooseberry Juice. *Food Chemistry, 233*, 96–100. Doi: 10.1016/ *J. Foodchem*, 04, 114.

Richardson S.D., Ternes T.A. (2017). Water Analysis Emerging Contaminants and Current Issues*, Analytical Chemistry, 90(1), 398–428.*

S. Vilhunen M.S. (2010). Recent Developments In Photochemical And Chemical Aops In Water Treatment: A Mini-Review; *Environmental Science Biotechnology*.

Thomas A., Ternes And Adriano Joss, (2006). Human Pharmaceuticals, Hormones And Fragrances-The Challenge Of Micropollutants In Urban Water Management. Iwa Publishing.

Villar D., Buck Wb, Gonzalez Jm, (1998). Ibuprofen, Aspirin And Acetaminophen Toxicosis And Treatment In Dogs And Cats. *Veterinary And Human Toxicology,* 01 Jun 40, (3), 156-162.

Villaroel E., Silva-A.J., Petrier C., Taborda G., Torres-P.R. A. (2014). Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrasonics Sonochemistry, 21(5), 1763–1769.*

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Obtención de celulosa a base de plantas que crecen alrededor de las aguas de canal

Velasco Rosas Lidia Selene, Estrada Flores Miriam, Reza San Germán Carmen Magdalena

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química Industrial, Laboratorio de Fundamentos de Nanotecnología, Z-5, 2do. Piso Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: mestradaf0400@ipn.mx

Recibido:
13/marzo/2020

Aceptado:
24/ octubre/2020

Palabras clave:
Celulosa,
solvotermal,
plantas

Keywords:
Cellulose,
solvothermal vessel,
plants

RESUMEN

Se obtuvo celulosa para cartoncillo o papel de escritura a partir de plantas que crecen alrededor de los canales de aguas residuales. Con esto se dará mejor uso a las plantas que crecen sobre estas zonas, y consecuentemente mejorar los senderos donde se encuentran ya que no suelen aprovecharse de una manera correcta, para obtener un producto de calidad y competitivo para su futura comercialización. En esta investigación se trabajó con 4 diferentes tipo de plantas encontradas en la zona, las cuales fueron: Schinus molle, Ricinus communis, Hypochaeris radicata, Atriplex canescens y mezcla de plantas. El calentamiento se realizó a 150°C, en una bomba solvotermal, obteniendo así resultados similares a los de la industria, para verificar se comparó el rendimiento obtenido en cada planta, con la finalidad de determinar cuál posee las propiedades más adecuadas para la elaboración de cartoncillo y del papel de escritura.

ABSTRACT

Cellulose for cardboard and writing paperit was obtained from plants that born in sewage, the plants of this place can have a better use and consequently become it in a safer place. It getting a quality and competitive product. In this project were used 4 differentplants found in this zone that was: Schinus molle, Ricinus communis, Hypochaeris radicata, Atriplex canescens and mix of plants.The temperature was 150°C in a solvothermal vessel, found similar results comparative with industries, each one plant were compared for determinate which one have the better properties to make cardboard or writing paper.

Introducción

La industria papelera en México ha ido aumentando en los últimos años, esta producción tiene como base principal la obtención de la celulosa. La celulosa es el polímero natural que se encuentra en mayor proporción en la Tierra es un polímero natural que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, diferentes tipos de algas, tunicados e incluso de bacterias (Eartrakulpaiboon y Tonanon, 2015). Generalmente se obtiene de la madera utilizando la pulpa de los árboles, el cual pasa por un tratamiento mecánico o químico, de acuerdo con las propiedades que se le desea dar lo cual por su consumo constante va fomentando una mayor deforestación de bosques por su alta demanda.

El censo más reciente de crecimiento fue en el 2016, en el que la demanda de papel se reportó en mil millones de toneladas métricas de papel aproximadamente, el cual tuvo un aumento de 3.4% con respecto al 2017 (Cruz, 2014). Siendo esta una actividad de alta demanda, puesto que el uso de papel y el catoncillo es todos los días en diferentes ámbitos como son: escolar, laboral, para la comercialización de productos, empaques, etc.

Por lo que en este trabajo se pretende obtener celulosa a partir de plantas que crecen alrededor de los canales de aguas residuales y así poder compararlas con la celulosa comercial, para llevar a cabo su comercialización, obteniendo un producto que cumpla con las especificaciones necesarias tomando en consideración sus propiedades específicas como son: su resistencia, su densidad, opacidad, blancura, espesor, etc. Como se indica en las diferentes normas mexicanas, buscando además que tengan un costo y calidad competitivos dentro del mercado.

De igual manera se considera abordar al mismo tiempo la problemática, de brindar más seguridad a estas zonas donde suelen encontrarse este tipo de plantas seleccionadas que nacen alrededor de los ríos de aguas residuales, al igual de fomentando la poda continua y el reciclaje; ya que también podrá generar un sendero limpio, y así permitir más visibilidad del camino.

Metodología

Métodos de obtención de la celulosa

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de los árboles, algas y otras plantas, ya que es una fibra natural la cual está constituida por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos.

La celulosa es un polímero de carbohidrato generado a partir de moléculas de β-glucosa a través de enlaces β-1,4-glucosídico debido a los tres grupos hidroxilo en cada unidad de glucosa, es posible formar enlaces hidroxilo que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua (Castro, 2016).

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, el tamaño de esta lineal depende mucho de las plantas, árboles o algas que se desean utilizar, de esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales (Fernández, 2020).

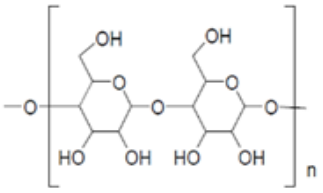


Figura 1. Estructura de la celulosa, (Ascensión Sanz Tejedor, Química orgánica industrial).

La obtención de la celulosa se basa principalmente en dos importantes métodos, lo cuales son utilizados constantemente en la industrial, estos han tenido pequeñas modificaciones de acuerdo sus diferentes usos que suelen presentarse.

Método químico: Se obtiene a partir de un proceso de cocción química de la madera a altas temperaturas y presiones, cuyo objetivo es disolver la lignina contenida en la madera con una disolución alcalina, liberando las fibras. Dependiendo de los aditivos químicos usados en la cocción pueden generarse diferentes tipos de papel, por ejemplo, existen celulosas químicas kraft y al sulfito, siendo la primera más utilizada a nivel mundial.

La celulosa química se caracteriza por tener un rendimiento total relativamente bajo, es decir, sólo entre un 40 y 55% del material original queda en el producto final (Altesor, 2018), el resto se disuelve en la solución alcalina para ser posteriormente quemada y generar la energía térmica y eléctrica necesaria en los procesos productivos. Estas celulosas son más resistentes, ya que las fibras quedan intactas, son más fáciles de blanquear y menos propensas a perder sus cualidades en el tiempo (Tejedor, 2020).

Método mecánico: Se obtiene a partir de un proceso por el cual la madera es molida y triturada mecánicamente, siendo sometida a altas temperaturas y presiones. Posteriormente la pasta es clasificada, lavada y eventualmente blanqueada. La celulosa mecánica, se caracteriza por tener un alto rendimiento, normalmente entre un 85 y 95% (Tejedor, 2020), pero la lignina remanente en el producto puede oxidarse generando el color amarillo que caracteriza a los diarios viejos.

Clasificación de materia prima

Para la clasificación de la materia prima, lo primero a realizar es una recolección de plantas silvestres, las cuáles son las que crecen alrededor de los ríos de aguas residuales, en donde se recolectan diferentes tipos de plantas, principalmente las que crezcan con mayor abundancia, ya que estas son las que se tienden a obtener un mayor rendimiento con respecto al volumen para la producción al nivel industrial.

Las plantas con mayor abundancia que crecen alrededor de los ríos son las siguientes:

1. *Schinus molle*, mejor conocido en México como árbol de Pirul.
2. *Ricinus communis*, mejor conocida como higuerilla o planta de ricino.
3. *Atriplex canescens*, mejor conocido como chamizo.

Procedimiento experimental

Para la obtención de celulosa, se sigue la siguiente secuencia de experimentación para cada una de las plantas:

Se preparaó una solución de hidróxido a 3 M. Se pesaron 2.6 g de cada planta seleccionada. Se realizó la etapa de cocción para obtener las fibras de cada muestra, se agregó la planta seleccionada y 15 ml de la solución alcalina a la bomba solvotermal, calentando en una mufla a 150°C y presión atmosférica durante 24 h. Una vez pasado el tiempo se procedió a neutralizar la mezcla con ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 7.

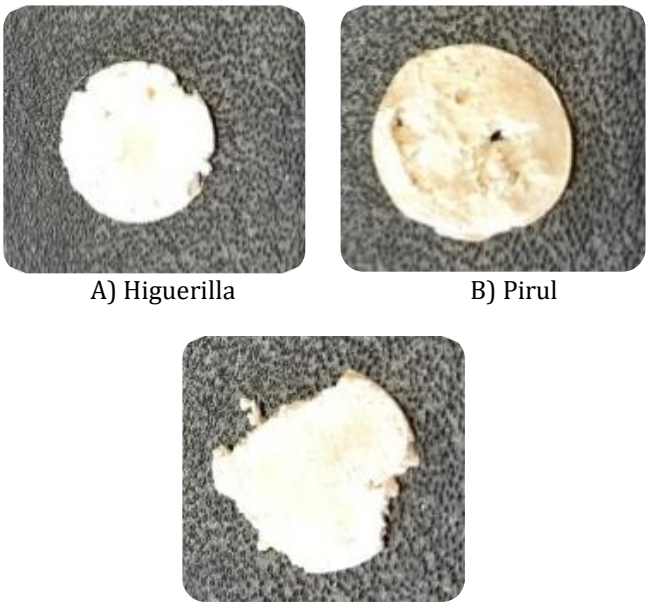
Se procedió a retirar el exceso de líquido con ayuda de una centrifugadora para la extracción del líquido más fácilmente. Se realizaron los lavados con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Dependiendo del uso final se realizaron diversas cantidades de lavados a diferentes concentraciones.

Para la obtención de cartoncillo se realiza un lavado con el H_2O_2 al 10% y para el papel comercial 3 lavados a diferentes concentraciones los cuales con al 10, 20 y 30%, en todos los experimentos se realizan agitaciones de 15 min con cada solución de peróxido de hidrógeno correspondiente.

Al obtener una pasta se procedió a secar por 1 h a 105°C para la obtención de la celulosa en base seca. La pasta seca pasa por una prensa hidráulica a una presión de 1 ton aproximadamente para la formación de pequeñas pastillas.

Resultados y discusión

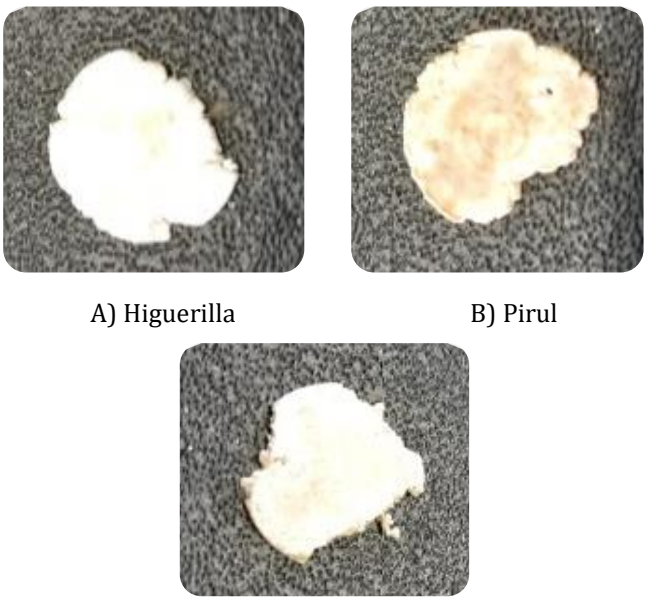
Una vez los productos terminados se realizó la comparación visual la cual se pueden observar en la figura 2, estas muestras son los resultados para la obtención de papel, en la figura 3 se observan los resultados para final de la obtención final de cartón.



A) Higuerilla B) Pirul

C)Chamizo

Figura 2. Resultados de los análisis para papel de diferentes muestras A. Higuerilla; B. Pirul; C. Chamizo.



A) Higuerilla B) Pirul

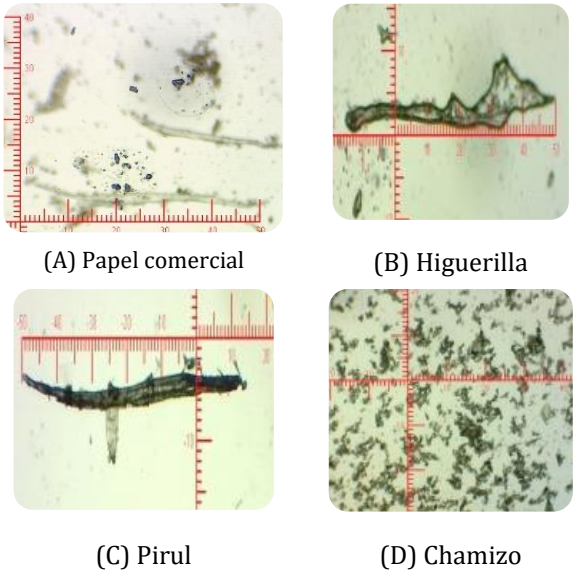
C)Chamizo

Figura 3. Resultados de los análisis para cartón de diferentes muestras A. Higuerilla; B. Pirul; C. Chamizo.

Microscopía óptica

Se realizó una visualización de las fibras obtenidas con la ayuda de un microscopio óptico, donde se muestra la comparación tamaños de cada una de ellas con respecto al papel comercial como se observa en la figura 4, en la figura 5 se muestra el comparativo para el cartón ambas a una amplificación de 0.1 mm.

Con este análisis, se concluye que las plantas que cumplen con el tamaño de las fibras más adecuadas para la elaboración de un papel de escritura son la higuerilla y el pirul, puesto que ambas presentan una similitud de longitud con respecto a la comercial, estas pueden ser utilizadas solas o bien en una mezcla de diferentes tipos de fibras, donde el chamizo presenta fibras demasiado pequeñas y cortas, lo cual provocaría el rompimiento del papel, esté bien se podría utilizar en una mezcla con otro tipo de fibras más larga para aumentar el volumen de producción.

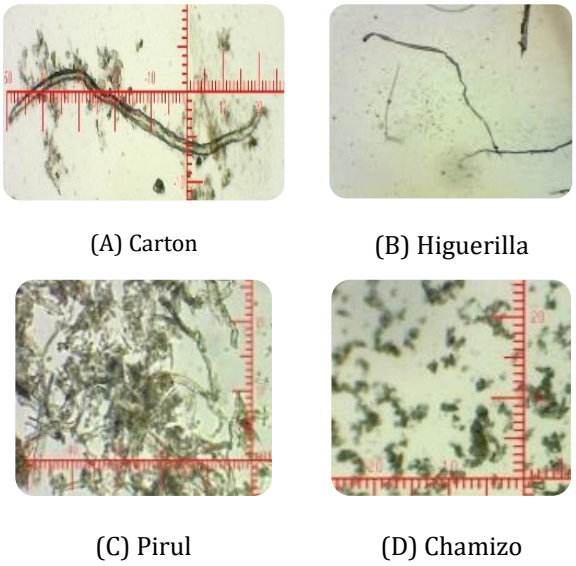


(A) Papel comercial (B) Higuerilla

(C) Pirul (D) Chamizo

Figura 4. Microscopía para papel A) Papel comercial; B) Higuerilla; C) Pirul; D) Chamizo.

Con este análisis, se concluye que las plantas que cumplen con el tamaño de las fibras más adecuadas para la elaboración cartón son de igual forma que con respeto al papel de escritura, la higuerilla y el pirul ya que ambas presentan fibras más larga , además que para la elaboración de cartón estas fibras tienden a tener una mayor longitud en comparativa con el papel de escritura, estas pueden ser utilizadas solas o bien en mezcla, y donde el chamizo sigue presentando fibras demasiado pequeñas lo cual provoca un cartón demasiado frágil, por lo cual podría utilizarse mejor en una mezcla con otro tipo de fibras más larga para aumentar el volumen de producción.



(A) Carton (B) Higuerilla

(C) Pirul (D) Chamizo

Figura 5. Microscopía para cartón A) Papel comercial; B) Higuerilla; C) Pirul; D) Chamizo.

Reflectancia difusa a 457 nm

Para verificar que se obtiene la materia prima para la elaboración de cartoncillo y papel comercial (hojas blancas) se mide la reflectancia. Para la medición de la reflectancia para el papel comercial se debe tener un mínimo de 457 nm según especifica la NMX-N-106-SCFI-2010, con ayuda de un equipo llamado UV, se realizó la comparación de cartoncillo y papel comercial con las diferentes plantas a tratar, donde los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 1 Resultados de reflectancia difusa para la elaboración de cartón**.**

Muestra	Reflectancia
Cartón comercial	11.7586
Higuerilla	52.4239
Pirul	27.1294
Chamizo	36.0129

Tabla 2. Resultados reflectancia difusa para la elaboración de papel comercial.

Muestra	Reflectancia
Hoja blanca comercial	80.6267
Opalina	78.9327
Hoja comercial reciclada	44.4359
Pirul	28.1404
Higuerilla	63.288
Chamizo	36.0129

Rendimientos

Se tiene la tabla 3 y 4 se muestran los rendimientos obtenidos de cada muestra con respecto al papel y carton.

Para el calculo de rendimiento se hizo con el siguiente calculo:

$$\%Rendimientio=(W_{final\ de\ la\ muestra}/w_{incial\ de\ la\ muestra})*100$$

Tabla 3. Rendimiento comparativo para el papel.

Muesta	Peso inicial (g)	Perso final (g)	Rendimiento %
Higuerilla	2.612	0.2547	9.7511
Pirul	2.6041	0.25100	9.6386
Chamizo	2.601	0.1669	6.3921

Tabla 4. Rendimiento comparativo para el cartón.

Muesta	**Peso inicial (g)**	**Perso final (g)**	**Rendimiento %**
Higuerilla	2.6053	0.2425	9.230
Pirul	2.6307	0.2155	8.19176
Chamizo	2.601	0.1523	5.8554

Conclusiones

En esta investigación, se concluye que las plantas que crecen alrededor de las aguas residuales si pueden transformarse en celulosa, y así poderlas convertir en material como son; el cartón o para la elaboración de papel comercial en este caso hojas blancas o bien hojas de escritura.

Al usar este tipo de plantas, es posible aprovechar la vegetación que crecer alrededor de los canales fomentando la limpieza de estas áreas dando así un sendero despejado y brindando cierta seguridad a la población que crece alrededor de estas zonas.

La obtención de celulosa de estas plantas seleccionadas podrá ser una alternativa para disminuir la deforestación o bien, realizar material sustentable.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Fundamentos de Nanotecnología, donde se realizó esta investigación, y donde me dieron la oportunidad de presentarme en este congreso y tener un espacio para realizar esta investigación con ayuda de la Dra. Miriam Estrada Flores.

A la Dirección de Investigación por el financiamiento al proyecto SIP 20200359.

Referencias

Altesor Alice (2008). G. E. N. M. D. P. y. C. R., La industrial de la celulosa y sus efectos: certezas e incertidumbres, *Ecología Austral,* p.14.

Castro Guerrero Carlos Fernando, (2016). F. D. A. La nanocelulosa: propiedades y aplicacions, *Boletín IIE,* p. 5, 2016.

Cruz C. Estrada B. (2014). Celulosa, de Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad de México.

Eartrakulpaiboon S., Tonanon N. (2015). «Preparation of microcrystalline cellulose from dissolving cellulose by cryo-crushing and acid hydrolysis.

Fernández D. (2020). (s.f.). *www.tesisenred.net.* Recuperado el 19 de Marzo de 2020, de https://www. tesisenred.net/bitstream/handle/10803/8503/Fundam etos-5.pdf?sequen ce=4&isAllowed=y

International Conference on Science and Technology (TICST), (2015). 188-190.

Química Reacciones Químicas: Transformación de Materia y Energía (2013). Subsecretaría de fundamentos educativos dirección nacional de currículo, Ecuador: Ministerio de educación.

Seal Associates (2017). Reporte de la industria del papel, pp. 1-7.

Tejedor A.S. (2020). Química Orgánica Industrial, En línea. Available: ttps://www.eii.uva.es/organica/qoi. [Último acceso: 12 Abril 2020].

Microscopía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto sobre la morfología en la adición de iones lantánidos de Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} en Y_2O_3

Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[1], Martínez Jiménez Anatolio[2]*, Chávez Sandoval Blanca Estela[3], De Ita De la Torre Antonio[4]

[1]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Instituto Tecnológico, S/n, La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Área Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería, Av. Vasco de Quiroga No. 4871, Santa Fe, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Lantánidos,
morfología,
Y_2O_3

Keywords:
Lanthanides,
morphology,
Y_2O_3

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales cerámicos nanoestructurados de Y_2O_3 dopados con iones lantánidos (1%) mol de Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} por el método Sol-gel Pechini. El objetivo fue describir el efecto en la adicion de iones de tierras raras sobre el dióxido de itría mediante diferentes tecnicas de caracterización. En todos los materiales se determinó la fase cristalina cúbica por Difracción de rayos X. Con morfología ovalada en todas las nanoparticulas y tamaño promedio de (58, 67, 78 y 81) nm para Y_2O_3, Y_2O_3:Yb^{3+}, Y_2O_3:Sm^{3+} y Y_2O_3:Gd^{3+} respectivamente, determinado por microscopia de fuerza atómica. Finalmente, el efecto de la adición de cada catión dopante puede presentar diferentes intensidades fotoluminiscentes inducidos sobre la matriz de itría monitoreada por microscopia de fluorescencia.

ABSTRACT

In this research, the Y_2O_3 nanostructured ceramic materials doped with lanthanide ions (1%) mol of Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+} were synthesized using the Sol-gel Pechini method. The objective was to describe the effect on the addiction of rare earth ions in yttrium dioxide by means of different characterization techniques. In all materials, the cubic crystalline phase was determined by X-ray diffraction. With oval morphology in all nanoparticles and average size of (58, 67, 78 and 81) nm for Y_2O_3, Y_2O_3:Yb^{3+}, Y_2O_3:Sm^{3+} and Y_2O_3:Gd^{3+} respectively, determined by atomic force microscopy. Finally, the effect of the inclusion of each doping cation can have different photoluminescent intensities induced in the yttria matrix monitored by fluorescence microscopy.

Introducción

Los elementos químicos lantánidos de la tabla periódica, también llamados tierras raras, conformados por lantano y 14 elementos: cerio (Z=58) al lutecio (Z=71). Los metales de esta serie tienen los subniveles 4*f*-*f* parcialmente llenos o con facilidad forman cationes que tienen estos subniveles incompletos. Las propiedades luminiscentes de los lantánidos son conformadas por las líneas de emisión característica. Los iones trivalentes lantánidos (Ln^{3+}) presentan niveles energéticos donde se encuentran los electrones ubicados a las capas más cercanas al núcleo atómico. Estos niveles indican la intensidad relativa respecto a la emisión y estados de transición de los Ln^{3+}, en su mayoría tienen débil absorción de la luz, por las transiciones *f* -*f* es decir, solo una cantidad mínima de radiación es absorbida por la excitación directa de los niveles 4*f* suficiente para producir fotoluminiscencia. El color brillante metálico de los Ln^{3+} es característico específicamente en Yb^{3+} presenta emisiones en tonos verdes, mientras que Gd^{3+} exhibe tonos azules y Sm^{3+} presenta emisiones en el rojo-naranja. En la fotoluminiscencia la irradiación sobre Ln^{3+} los lleva a un estado excitado, que al regresar al estado fundamental libera su energía a través de la emisión de fotonones, o bien a través de vibraciones de la red, el primer mecanismo recibe el nombre de fluorescencia o fosforescencia, mientras que el segundo se le conoce como fónones. Estos iones se usan como aceptores de energía, porque presentan mayor fluorescencia y son utilizados por su mayor tiempo de vida (Miyota, 2014).

Los fósforos Ln^{3+} se comportan como iones fotoactivos y elementos huéspedes, son importntes debido a que favorecen procesos y mecanismos de luminiscencia típicos. Presentan excelentes propiedades de emisión nítida de alta pureza de color, en amplias bandas de emisión que van desde la región del UV al Visible e incluso en el infrarrojo cercano. Sin embargo, su comportamiento es diferente como materiales luminiscentes debido a su débil absorción de luz en las transiciones *f*-*f* por lo que es difícil general emisión eficiente por excitación directa. El dopaje de los Ln^{3+} en materiales como óxidos metálicos y oxísales es eficiente para obtener un material luminiscente (Yan, 2011).

Desafortunadamente los Ln^{3+} no puede absorber eficientemente la luz de excitación porque un semiconductor solo emite luz característica a una cierta longitud de onda, se requiere de una combinación eficiente para obtener materiales luminiscentes buenos e innovadores y los defectos superficiales y distorsiones de red se forman cuando se realiza el dopaje, lo que genera la existencia de incrustaciones en múltiples sitios del campo cristalino y división de las líneas espectrales de emisión (Bergman y McHale, 2011).

La emisión de luz en la región UV-Visible de los Ln^{3+} es realizada mediante la liberación de los electrones de valencia a la banda de conducción (Yan, 2017).

El dióxido de itrio (Y_2O_3) “Itria”, es un material cerámico semiconductor de color blanco, de alta transparencia y conductividad térmica, resistente a la corrosión, de gran estabilidad química y térmica, y de baja inestabilidad en el vacío. Por otro lado, su costo es accesible, fácil de fabricar, con potencial en producción en masa, y es versátil en sus propiedades. Y_2O_3 se forma a tratamiento térmico elevado, por las técnicas de co-precipitación, pirolisis, gas condensador, hidrotermal, micro-emulsión, precipitación y sol gel (Nunes et al., 2019). Es de alta pureza, de tamaño nanométrico, no produce aglomeración y de estructura definida. Puede presentar tres fases cristalinas como la cúbica, la hexagonal y la monoclínica. Parámetro de red a = 10.604 (3) Å, simetría m-3, Grupo espacial Ia-3, Energía gap 5.5 eV. Los precursores son: cloruro $Y(Cl_3)$, nitrato $Y(NO_3)_3$ y carbonato $(Y_2(CO_3)_2$. Además, su espectro óptico varía entre 280 a 1100 nm (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016). Ópticamente emite a baja radiación en la región UV-IR cercano, de mayor durabilidad, excelente estabilidad fotoquímica y amplio intervalo de banda y su energía de fotones relativamente baja (Wang et al., 2018). El Y_2O_3 es considerado como uno de los anfitriones más eficientes para hospedar Ln^{3+} ya que exhibe alta estabilidad química y térmica, muy resistente mecánicamente, es de baja energía de fotones (600 cm^{-1}). Además, es de alta eficiencia luminiscente, de excelente pureza, color y buena transición electrónica (Nunes et al., 2019; Rosell et al., 2017; Verma y Agrawal, 2019).

Se pueden dopar fácilmente con iones Ln^{3+} ya que son los huéspedes en la matriz hospedante de Y_2O_3 (Yadav y Rai 2019). Muestran gran interés en fenómenos ópticos como la transferencia de energía y emisión de energía fonónica (Yadav y Rai 2019).

Las posibles aplicaciones en dispositivos de iluminación, visualización, estado sólido y óptica. Por ejemplo, en la elaboración de sensores de temperatura, ventanas IR, tubos luminiscentes para lámparas fluorescentes y de carga de alta intensidad (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016). En la fabricación de pantallas catodoluminiscentes, catálisis, fotocatálisis y luminóforos (Fukushima et al., 2016). También en la biofotónica, bioimagen, proteínas fluorescentes, nanodiamantes, puntos cuánticos y laser de conversión ascendente, proyección de TV y materiales nanoestructurados con morfología definida en la biotecnología (Leng et al., 2018). Recientemente los semiconductores de Itria son utilizados en la electrónica, metalurgia, medicina e ingeniería. Pueden mejorar propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas (Wu et al., 2018).

En general, Y_2O_3 es un excelente material de fotoluminiscencia, ya que al doparse con Ln^{3+} los electrones pueden transitar fácilmente de carga en su interior sus espectros de emisión se concentran principalmente en la región infrarrojo donde pueden captar fácilmente la luz blanca (Zhou et al., 2019). El objetivo de este trabajo de investigación describe el efecto en la adicion de iones de tierras raras sobre la Itría mediantes diferentes técnicas de caracterización.

Metodología

Reactivos químicos

Cloruro de itrio hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$), Etilenglicol EG ($C_2H_6O_2$), cloruro hexahidratado de iterbio III ($YbCl_3 \cdot 6H_2O$), nitrato hexahidratado de gadolinio III ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y nitrato hexahidratado de samario III ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), adquiridos por Sigma Aldrich y Ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) por J.T. Baker. Todos con alto grado de pureza.

Síntesis Sol gel

Inicialmente, se prepararon los cálculos y el pesaje de las cantidades de los reactivos. Óxidos metálicos a 1% mol de Y_2O_3 puro y Y_2O_3:Ln^{3+} dopado (Ln^{3+} = Yb^{3+}, Gd^{3+} y Sm^{3+}) cada uno fueron sintetizados por Sol gel Pechini. En un reactor vidrio se depositaron por etapas los reactivos químicos con agitación magnética a temperatura ambiente, durante el tiempo de preparación del sol formando una solución con base de YCl_3, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ citrico y Sal lantánido e iniciando la hidrólisis con agua destilada. El uso de $C_2H_6O_2$ ajusta el pH de la solución. Posteriormente, se aplicó tratamiento térmico (100, 200 y 300°C) durante dos h en las etapas secado-gelificación, listas para triturar y calcinar a 1000°C durante dos h a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta obtener 2.5 g de cada material.

Caracterización

La caracterización de los materiales nanoestructurados obtenidos en polvo se realizó a ciertas condiciones de operación:

Difración de Rayos X (DRX) en un difractómetro SIEMENS D-500, CuKα (λ = 1.54060Å) a 30 Kv y 20 mA. Rango de barrido de 10-80° (2θ), tamaño de paso de 0.02s y a una velocidad aproximada de 3-5°/min.

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) utilizando una sonda de barrido *Digital Instrument* de Bruker en modo *Tappin* a 5V. Con una punta de silicio con radio nominal menor a 10 nm.

Espectroscopia de fluorescencia utilizando un Fluorímetro Varian Cary Eclipse con un detector PMT a 766 V, a λ_{exc} = 320 nm, slit de 2.5 y un rango 400-660 nm.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción correspondientes a los polvos preparados (Figura 1) Y_2O_3 puro exhiben en 2θ: 20.73°, 29.37°, 33.97°, 36.13°, 39.91°, 43.65°, 46.35°, 48.73°, 50.31°, 53.45°, 56.37°, 57.79°, 59.23°, 60.57°, 62.01°, 63.37°, 64.89°, 66.05°, 67.59°, 69.91°, 71.15°, 72.49°, 73.73°,75.01°, 76.21°, 77.51° y 78.71°; intensidades de difracción en: 115, 1090, 262, 61, 447, 90, 254, 421, 36, 59, 47, 287, 66, 69, 33, 23, 42, 28, 128, 30, 51, 48, 36, 30, 27, 43 y 77; e indexados en: (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1), (3 2 3), (4 4 2), (5 0 1), (5 2 1), (4 4 0), (5 0 3), (6 1 1), (0 2 6), (1 4 5), (6 2 2), (6 3 1), (4 4 4), (7 1 2), (6 4 0), (7 2 2), (1 5 6), (8 0 0), (8 1 1), (8 2 0), (8 2 1), (8 2 2), (8 3 1) y (6 6 2) planos respectivamente, confirmados por la carta de difracción (ICDD: 083-0927) corresponden a la fase cristalina cúbica. En cuanto a los difractogramas de los iones dopantes de Y_2O_3:Ln^{3+} mostraron mucha relación con el material nanoestructurado de Y_2O_3 puro.

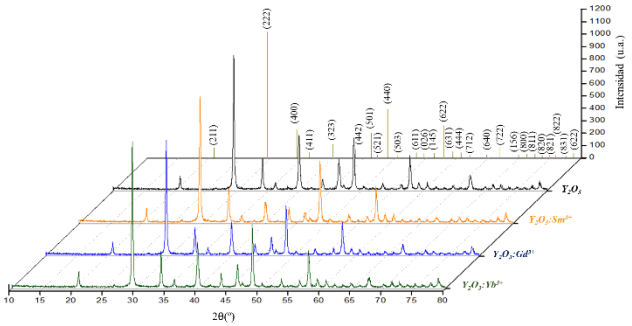


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de Y_2O_3 puro y dopado con Ln^{3+}

La adición de los iones dopantes de Ln^{3+} demuestra que la síntesis proporciona una forma ideal de controlar la estructura y estabilidad del material nanoestructurado. Con base a las condiciones experimentales, el 1% mol es la concentración optima que existe y evita la formación de los óxidos de tierras raras en la superficie del semiconductor (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016).

Y_2O_3 se mantuvo en diferentes intensidades cristalográficas, la variación fue significativa de las morfologías de la fase cristalina cúbica y la interacción entre la matriz de Itría con los iones dopantes Ln^{3+}. Sin embargo, las intensidades de difracción confirman la formación del enlace Ln-Y-O monofásico Y_2O_3. Es decir, Yb-Y-O, Gd-Y-O y Sm-Y-O en diferente material. Los iones de Yb^{3+} pueden entrar y sustituir Y^{3+} en la red de Y_2O_3 ya que el radio iónico de Yb^{3+} es menor (0.858 Å) respecto a Y^{3+} (0.930 Å). Pero no sucede, para el radio iónico de Sm^{3+} y Gd^{3+} (0.964, 0.938) Å respectivamente (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016).

A partir de la fase cubica, se determinó a = 10.605 Å, ρ = 5.028 g/cm³, grupo espacial Ia-3(206), Z = 16 y en la tabla 1 muestra las distancias interplanares (d), intensidades y planos hkl.

Tabla 1. Datos cristalográficos fase cúbica.

d [Å]	Intensidad	hkl	d [Å]	Intensidad	hkl
4.3287	115	211	1.6045	68	622
3.7496	1090	222	1.5692	33	631
2.6514	262	400	13304	23	444
2.4998	61	411	1.3101	42	712
2.2611	447	323	1.2372	28	640
2.1649	90	442	1.2208	128	722
2.0875	254	501	1.1899	30	156
1.9432	421	521	1.1899	51	800
1.8815	36	440	1.1753	48	811
1.8255	59	503	1.1219	36	820
1.5692	47	611	1.0978	30	821
1.7265	287	026	1.0863	27	822
1.6423	66	145	1.'0751	43	831
		Continua...	1.0241	77	662

Microscopía de Fuerza Atómica

Por imágenes AFM bajo el procedimiento del programa computacional *Nanoscope v5.33r*. Bajo un análisis de sección (Figura 2) se obtuvieron los valores reportados son producto de un promedio a partir de 10 mediciones de diámetro de grano aplicado a cada material.

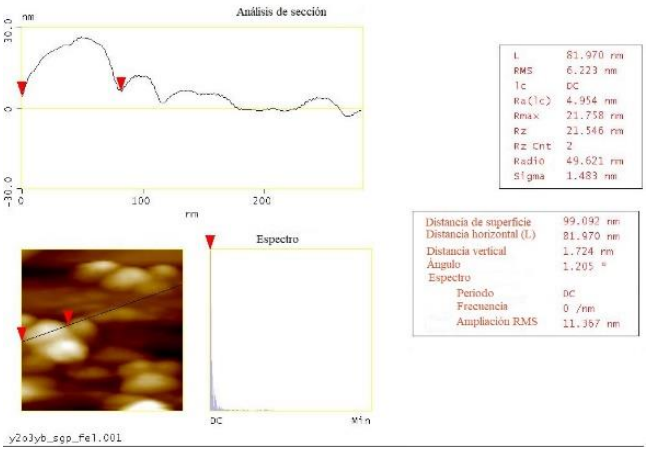


Figura 2. Análisis de sección representativo determinó el tamaño de grano de cada material nanoestruturado.

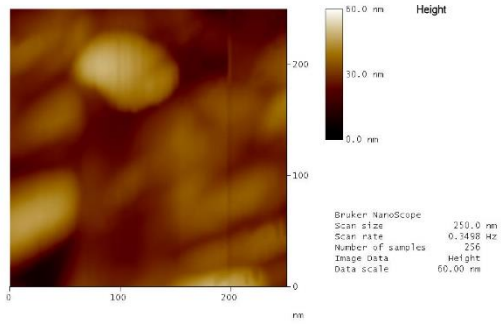
Se determinó el tamaño promedio de grano y confirmados por la ecuación de Scherrer y se muestra el valor (FWHM) es el ancho completo a la mitad máxima del pico de difracción, índice (2 2 2) para Y_2O_3 (tabla 2).

Tabla 2. Tamaño promedio de grano de Y_2O_3 dopados con Ln^{3+}

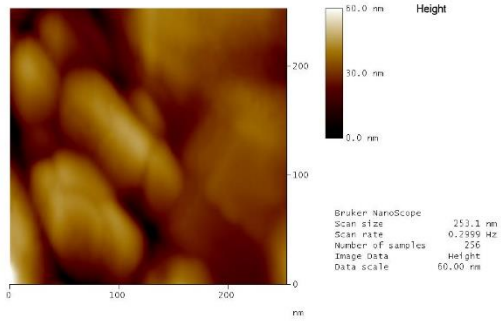
	AFM (nm)	Scherrer (nm)	FWHM (º)
Y_2O_3	59	57	0.2381
Y_2O_3:Yb^{3+}	67	68	0.2226
Y_2O_3:Gd^{3+}	81	56	0.2668
Y_2O_3:Sm^{3+}	78	55	0.2666

El valor FWHM es distinguido por la ampliación instrumental, la tensión del cristal y los defectos. El valor de *k* de la ecuación de Scherrer es una constante igual a 0.89 ajustado a los difractogramas de los materiales. (Mazierski et al., 2018).

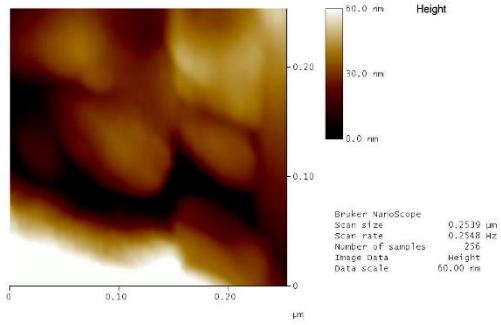
Las imágenes en segunda dimensión incisos (A-D) ver figura 3,



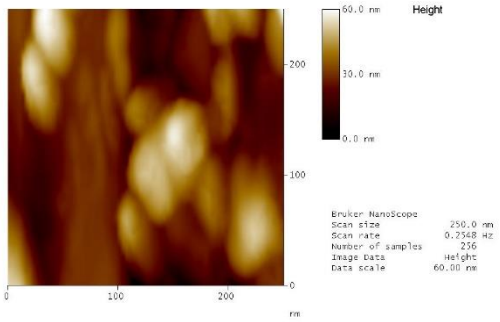
(A)



(B)



(C)

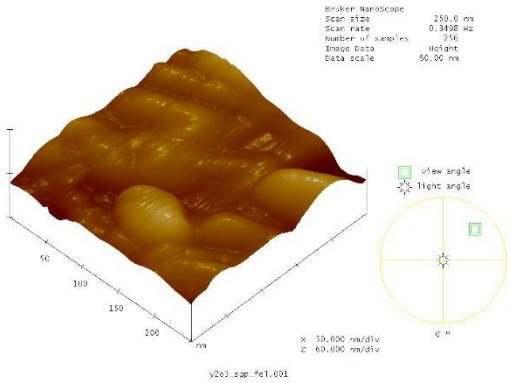


(D)

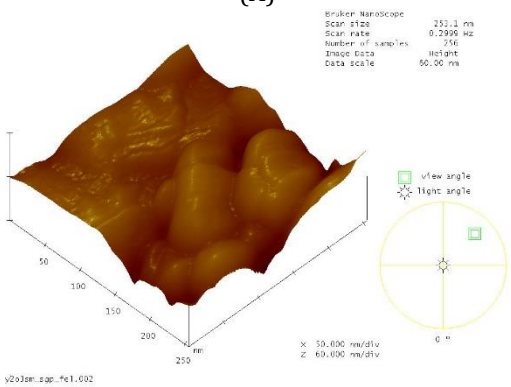
Figura 3. Imágenes 2D de los materiales: A) Y_2O_3 puro y dopados: (B) Y_2O_3:Yb^{3+}. (C) Y_2O_3:Gd^{3+} y (D) Y_2O_3:Sm^{3+}.

Se capturaron en un área superficial de (0.25 x 0.25) μm^2 a escala vertical de 60 nm. Se presenta la morfología de las nanopartículas de Itría (A) Y_2O_3 puro y dopados: (B) Y_2O_3:Yb^{3+}. (C) Y_2O_3:Gd^{3+} y (D) Y_2O_3:Sm^{3+}. Se observa incremento al taño de grano y una geometría ovalada con diferente distribución y aglomeración en todas las imágenes.

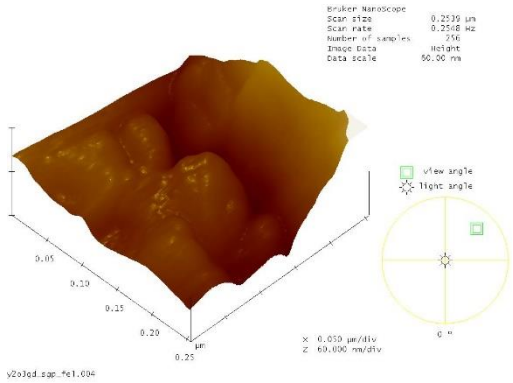
En la figura 4 se observa la topografía en imágenes en tercera dimensión en la superficie de los materiales nanoestructurados de A) Y_2O_3 puro y dopado con tierras raras: (B) Y_2O_3:Yb^{3+}. (C) Y_2O_3:Gd^{3+} y (D) Y_2O_3:Sm^{3+}. La cual fue posible apreciar de forma evidente su aglomeración con diámetros de grano entre 50-80 nm



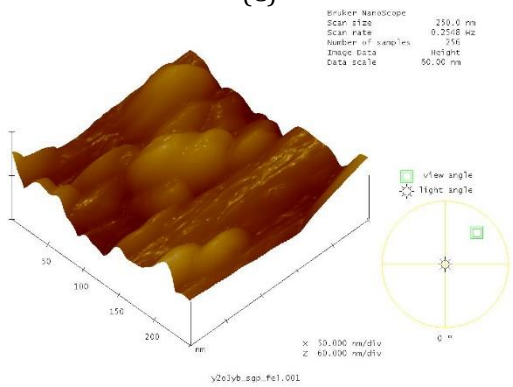
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4. Imágenes 3D de los materiales: A) Y_2O_3 puro y dopados: (B) Y_2O_3:Yb^{3+}. (C) Y_2O_3:Gd^{3+} y (D) Y_2O_3:Sm^{3+}.

El material sin dopar mejor distribución de la superficie en relación con los granos, la topografía, la cual fue posible apreciar que el dopaje Y_2O_3:Gd^{3+}, presenta un tamaño de grano mayor. Los materiales Y_2O_3:Yb^{3+} y Y_2O_3:Sm^{3+}, muestran distribución de tamaño de grano diferente con diámetros entre 30-70 nm. En general el tamaño parece estar cambiando por la acción del radio iónico Ln^{3+} en las matrices anfitrionas (Naranjo et al., 2020).

Fotoluminiscencia

La figura 5 muestra el espectro de fluorescencia.

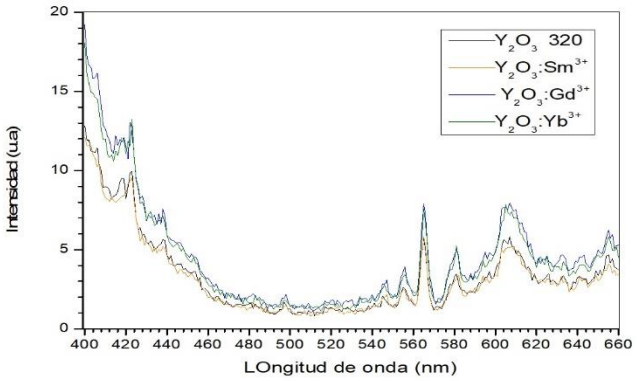


Figura 5. Espectro de fluorescencia de Y_2O_3 y dopado con Ln^{3+}

Se identifican intensidades del espectro en diferentes longitudes de onda, las más representativas son 423, 438, 565, 581, 605 y 655 nm. Pero se detalla dos espectros con transiciones energéticas muy similares entre sí. Tal es el caso de Y_2O_3:Gd^{3+} y Y_2O_3:Yb^{3+} con intensidades un poco más elevadas respecto a Y_2O_3 y Y_2O_3:Sm^{3+}, comparado con los resultados de Wang et al. (2018). Ya que presentan similares intensidades de emisión, pero a λ_{ex} = 980 nm aplicado a la región de luz infrarrojo.

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Y_2O_3 puro y dopado Y_2O_3:Ln^{3+}(Ln^{3+}= Sm^{3+}, Gd^{3+} e Yb^{3+}) por el método Sol gel Pechini. Las propiedades químicas en la superficie de materiales nanoestructurados pueden determinar las propiedades ópticas y electrónicas. Por lo tanto, los detalles de preparación, manejo y obtención de las muestras pueden tener importantes efectos en el en la morfología y emisión. Por DRX se determinó la fase cúbica de Y_2O_3 y la variación con Ln^{3+}, fue ligeramente significativo en su formación. Los resultados AFM muestran la distribución de las partículas, morfología y tamaño diferente de los materiales sintetizados.

Agradecimientos

A CONACYT, por beta otorgada 706588 a FANC en el programa de maestría de Ciencias de la Ingeniería.

A Liz Georgina Flores Díaz (caracterización DRX).

Referencias

Bergman L., McHale J.L. (2011). Luminescent Semiconductor Materials. Photoluminiscence and Carrier Transport in Nanocrystalline. CRC Press, 13(13), 365-385.

Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Sannomiya T., Miyake J., Hashimoto M. (2016). Synthesis of Y_2O_3 nanophosphors by homogeneous precipitation method using excessive urea for cathodoluminescence and upconversion luminescence bioimaging. *Optical Materials Express, 6*(3), 831, 1-13.

Hajizadeh-Oghaz M., Razavi R.S., Barekat M., Naderi M., Malekzadeh S., Rezazadeh M. (2016). Synthesis and characterization of Y_2O_3 nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology, 78*(3), 682–691.

ICDD-PDF (2019). International Centre for Diffraction Data–Powder Diffraction File, 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

Leng J., Tang J., Xie W., Li J., Chen L. (2018). Impact of pH and urea content on size and luminescence of upconverting Y_2O_3:Yb, Er nanophosphors. *Materials Research Bulletin, 100*, 171–177.

Mazierski P., Mikolajczyk A., Bajorowicz B., Malankowska A., Zaleska-Medynska A., Nadolna J. (2018). The role of lanthanides in TiO_2-based photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental, 233, 301–317.*

Miyata K. (2014). Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures-Springer Japan, 1-10.

Naranjo C.F.A., Palacios, G.LN., Martínez J.A. (2020). Estudio comparativo de la degradación de azul de metileno con Titania e Itría dopadas con tierras raras, *Tesis de maestría*, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, México. 1- 99

Nunes D., Pimentel A., Matias M., Freire T., Araújo A., Silva F., Martins R. (2019). Tailoring Upconversion and Morphology of Yb/Eu Doped Y_2O_3 Nanostructures by Acid Composition Mediation. *Nanomaterials, 9*(2), 234,1-17.

Rosell N.V.B., Chen, Y.T., Chang, K.S. (2017). Defective Y_2O_{3-x}-driven anomalous photocatalytic enhancement using Y_2O_{3-x}-TiO_{2-x} nanorod composite composition spreads. *Journal of the American Ceramic Society, 100*(12), 5548–5560.

Verma T., Agrawal S. (2019). Luminescent properties of Dy, Sm activated yttrium oxide phosphor. *Optik, 178*, 1111-1119.

Wang N., He J., Ye K., Song X., Li T. (2018). Sol-gel synthesis and enhanced 1.54 μm emission in Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+} nanophosphors co-doped with Ce^{3+} ions. *Infrared Physics & Technology, 93*, 77-80.

Wu X., Si Y., Yu J., Ding B. (2018). Titania-based electrospun nanofibrous materials: a new model for organic pollutants degradation. *MRS Communications*, 1-17.

Yan B. (2017). Rare Earth, Rare Earth Luminescence, Luminescent Rare Earth Compounds, and Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials. Springer Series in Materials Science, 3–21.

Yadav R.S., Rai S.B. (2019). Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm^{3+} doped Y_2O_3 nano-crystalline phosphor. *Optics & Laser Technology, 111*, 169-175.

Zhou J., Yang Y., Wang L., Zhang X., Wang L. (2019). A green Y_2O_3:Eu^{3+} phosphor influenced by laser irradiation, incendiary agents, and annealing temperatures. *Optics & Laser Technology, 113*, 204-210.

Metalurgia

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto de la microadición de boro en un acero TWIP sobre las características de la estructura de colada

López Velazco Graciela Edit[1], Salas Reyes Antonio Enrique[1]*, Altamirano Guerrero Gerardo[2], Barba Pingarrón Arturo[3], García Robledo Jaime Francisco[1], Deaquino Rogelio[4]

[1]UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.
[2]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Saltillo, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Venustiano Carranza, 2400, Col. Tecnológico, Saltillo, Coahuila, México.
[3]UNAM, Facultad de Ingeniería, Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Circuito Exterior. Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.
[4]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Saltillo. Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México.

*Autor para correspondencia: enriquesalas@comunidad.unam.mx

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
23/octubre/2020

Palabras clave:
Acero TWIP,
microadición de boro,
solidificación coherente e incoherente

Keywords:
TWIP steel,
Boron microaddition,
Incoherent and coherent solidification

RESUMEN

Recientemente, los aceros TWIP han recibido mucha atención científica debido a que presentan propiedades mecánicas sobresalientes, cumpliendo así con las regulaciones internacionales que se demanda a la industria automotriz. En este trabajo de investigación se estudia el efecto de la microadición de boro sobre la evolución del patrón de la estructura de colada en un acero TWIP. Para ello, se fabricó y caracterizó microestructuralmente un acero con dos concentraciones de boro empelando técnicas convencionales. La resistencia mecánica se estimó mediante ensayos de microdureza. Los resultados indican que el acero TWIP de referencia presenta una solidificación incoherente, mientras que los microaleados con boro presentan una coherente. Además, a mayor concentración de boro se genera mayor refinamiento tanto de la estructura dendrítica como del tamaño de grano austenítico, sin embargo, la dureza disminuye. En consecuencia, el grado de segregación puede reducirse y con ello la componente de fragilidad.

ABSTRACT

Recently, TWIP steels have received considerable scientific attention due their outstanding mechanical properties, achieving the international regulations demanded to the automotive industry. In this research work it is studied the effect of boron microaddition over as-cast structure evolution in TWIP steel. For this purpose, steel containing two boron concentrations was fabricated and microstructurally characterized by conventional techniques. Mechanical resistance was estimated throughout microhardness tests. Results indicate that the reference TWIP steel presents an incoherent solidification, while steels microalloyed with boron have a coherent structure. Besides, as boron concentration increases it is generated a major dendritic structure and austenitic grain size refinement, but hardness diminishes. In consequence, segregation degree can be reduced and with it the fragility component.

Introducción

Cuando la industria automotriz empezó a presentar al mercado modelos de automóviles basado en la tecnología "aluminium space frame" en 1994, el uso del acero como material dominante para la fabricación de la carrocería de los vehículos tuvo que replantearse. Esto porque la carrocería completamente fabricada en aluminio redujo considerablemente su peso en comparación con las hechas en acero. En ese momento los grados de acero disponibles eran en su mayoría aceros al carbono y aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA). Por ello, en un esfuerzo para reaccionar al desafío de la reducción de peso y aligerar los vehículos, se lanzaron proyectos dentro del consorcio internacional de fabricantes de acero ULSAB – AVC (Ultra-Light Steel Auto Body - Advanced Vehicle Concepts, por sus siglas en inglés) en 1995, cuyo objetivo se centró en lograr un ahorro másico del 25%, al emplear aproximadamente el 10% de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) en la carrocería (Ludovic y Daniel, 2012; Keele, 2014).

Como resultado del desarrollo de dichos proyectos, hoy en día las estructuras del automóvil, de nuevo diseño, se benefician de la aplicación de aceros de alta resistencia (HSS), aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) y aceros de ultra alta resistencia (UHSS). La aplicaciones de estas innovaciones en las calidades de diferentes grados de acero modernos permite reducciones de masa, la que a su vez reduce la densidad específica, permite el conformado de formas geométricas complejas y, por lo tanto, se han logrado reducciones considerables de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera a costos asequibles. En la figura 1 se presenta una comparación del uso de materiales metálicos en un automóvil de alto desempeño, como lo es el Tesla modelo 3, donde la resistencia mecánica de los componentes oscila entre los 250 y los 1500 MPa.

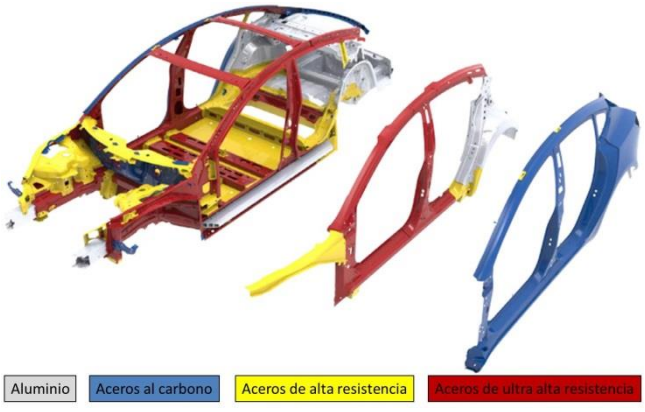


Figura 1. Diagrama de materiales que componen la carrocería del Tesla Model 3 (Tesla Motors Inc., 2018).

Una de las innovaciones más prometedoras dentro de los aceros AHSS corresponde a un tipo de acero, de fase austenítica estable a temperatura ambiente, de plasticidad inducida por maclaje, conocidos como aceros TWIP (Twinning Induced Plasticity, por sus siglas en inglés), que presentan un alto contenido de manganeso, entre 15 - 30% en peso.

Este tipo de aceros presenta excelentes propiedades mecánicas para su aplicación a gran escala en la industria automotriz, la construcción naval, la exploración de petróleo, gas y aplicaciones estructurales no magnéticas. Además de resistir grandes cargas también y puede soportar severas deformaciones plásticas sin fallar. Este comportamiento está definido por el maclado del grano austenítico, donde la formación de finas maclas resulta en obstáculos extras para el libre movimiento de las dislocaciones, a través de un mecanismo dinámico tipo Hall-Petch. Este mecanismo de deformación está dominado por la Energía de Falla de Apilamiento (EFA), la cual está gobernada principalmente por la composición química y la temperatura (Allain et al., 2004). Los valores para obtener el efecto TWIP están comprendidos entre 20-40 mJ/m^2. Los principales elementos de aleación en los aceros TWIP son el Mn, C, Al y Si, los cuales ayudan a alcanzar la EFA dentro del rango deseado y a estabilizar la fase austenítica (Mesquita et al., 2013). Por otra parte, elementos de microaleación tales como el Ti, B, V y Nb, son usados para incrementar su resistencia mecánica a través de un mecanismo de endurecimiento por precipitación (Kim, 2012).

Sin embargo, un inconveniente de estos aceros es la estructura de colada altamente segregada, derivada por el alto contenido tanto de Mn como de Si, principalmente (Salas, 2014). Así, el tema de la solidificación y de la evolución de la microestructura (morfología dendrítica y tamaño de grano austenítico) representan una limitante respecto de la ocurrencia de diversos fenómenos suscitados durante su conformado mecánico. La estructura de solidificación de aceros con alto contenido de Mn es controlada por las condiciones de colada, involucrándose otras variables tales como la adición de los elementos de aleación y microaleación, temperatura de colada, cantidad de masa a colar, características de los moldes, entre otras. Entre estas condiciones, el control de la temperatura de vaciado es uno de los métodos para controlar la estructura de grano (columnar y equiaxial) de las fundiciones de acero con alto contenido de Mn. Sin embargo, heterogeneidades acompañan a dicha estructura de colada a nivel interdendrítico, generando fragilidad en las subsecuentes etapas del procesamiento del acero.

Una forma de mitigar dichas heterogeneidades es a través de la adición de elementos microaleantes tales

como V, Mo, Nb, Ti y B, que actúan como centros de nucleación para la formación de cristales mediante un mecanismo de inoculación, además de contribuir al mejoramiento de las propiedades mecánicas (Grajcar, 2012; Haldar, 2009).

En función del conocimiento que se tiene en la actualidad acerca del papel que juega la química en los aceros TWIP, sobre todo de la microadición en conjunto de Ti y B, se generan comportamientos interesantes en la relación microestructura – propiedades mecánicas, con grandes expectativas en la industria automotriz. No obstante, pocos son los trabajos que abordan estudios centrados en el ajuste químico, sobre todo por encarecer el precio del acero. Es por ello que en el presente trabajo de investigación se estudia el efecto de la microadición de B sobre el desarrollo de la estructura de colada en un acero TWIP categorizado como de alta aleación.

Metodología

En este proyecto de investigación se emplearon tres aceros TWIP en la condición de colada con diferentes contenidos de boro. Éstos fueron identificados como TW-0 (acero de referencia), TW-1 (acero microaleado con 180 ppm de B) y TW-2 (acero microaleado con 470 ppm de B), cuyas composiciones químicas se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los acero TWIP (% en peso).

Elemento	TW-0	TW-1	TW-2
C	0.096	0.092	0.092
Mn	28.0	28.0	28.0
Al	3.0	3.0	3.0
Si	1.92	1.92	1.92
Cr	1.73	1.70	1.70
Ni	0.855	0.856	0.856
Mo	0.28	0.29	0.28
Cu	0.20	0.195	0.20
Ti	0.033	0.032	0.032
B	-	0.018	0.047
S	0.02	0.02	0.02
N	0.012	0.012	0.012
Fe	Bal.	Bal.	Bal.

Posteriormente, se empleó la técnica de difracción de rayos-X (DRX), basado en un ensayo tipo $\theta/2\theta$ con un rango de medición desde 40° hasta 130° en 2θ, con incrementos de 0.02° y a una velocidad de 4, para determinar las fases presentes en cada acero TWIP, en la condición de colada. En conjunto, usando la información de la composición química de los aceros TWIP, se realizó un cálculo usando el software JMatPro con la base de datos de "general steels" para predecir las transformaciones de fase y precipitación de segundas fases en función de la temperatura, obteniendo datos cada 10 °C en el rango de temperatura desde 1600 °C hasta temperatura ambiente.

Por otro lado, para caracterizar la estructura de colada en cada acero, se emplearon probetas de un cuarto de cada lingote de acero TWIP, seccionadas de la parte del fondo de cada lingote, con dimensiones de 3x3x1 cm. Así, mediante el procedimiento estándar de preparación metalográfica usando lija de SiC de agua y pulido con pasta de diamante, se realizó el ataque químico en caliente (a 60 °C) con el reactivo químico Nital a una concentración del 10% por 45 segundos, seguido de un segundo ataque en Gliceregia al 10% a temperatura ambiente por 2 minutos. Especial atención se puso en la limpieza de las probetas, realizando limpieza en ultrasonido por al menos 30 minutos. Mediante el uso de microscopia óptica, usando un microscopio óptico con banco para observación metalográfica Olympus PMG3, se tomaron una serie de micrografías a bajos aumentos para realizar el análisis del patrón de solidificación en cada zona del lingote, es decir, zona columnar y equiaxial, respectivamente, tal y como se indica en el arreglo matricial en la figura 2a. Además, con la intensión de estimar la resistencia mecánica de las zonas del patrón de solidificación, se realizaron mediciones de microdureza Vickers, aplicando una carga de 4.9 N durante 10 s. Cada indentación se realizó con una distancia de separación entre indentaciones de 0.5 mm (ver figura 2b).

Usando las micrografías obtenidas por microscopia óptica se reconstruyó el patrón de solidificación en cada acero TWIP en un arreglo tipo collage. De esta manera, empleando el software SigmaScan Pro, fue posible realizar la medición de la longitud tanto de los brazos dendríticos primarios, en la zona columnar y equiaxial, respectivamente, como de los brazos dendríticos secundarios, en la zona columnar y equiaxial, respectivamente. Además, también se realizó la medición del tamaño de grano austenítico, tanto en la zona columnar como en la equiaxial, respectivamente. Además, también se midió la distancia a la cual se encuentra la zona de transición columnar- equiaxial (CET) desde la superficie libre del lingote, en cada acero TWIP. El valor promedio de estas mediciones fue tomado para realizar las comparaciones entre las zonas columnar y equiaxial.

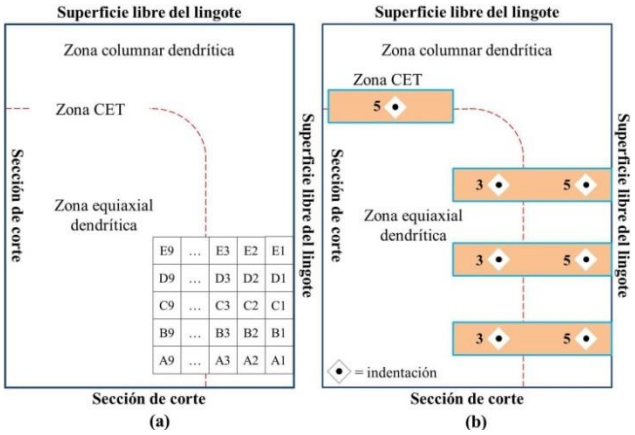


Figura 2. a) Imagen del procedimiento experimental para analizar el patrón de solidificación y la microestructura dendrítica y b) Metodología para la medición de microdureza Vickers.

Finalmente, una caracterización detallada tanto de la microestructura como de partículas precipitadas alojadas en la matriz y en los límites de grano austenítico. Para ello, probetas de 1x1x1 cm fueron preparadas metalográficamente, adicionando un pulido fino con silica coloidal de 60 nm por varios minutos, con lo cual el acabado superficial fue mejorado. Siguiendo el ataque químico descrito anteriormente, un tercer ataque químico fue realizado con Nital al 10% durante 10 s a 60 °C, seguido de una limpieza en ultrasonido por 30 min.

De esta manera, las probetas fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSC-6000 Plus Neoscope operado a varios voltajes, desde 10 hasta 20 keV. Análisis químicos elementales se realizaron en conjunto con barridos en línea, con la finalidad de estimar el grado de segregación en la estructura de colada de los aceros TWIP.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X

En la figura 3 se presenta los patrones de difracción obtenidos en los tres aceros TWIP. Se puede observar que los aceros TWIP presentan los picos característicos de la fase austenita, y a su vez una tendencia a la formación de la fase ferrita-(α) y martensita épsilon-(ε) es evidente. La formación de estas fases se promueve como consecuencia del fenómeno de segregación, ocurrido durante la solidificación y el enfriamiento posterior del acero.

En general, se pueden presentar reacciones peculiares de transformación de fase $\gamma_{fcc} \rightarrow \varepsilon_{hcp} \rightarrow \alpha_{bcc}$ derivadas de la misma composición química, debido a que los elementos en soluto logran modificar las distancias interplanares al entrar en solución sólida como elementos sustitucionales o intersticiales y, por ende, modifican la energía interna de la red, lo cual modifica también localmente la energía de falla de apilamiento (EFA) (Salas, 2020b).

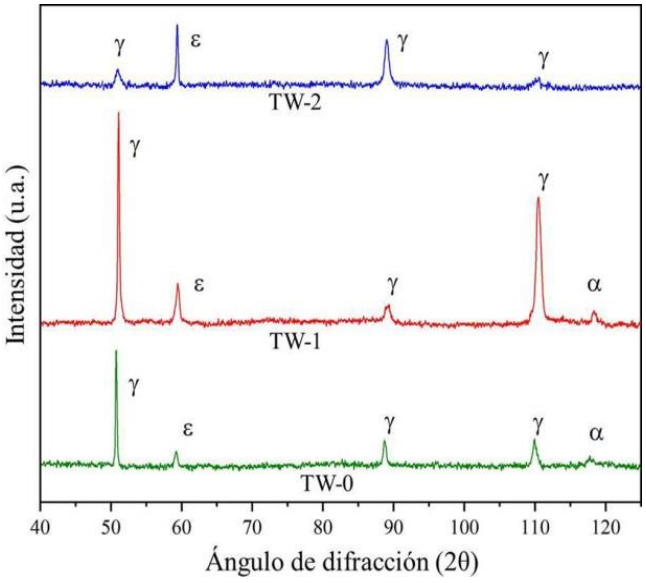


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X en la condición de colada en cada uno de los aceros TWIP.

A medida que el contenido de boro en el acero TWIP se incrementa, se observa que la intensidad de la fase α permanece constante en los aceros TW-0 y TW-1, sin embargo, la intensidad de la fase ε aumenta en los tres aceros. Inclusive, en el acero con la máxima concentración de boro (TW-2) ya no presenta la fase α y se hace muy intensa la intensidad de la fase ε en comparación con la fase γ.

Predicción de fases en JMatPro

La figura 4 muestra los calculos termodinámicos teóricos para la transformación de fases y la formación de otras segundas fases en condiciones de equilibrio, en función de la temperatura. En los tres aceros TWIP se observa que la temperatura de liquidus, temperatura a la cual inicia el proceso de solidificación es de 1375.83 °C. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de boro, la temperatura de término de la solidificación (línea de solidus) varia en cada acero, presentando una mayor temperatura en TW-0 (1312.78 ° C), seguida de TW-1 (1280°C) y al último TW-2 (1190°C).

Este comportamiento indica que la presencia de boro provoca el aumento de la zona bifásica líquido-sólido, también conocida como zona de mushy, provocándose así un mayor grado de segregación en la estructura de solidificación, debido al mayor tiempo en alcanzarse la cristalización en el acero.

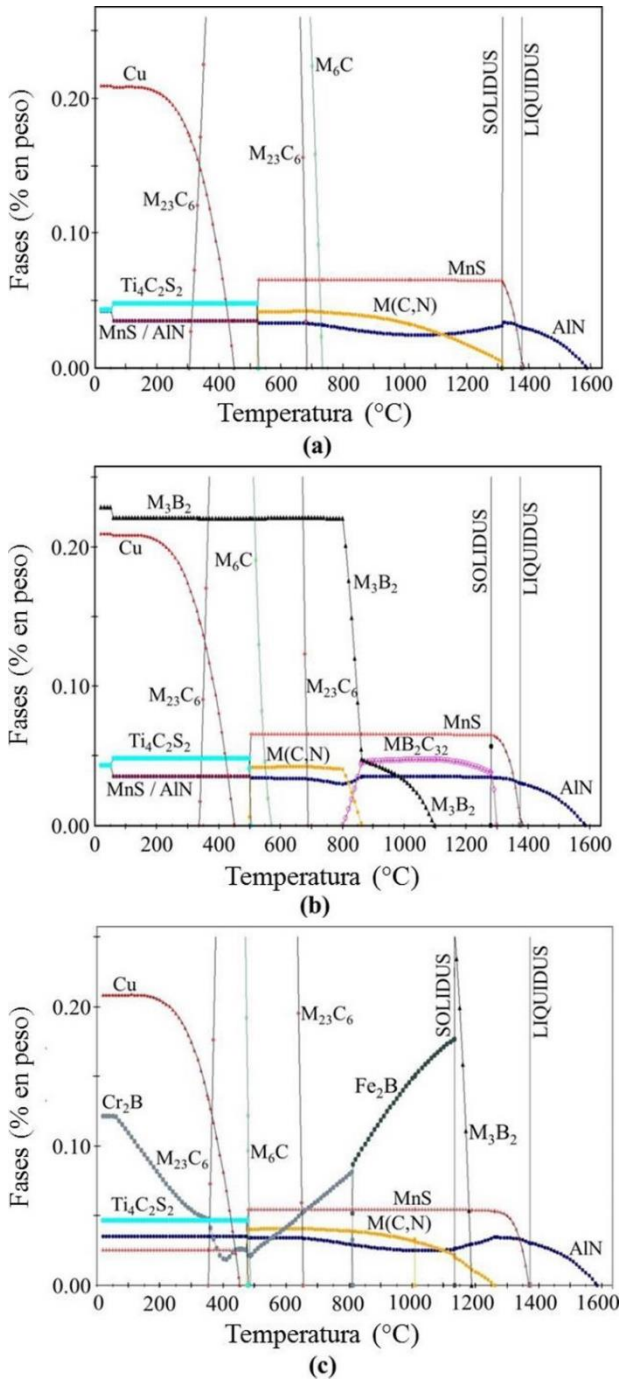


Figura 4. Diagramas de transformación de fases y de formación de segundas fases calculados mediante el software JMatPro en el acero TWIP: a) TW-0, b) TW-1 y c) TW-2.

Por otro lado, el compuesto AlN se forma desde el estado líquido en los tres aceros, y prácticamente permanece constante en 0.045% hasta temperatura ambiente. Se ha indicado que la tasa a la cual este compuesto precipita es controlada por una fuerza mortriz química que afecta la estructura de solidificación, es decir, promueve el aumento de la zona columnar y, en consecuencia, su precipitación en los límites de grano genera fragilización (Wilson, 1988). Respecto a la precipitación del compuesto MnS, una inclusión no-metálica, se observa que éste se forma justo al inicio de la solidificación en los tres aceros en una cantidad igual a 0.070%. Se observa que parte del S del MnS se descompojne para formar el compuesto $Ti_4C_2S_2$ en los aceros TW-0 y TW-1, a las temperaturas de 510 y 500 °C. Sin embargo, un comportamiento diferente sucede en TW-2, comportamiento atribuido al efecto del contenido de boro en el acero TWIP.

En el acero TW-0 también se observa la presencia de precipitados del tipo M(C,N), además de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_6C. Este tipo de precipitados nuclean en los límites de grano y en zonas interdendríticas dentro de los granos de austenita. Lo que puede porducir: (i) la disminución de la concentración en solución sólida y por ende la disminución la EFA; (ii) cementita precipitada en los límites del grano, perjudicando la tenacidad del material (Dong, 2018). En el acero TW-1 se puede observar la apración de boruros del tipo M_3B_2 a una tempreratura aproximada de 1100°C, cuya concentración aumentan conforme disminuye la temperatura. También se observa la presencia de carboboruros del tipo MB_2C_{32}, los cuales afectan las propiedades del material, al igual manera que lo hacen los carburos. Finalmente, respecto al acero TW-2, se observa la misma tendencia de formación de precipitados, sin embargo, se observa la presencia del precipitado Fe_2B, los cuales son dañinos para el material debido a que es habitual la formación de microgrietas en la superficie. Estas microgrietas pueden llevar a que el material se fracture al aplicar un esfuerzo mecánico, por tanto, se debe evitar la presencia de estos precipitados.

También se observa la formación del compuesto Cr_2B, el cual, tal y como se percibe, se forma al sustituir al hierro en la formación de boruros. Estos boruros provocan un incremento en la dureza del material, a mayor cantidad de cromo mayor será la difusión de boro hacia los borde de grano. Sin embrago, se ha indicado que su presencia de compuesto de boro con estequiometría compleja en el acero TWIP promueven una disminución de la resistencia a la corrosión en las condiciones de colada y de laminado en frío (Salas, 2020). Por otro lado, es muy importante mencionar que la formación del compuesto BN se ha suprimido gracias a la presencia del Ti en el acero. El hecho de microalear con Ti el acero TWIP permite que el N disuleto en el metal líquido por afinidad química reaccione con la mayor cantidad de Ti, dejando libre una mayor cantidad de átomos de boro para que formen otro tipo de precipitados a para que difunda a los límites de grano de la austenita, aumentando la fuerza de cohesión de éstos y disminuyendo la fragilidad provocada por microcavidades.

Caracterización de la estructura de colada

La figura 5 muestra la estructura de solidificación del acero TW-0, en la cual se diferencian entre sí la zona columnar de la equiaxial.

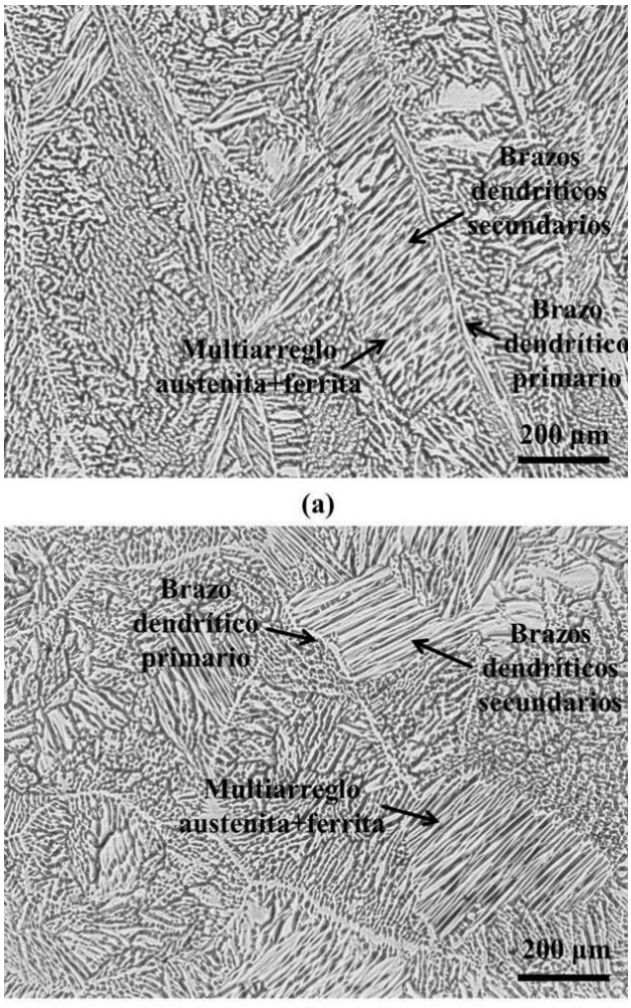


Figura 5. Microestructura del patrón de solidificación en el acero TW-0: a) Zona columnar y b) Zona equiaxial.

Se observa que la microestructura de solidificación es diferente a la típica encontrada en la mayoría de los aceros colados, consistiendo de dendritas ramificadas tanto en la zona columnar como en la equiaxial (Kurz, 2018). En su lugar, se han formado dendritas conteniendo en un solo lado del brazo primario brazos dendríticos secundarios. Además, el tronco principal de la dendrita que no tiene brazos dendríticos secundarios forma parte del límite de grano de la austenita. Anteriormente, a este tipo de morfología de las dendritas se le ha llamado cristalización incoherente (Salas, 2020). Así, este comportamiento ayuda a visualizar el límite de grano en el acero TW-0.

Otra caracteristica importante de mencionar es que se han desarrollado a lo largo de la microestructura, tanto en la zona columnar como en la equiaxial, brazos dendríticos secundarios burdos y finos. Los burdos son cortos en longitud, en comparación de los finos, que son más largos. En el caso de que se presenten brazos secundarios dendríticos finos, se puede observar una especie de multiarreglo compuesto por capas alternadas de austenita+ferrita, yendo a lo largo del grano austenítico. Sin embargo, en el caso de los brazos secundarios burdos, el resto de la microestructura dentro del grano austenítico está compuesto por puntas de dendritas fracturadas durante la solidificación (Wang, 2019), promovido esto por fenómenos convectivos en el flujo del metal líquido durante la solidificación del acero.

Por otro lado, las figuras 6 y 7 muestran la estructura de solidificación en los aceros microaleados con boro, TW-1 y TW-2, respectivamente.

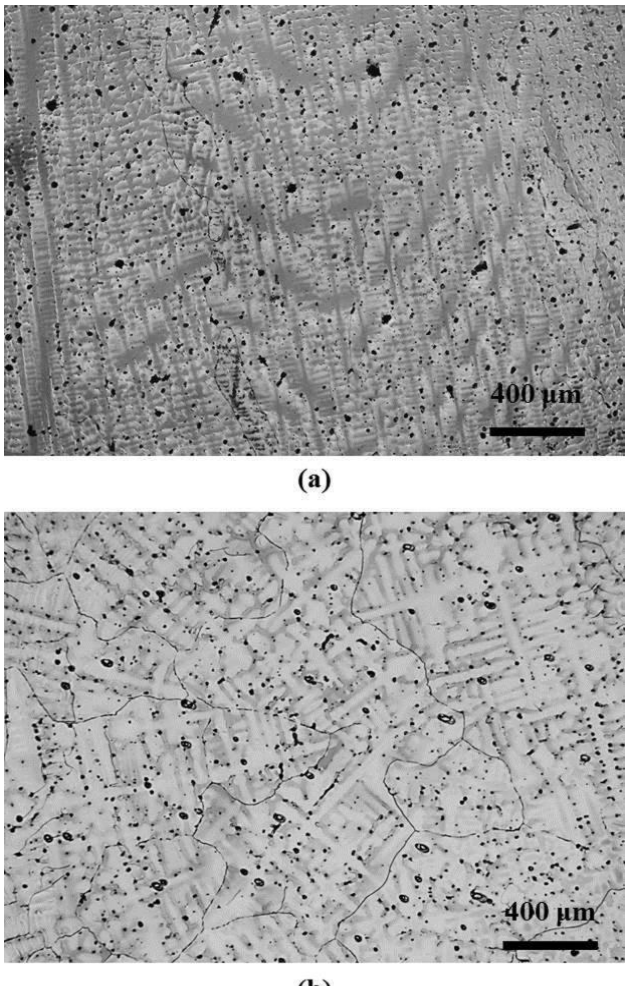


Figura 6. Microestructura del patrón de solidificación en el acero TW-1: a) Zona columnar y b) Zona equiaxial.

En ambos aceros se observa el típico patrón de solidificación compuesto por dendritas ramificadas, tanto en la zona columnar como en la equiaxial.

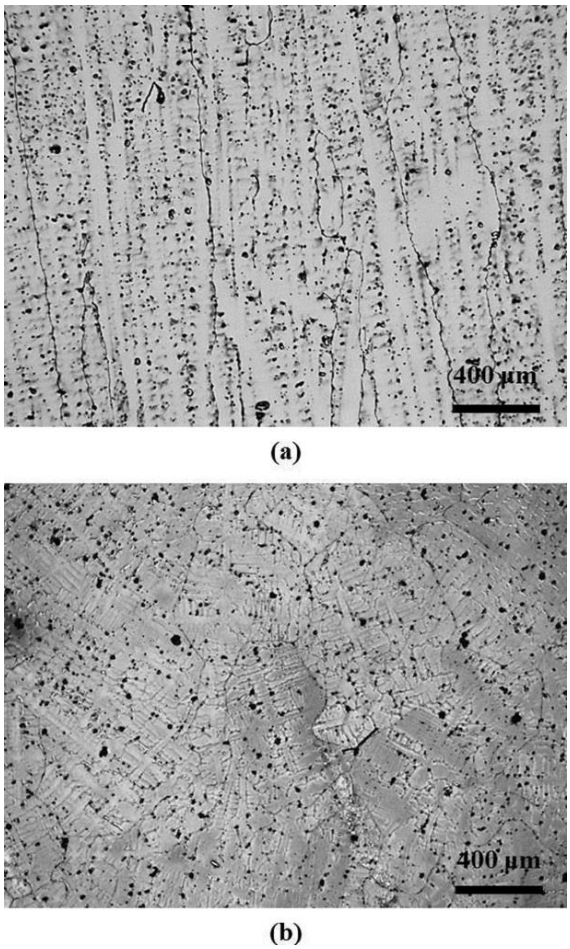


Figura 7. Microestructura del patrón de solidificación en el acero TW-2: a) Zona columnar y b) Zona equiaxial.

Además, a simple vista se observa un efecto de la adición de boro en la refinación de la estructura de solidificación, es decir, al incrementarse el contenido de boro se percive un mayor refinamiento, tanto en las dendritas columnares como equiaxiales. Este refinamiento se puede alcanzar gracias a que los átomos de boro pueden servir como sitios de nucleación para la cristalización de la austenita a través de un mecanismo de inoculación. De igual manera, al tratarse de un acero altamente aleado, la presencia de precipitados durante la solidiifcación tambien promueve el mismo mecanismo de inoculación. Sobre todo, para que suceda esto último, el precipitado debe de contener la misma estructura atómica que la matriz de la aleación.

La tabla 2 resume los resultados de las mediciones realizadas en los brazos dendriticos primarios y secudnarios a lo largo de las zonas columnar y equixial; así como del tamaño de grano en las mismas zonas. En términos generales, el efecto de refinamiento en la estructura de solidificación debido a la adición de boro se confirma. Los brazos dendríticos secundarios en la zona equiaxial tienen mayor longitud que los de la zona columnar. Esto debido al grado de homogeidad en la microestructura al alcanzarse la solidificación. El acero TW-0 tiene un tamaño de grano austenítico promedio de 770.09 µm en la zona columnar y de 531.86 µm en la zona equiaxial. En el caso de TW-1, estos valores corresponden a 656.24 y 423.02 µm, respectivamente. Finalmente, para el acero TW-2, se alcanzan valores de 577.20 y 344.87 µm, respectivamente. Esta misma tendencia sucede en el caso de las mediciones realizadas en los brazos dendríticos primarios y secundarios.

Tabla 2. Valores promedio de las mediciones realizadas en la estructura de colada de los aceros TWIP.

Descripción		TW-0	TW-1	TW-2
Zona Columnar	Longitud de brazo dendrítico primario (µm)	766.59	705.71	601.25
	Longitud de brazo dendrítico secundario (µm)	338.99	180.83	99.81
	Tamaño de grano austenítico (µm)	770.09	656.24	577.20
Zona Equiaxial	Longitud de brazo dendrítico primario (µm)	518.08	455.67	304.37
	Longitud de brazo dendrítico secundario (µm)	365.85	192.80	118.10
	Tamaño de grano austenítico (µm)	531.86	423.02	344.87
CET	Longitud desde la superficie libre del lingote hasta la zona de transición (mm)	10	7	6

En la figura 8 se puede comparar el perfil de segregación entre los tres aceros TWIP. La concentración tanto de Fe como de Mn disminuye en las regiones interdendríticas. Por el contrario, un incremento de los elementos Al, Si y C se presenta en las mismas regiones interdendríticas. Se remarca de nuevo que esta segregación puede generar fragilidad en el acero, sobre todo debido a la formación de partículas de segundas fases, tal y como se indicó anteriormente en la figura 4. De acuerdo a las capacidades del microscopio electrónico de barrido para captar la señal del boro, es que se puede percibir un lijero incremento de este elemento en los límites de grano.

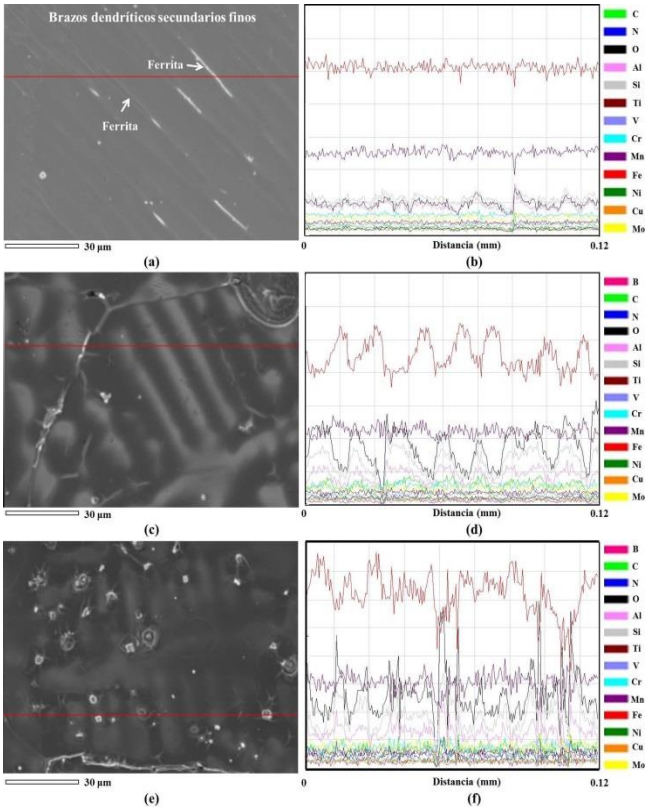


Figura 8. Perfil de segregación mediante análisis químico elemental por barridos en línea en la zona equiaxial del lingote de acero TWIP para: a-b) TW-0, c-d) TW-1 y e-f) TW-2.

Caracterización mecánica

De manera general para los tres aceros TWIP, en el perfil de microdureza mostrado en la figura 9 se puede observar que las zonas columnares presentan la mayor microdureza, debido a que son las zonas más cercanas a la pared del molde, donde se da una mayor cantidad de extracción de calor durante el enfriamiento y solidificación del acero (Wang, 2019).

Por otro lado, en la zona CET existe una dismunución de la microdureza, debido al cambio que representa pasar de la zona columnar a la equiaxial. Finalmente, en la zona equiaxial la microdureza disminuye y se uniformiza por efecto del tiempo consumido durante la solidificación al centro del lingote.

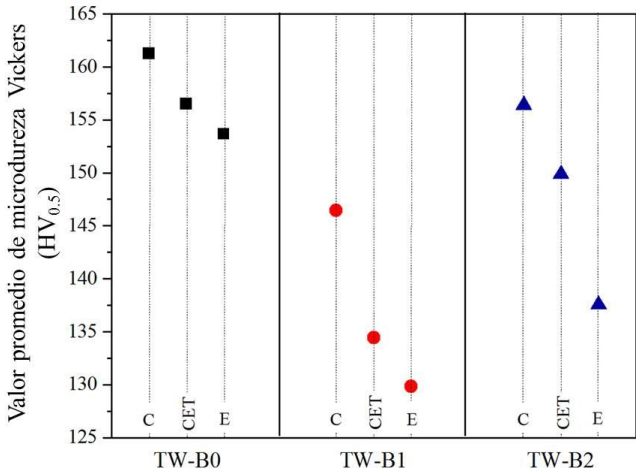


Figura 9. Perfil de microdureza en cada una de las zonas del lingote de acero TWIP en función del contenido de boro.

Así mismo, los altos valores de dureza en el acero TW-0 se pueden explicar en función del efecto que proporciona contar con una estructura dendrítica incoherente, ya que las regiones de brazos dendríticos secundarios finos propician una resistencia a la penetración debido al multiarreglo de las fases de austenita y ferrita. Ahora bien, en el caso de los aceros que contienen boro, el acero TW-2 presenta los mayores valores en comparación con TW-1. Esto de debe al hecho de que se ha promovido un mayor refinamiento de la estructura de colada, en términos del tamaño de grano austenítico como de las mismas dendritas. Además, se debe de tener en cuenta que los calculos realziados en JMatPro han indicado la formación de una mayor población de partículas de boro, lo cual también incrementa la dureza del acero.

Conclusiones

Los resultados del presente trabajo de investigación muestran un efecto benéfico de la microadición de boro al acero TWIP al promover la refinación de la estructura de colada por un mecanismo inoculante, ya que el boro aumenta la región bifásica liquido-sólido, disminuyendo la temperatura de la línea de solidus, donde el efecto de otros elementos soluto también promueve la cristalización. Además, se encontró que en el acero sin microalear predomina una estructura dendrítica incoherente, tanto en la zona columnar como en la equiaxial. El tronco principal de la dendrita delimita el límite de grano austenítico y los brazos dendríticos secundarios crecen hacia el interior del grano en formas burdas y finas; donde éstas últimas se caracterizan por presentar un arreglo tipo multicapa austenita+ferrita.

Por el contrario, en los aceros que contiene boro se obtuvo una estructura dendrítica coherente bien establecida.

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT No. IA104219. Los autores también agradecen al Dr. F. Chávez-Alcalá y a los profesores I. Guadarrama-Hernández y F. Gutiérrez-López de la ESIQIE-IPN por el apoyo en la fabricación del acero. Así mismo, expresan su agradecimiento a los profesores G. González-Mancera, S. García-Galán y G. Arámburo-Pérez, I. Chaparro-Reyes y F. Flores-Álvarez de la FQ-UNAM por su apoyo en la parte experimental, al facilitar el uso de equipo e instalaciones.

Referencias

Allain S., Chateau J., Bouaziz O., Migot S., Guelton N. (2004). Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanism in Fe-Mn-C alloys. *Materials Science and Technology A*, 387- 389, 158-162.

Dong Y., Sun Z., Xia H., Feng J., Du, J., Fang W., Liu B., Wang G., Li L., Zhang X. (2018). The influence of warm rolling reduction on microstructure evolution, tensile deformation mechanism and mechanical properties of an Fe -30Mn-4Si-2Al TRIP/TWIP steel. *Metals*, 8, 742.

Grajcar A., Kalinowska-Ozgowicz E., Opiela M., Grzegorczyk, B., Kalinowska-Ozgowicz E. (2012). Segregation of alloying elements in thermomechanically rolled medium-Mn multiphase steels. *Journal of Archievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 55, 256-264.

Haldar Arunansu, Suwas, Satyam, Bhattacharjee, Debashish. (2009). Microstructure and Texture in Steels: And Other Materials, E-Publishing, Springer-Verlag, Londres.

Keele S. (2014) World Auto Steel: "Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines", Version 3, International, pp. 27-276.

Kim X. (2012). Multiphase particle-size grouping model of precipitation and its application to thermal processing of microalloyed steel. Tesis de doctorado. Universidad de Illinois, USA.

Kurz W., Fisher D.J., Trivedi R. (2018). Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: Dendrites and cells from 1700 to 2000. *International Materials Reviews*, 64, 311–354.

Loveday S. (2017). Tesla Model 3 Aluminum, Steel, High-Strength Steel Mix Revealed. Recuperado el 20 de Septiembre de 2020, de https://insideevs.com/news/334582/tesla-model-3-aluminum-steel-high-strength-steel-mix-revealed/

Ludovic S., Daniel K. (2012). Steel – material of choice for automotive lightweight applications. *Conference Paper*, 5, 23 - 25.

Mesquita R., Schneider R., Steineder K., Samek L. Arenholz E. (2013). On the austenite stability of a new quality of twinning induced plasticity steel, exploring new ranges of Mn and C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44, 4015-4019.

Salas A.E. (2014). Estudio de la ductilidad en caliente de aceros Fe-Mn-C-Al-Si de plasticidad inducida por maclaje (TWIP). Tesis de doctorado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Salas A.E., Altamirano G., Flores J., Chávez F., Salinas A., Figueroa I., Lara G. (2020). Influence of the as-cast and cold rolled microstructural conditions over corrosion resistance in an advanced TWIP steel microalloyed with boron. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 4034-4043.

Wang T. (2019). Multi-dimensional characterization and controlling of microstructure evolution during solidification of metallic alloys. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 580, 012013.

Wilson F.G., Gladman T. (1988). Aluminum nitride in steel. *International Materials Reviews*, 33, 221–286.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Recubrimiento de níquel por vía electrodepósito en electrodos de acero 304 acoplados a un electrolizador alcalino

Flores Melo Luis Manuel[1], Soriano Moranchell Froylan Alonso[2], Pérez Hernández Jesús Nahúm[2], González Huerta Rosa de Guadalupe[2], Arce Estrada Elsa Miriam[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación de Electroquímica, UPALM, Edi. 7. Zacatenco. Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: melomano182.mm@gmail.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Recubrimiento,
Níquel,
Electrodepósito

Keywords:
Coating,
Nickel,
Electrodeposition

RESUMEN

Para el proceso de producción de hidrógeno vía electrolisis alcalina del agua, se han diseñado electrodos que son estables en condiciones alcalinas, pero sus costos son excesivos. En este trabajo, se utiliza el acero inoxidable 304 por su bajo costo, su estabilidad química y su bajo sobrepotencial. Sin embargo, en condiciones alcalinas el acero 304 se corroe generando Fe_3O_4 y Cr (VI). De manera de evitar este proceso se optó por recubrirlo mediante electrodepósito con una película de níquel. Se observó una mejor resistencia a la corrosión del acero en condiciones alcalinas y una disminución de cromo hexavalente en el electrolito.

ABSTRACT

For the hydrogen production processes in alkaline water electrolysis, electrodes have been designed that are stable under alkaline conditions, but their costs are high. In this work the 304 stainless steel is used for its low cost, chemical stability and low overpotential. However, under alkaline conditions, 304 steel corrode generating Fe_3O_4 and Cr (VI). In order to avoid this process, we chose to coat the steel by electrodeposition with a nickel film. The better corrosion resistance of the steel was observed under alkaline conditions and a decrease in chromium (VI) in the electrolyte.

Introducción

Hoy en día, la obtención de hidrógeno como una alternativa a las necesidades energéticas que requiere la humanidad juega un papel muy importante. Esto es debido al aumento de los costos energéticos provocados por la incertidumbre en la disponibilidad de futuras reservas de hidrocarburos (Bockris et al., 1981), así como también por la preocupación sobre el calentamiento global y el cambio climático, que se le atribuyen a las emisiones de dióxido de carbono provocadas por el hombre, y por el exceso de combustibles fósiles utilizados (Turner et al., 1999).

Claramente, el hidrógeno se ha percibido como una alternativa válida a los combustibles fósiles debido a que es un combustible limpio. Por lo que es una de las soluciones para el suministro de energía sostenible en la llamada "economía del hidrógeno" (Bockins y Veziroglu, 2007). Existen diversos métodos para producir hidrógeno ya que no se encuentra libre en la naturaleza, siendo la electrolisis uno de los métodos de mayor interés, esta desempeña un papel muy importante que involucra la producción de hidrógeno puro (>99,9%) (Pletcher y Li, 2011), conversión y almacenamiento, haciendo más eficiente y menos costosa la producción de hidrógeno por esta técnica.

Sin embargo, uno de los problemas que enfrentan los electrolizadores, es la corrosión en los electrodos, por ello la búsqueda de materiales que resistan a la corrosión se ha vuelto para los investigadores un reto, el acero inoxidable se señaló como material para la producción de electrodos baratos, pero estos no toleran ambientes altamente alcalinos, ya que después de un tiempo de servicio se corroen produciendo cromo hexavalente dañino para el ser humano (Soriano et al., 2020). Para ello la selección de material y las modificaciones de los electrodos en el diseño de la celda son importantes en la electrólisis del agua.

En este trabajo de investigación se analizara algunas posibilidades de modificar la superficie del acero 304 con recubrimientos de Ni y Ni-X para los electrodos del electrolizador buscando que sean resistentes a la corrosión, pero que también sus propiedades electrocatalíticas sean las óptimas para la reacción de evolución de oxígeno (REO) e hidrógeno (HER) .

Una vez obtenidos materiales de electrodo con óptimo desempeño, se evaluará su resistencia a la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica en las mismas condiciones de servicio de un electrolizador alcalino.

Metodología

Electrodepósito

Para este trabajo se utilizó acero inoxidable 304 calibre 20 como material para utilizar en el sustrato para los electrodos (ánodo y cátodo). Se depositó un acabado de níquel sobre la superficie de acero inoxidable 304 para mejorar la resistencia a la corrosión, mediante un proceso de electrodeposición, esta es una técnica electroquímica, en la que una capa delgada de níquel metálico se deposita sobre el sustrato. Este proceso consta de tres pasos:

Limpieza: Esta etapa incluye un pulido mecánico de las placas, con lijas de diferentes calibre y enjuague con agua desionizada, la siguiente limpieza de las placas es mediante una solución desengrasante (tensioactivos), aplicando una corriente (5-7 Adm^{-2}) a las placas de acero inoxidable 304, para producir una reacción y liberar oxigeno de esa forma limpia la superficie de impurezas orgánicas.

Decapado: Para un buen deposito es necesario una buena adherencia, para ello se requiere un pretratamiento en el acero inoxidable y esto se logra mediante un proceso electroquímico con una solución de $NiCl_2$ 240 g/L y HCl (120 ml/L). aplicando un voltaje de 2.5 V. De esta forma el hidrógeno formado en la solución decapa la superficie del electrodo.

Depósito de níquel: Para la electrodeposición se utilizó un baño de níquel Watts mezclando 300g/L $NiSO_4$ $6H_2O$, 60 g/L $NiCl_2$ y 45 g/L H_3BO_3 y una temperatura de 55 a 60 °C y un pH 4.5 y una corriente de 5.4 dm^2 y 20 min de agitación.

La protección contra la corrosión en diversass aplicaciones depende principalmente del espesor de la capa de níquel, para el calculo del espesor se utilizó la ecuación (1) calculando el tiempo en el cual la placa estaría sumergido en el baño Watts, y así obtener el espesor deseado dado en micrómetros (µm).

$$t = \frac{(n)(F)(\delta)(A)(h)}{(i)(PM)} \qquad (1)$$

donde (t) es el tiempo que estará sumergido en el baño watts en segundos, (n) el numero de moles de la solución, (F) la constante de Faraday, (δ) la densidad de la solución dada en (g/cm^3), (A) el área del electrodo expuesta al electrolito dada en cm^2, (h) el espesor deseado en (µm, (i) la corriente aplicada en el baño para que se dé el electrodepósito y por último (PM) el pesomolecular.

Caracterización física

Se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología de la superficie del niquelado

utilizando un equipo Sirion FEGSEM. Para la difracción de rayos X (XRD) fue para analizar la superficie de electrodos de acero inoxidable y niquelado después de 70 h de funcionamiento utilizando el equipo Bruker D2, utilizando un parámetro de difracción 2θ y un rango de 20° a 80°, radiación Cu Kα (λ=1.5418Å) fue utilizada en la experimentación.

Resultados y discusión

Electrodepósito

En la figura 1(a y b) se muestra la apariencia y la morfologia del depósito la cual fue obtenida mediante SEM (b) y el porcentaje composicional de niquel metalico por (EDS) en la figura (c).

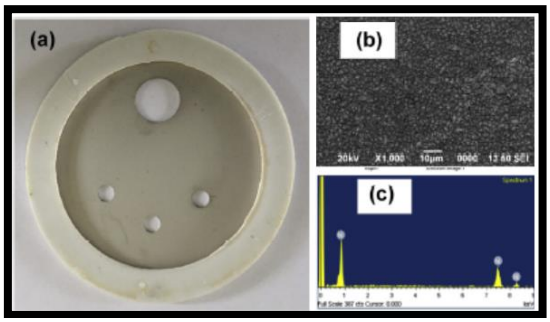


Figura 1. Electrodo con electrodeposito de níquel antes de operación del electrolizador: a) Apariencia del cátod y ánodo, b) Imagen SEM a 60µm, c) Espectro composicional del electrodeposito de níquel.

Rendimiento del electrolizador

Las pruebas de los electrodos en el electrolizador se realizaron con los electrodos de acero inoxidables (SSE) donde se observo que el electrolizador requeria un voltaje de (4,1V)- Con los electrodos con electrodeposito de níquel (NiEE) el voltaje requerido fue de (4.4V). Despues de 70 horas de operación el voltaje de los electrodos de acero inoxidable fue menor que el voltaje requerido para los electrodos recubierto de níquel, esto se debe a que el electrodeposito de níquel tenia una conductividad más baja que la del acero inoxidable. De acuerdo a (Shreir et al., 2000) el níquel se descompone lentamernte en el medio alcalino formando una capa pasiva.

El mecanismo de formación de la película implica la absorción de iones OH^- para formar una capa prepasiva y puede proceder en tres pasos consecutivos como son los siguientes (Di Bari, 2010).

$$Ni + OH \rightarrow NiOH_{absorbido} + e^- \quad (2)$$

$$NiOH_{absorbido} \rightarrow NiOH^+ + e^- \quad (3)$$

$$Ni + OH \rightarrow NiOH_{absorbido} \quad (4)$$

Las siguientes reacciones son responsables de la transición del comportamiento activo a pasivo:

$$NiOH_{absorbido} + OH^- \rightarrow Ni(OH)_{2\downarrow} + e^- \quad (5)$$

$$Ni(OH)_{2\downarrow} \rightarrow NiO_{\downarrow} + H_2O \quad (6)$$

La formación de la capa pasiva y la disolución de Ni da como resultado la competición de estas reacciones. En potenciales donde las reacciones 4 y 5 son posibles, en concecuencia al aumenta el porcentaje de la superficie cubierta con la pelicula de óxido, la densidad de corriente disminuye.

Análisis del electrodo

La figura 2 muestra las imágenes de los electrodos niquelados (cátodo y ánodo) despues de 70 h de funcionamiento. La superficie del ánodo muestra un cambio de color un poco mas grisáceo figura 2 (a) el electrodo fue analizado mediante la técnica de XRD, el difractograma muestra $Ni(OH)_2$ como se observa en la figura 2 (b) esto nos demuestra los mecanismo de reacción descritos anteriormente la ecuaciónes (2) y (5) tiene congruensia. La superficie del cátodo tambien muestra una capa gris figura 2 (c) este electrodo tambien se analizó mediante la técnica XRD, el difratograma muestra Ni y NiO los resultados mostrados en el diagrama figura 2 (d) los resultados arrojan muestras de Ni y NiO.

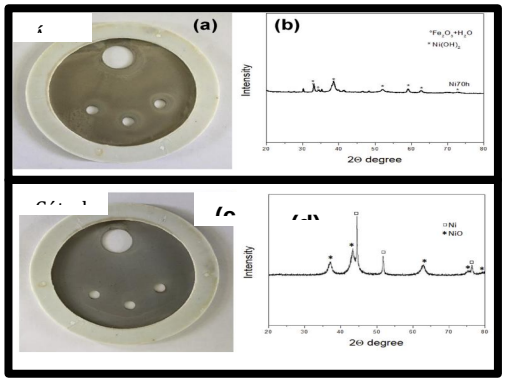


Figura 2. Electrodo con electrodeposito de níquel despues de 70 horas de operación del electrolizador: a) Apariencia ánodo, b) Espectro composicional del anodo con electrodeposito de níquel c) apariencia del cátodo d) Espectro composicional del anodo con electrodeposito de níquel.

En la figura 3 se muestran las imágenes de SEM a 10 µm y a x1000 aumentos la figura 3 (a) es la imagen del ánodo despues de 70 hrs de trabajo, la figura 3 (b) es la imagen del cátodo despues de 70 hrs de trabajo, mientras que la imagen de la figura 3 (c) es el electrodeposito antes de haber sido puesto a operación por 70hr de funcionamiento, como se puede observar las comparación de las superficies estas cambia, la figura 3

(a) y (b) muestra una superficie homogénea sin el granulado original que se observa en la figura 3 (c) donde se puede observar una morfologia granular compacta.

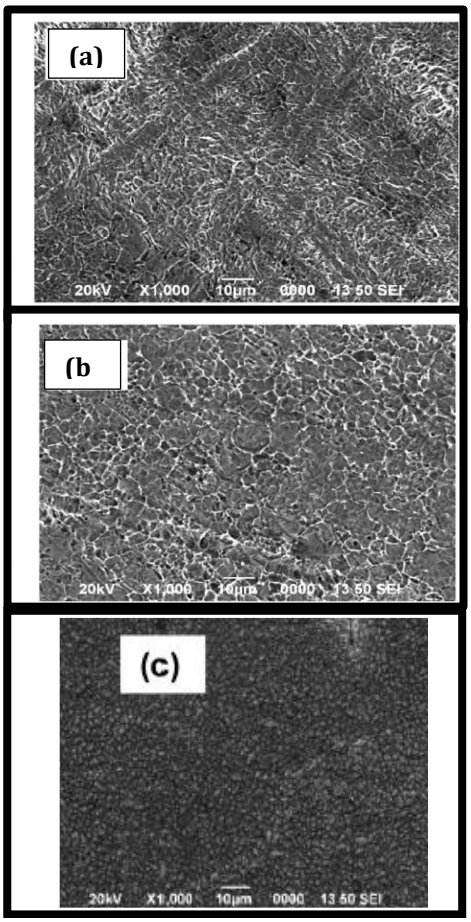


Figura 3. Electrodo con electrodeposito de níquel a) Apariencia ánodo, b) Apariencia del cátodo despues de 70 hr. De operación c) Apariencia original de los electrodos con electrodeposito de níquel antes de operación en el electrolizador.

Por ultimo, se expusieron los electrodos cátodo y ánodo con electrodeposito de niquel a exposicón de 400 h de trabajo en el electrolizador alcalino, donde se pudo observar figura 4 como el recubrimiento de níquel se partió y se desprendió, dejando expuesto el acero inoxidable 304, esto debido al tiempo prolongado de exposición.

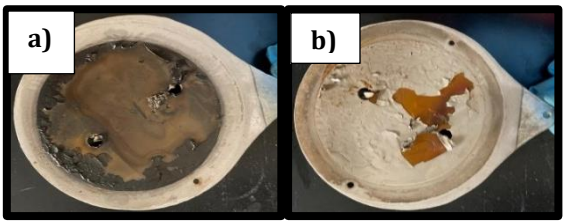


Figura 4. Apariencia de los electrodo con electrodeposito de níquel a 400 hr de trabajo a) Cátodo b) Ánodo.

Conclusiones

Los análisis SEM y XRD indican cambios en la morfología de los electrodos después del proceso de electrólisis.

Después de 70 horas de funcionamiento del electrolizador, el depósito de níquel en los electrodos permanece estable, pero después de 400 horas el depósito se desprende y deja expuesta la superficie de acero inoxidable.

De acuerdo con esos resultados

Se realizarán depósitos de 40 y 80 micras para analizar su estabilidad.

Se realizarán depósitos de NiCo para determinar su desempeño como electrodo en un electrolizador alcalino.

Agradecimientos

Agradecimiento al CONACYT por la beca otorgada, al IPN por la beca BEIFI y al IPN-SIP por el proyecto multidisciplinario 2024

Referencias

Bockris R.E., O'M. J., Conw B.E., White E. (1981). Comprehensive Treatise of Electrochemistry. *Compr. Treatise Electrochem,49,*p.622

Di Bari GA.(2010). Modern electroplating. 1ª Ed John Wiley & Sons Inc, Cap 3

Hernández J.H. (2018). Desarrollo de electrodos modificados para electrólisis alcalina y su acoplamiento a un reactor oxihidrógeno. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Pletcher D., Li X. (2011). Prospects for alkaline zero gap water electrolysers for hydrogen production. nt. *J. Hydrogen Energy,23*,15089-15104.

Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T.(2000) In: Metal/environment reaction, corrosion. 3rd ed., p.200

Soriano Moranchell F.A., Sandoval Pineda J.M., Hernández Pérez J. N., Silvia Rivera U.S., Cortes Escobedo C.A, González Huerta R. de G. (2020). Electrodes modified with Ni electrodeposition decrease hexavalent chromium generation in an alkaline electrolysis process. Int. J. *Hydrogen Energy,26*, 13683–13692.

Turner J. A. (1999). A realizable renewable energy future. *Science, 285*, 687–689.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Influencia de la microestructura inicial en el grado de esferoidización en aceros AISI/SAE1045 y O-1

Pérez Fierro Luis Manuel, Sandoval Pérez Francisco, Altamirano Torres Alejandro*

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

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

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Martensita,
épsilon,
esferoidizado

Keywords:
Martensite,
epsilon,
spheroidized

RESUMEN

La presente investigación se enfoca en la influencia de la microestructura inicial de los aceros AISI 1045 y O-1, sometidos a un proceso de esferoidización a 700°C X 1,3,5 y 7 hrs, con la finalidad de analizar el grado de esferoidización con respecto al tamaño de grano, morfología y tiempo. Se encontró que una microestructura con granos finos de perlita llega a favorecer la esferoidización, debido al rápido rompimiento de las laminillas, por otro lado, con una microestructura martensítica, durante la esferoidización, da como resultado la perdida de la tetragonalidad de ésta fase, ocasionando la formación del carburo de transición épsilon, utilizado como centro de nucleación para la formación de los carburos globulares en los aceros 1045 y O1. A mayores tiempos de tratamiento, menor dureza de los aceros, debido al crecimiento del tamaño de grano de la fase ferrita (α), aunado a un proceso de coalescencia de carburos.

ABSTRACT

The present research focuses on the influence of the initial microstructure in AISI 1045 and O-1 steels, subjected to a spheroidization process at 700°C for 1, 3, 5 and 7 hours, in order to analize the spheroidization grade regarding the grain size, morphology and time. It was found that a microstructure with fine pearlite grain favors spheroidization because of the fast breaking of the lamellae, on the other hand, with a martensitic microstructure, during the spheroidization, it results on a lossing of the tetragonality of this phase, causing the formation of a epsilon transition carbide used as nucleation centers for the formation globular carbides in the 1045 and O-1 steels. At longer treatment times the lower the hardness of the steels, due to the increase in the grain size of alpha ferrite phase, together with a carbide coalescence process.

Introducción

Los aceros AISI/SAE 1045 y O-1 son aceros simples y aleados que tienen una importancia en diferentes áreas, como lo es: la ingeniería, construcción, uso doméstico, etc. Estos tipos de aceros son de las aleaciones comúnmente utilizadas para uso industrial en términos de calidades térmicas y económicas, y que obtienen este grado de importancia, debido a la facilidad de fabricación y un amplio rango de propiedades mecánicas. Considerando que el gran número de propiedades mecánicas que se pueden modificar a los aceros, son en su gran mayoría el resultado de los tratamientos térmicos a los que pueden sujetarse estos materiales metálicos, es necesario entender la gran importancia que tienen estos en su proceso de conformado. (Avner S. H. 1979; Atanu S., Dipak K.M., Joydeep M 2017)

El tratamiento térmico de esferoidización tiene como objetivo proporcionar una ductilidad y dureza mínima a los aceros, debido a la formación de carburos de cementita (Fe_3C), también definidos como Fe_3C esferoidal, que se encuentran distribuidas en una matriz ferrítica, ofreciendo poca resistencia a la deformación y proporcionando una mejora en las propiedades mecánicas de la aleación. Esta transformación tiene lugar mediante difusión del carbono sin cambiar la composición o las cantidades relativas de fases ferrita y cementita. La fuerza impulsora de esta transformación radica en la disminución del límite de fase α Fe_3C. (O. Altuntas, A. Güral 2017; Kumar. S. A. 2003)

La característica primordial de una microestructura esferoidizada es su estabilidad microestructural, debido a que presenta ferrita libre de formación y Fe_3C en forma esférica; presentando menor área intersticial por volumen de partículas, dando como resultado una buena ductilidad y baja dureza, que son propiedades fundamental para los aceros que serán sometidos a deformaciones severas en frio o acabado superficiales previo al su acabado final. (Askeland. D. R., Wrigth. W. J. 2017; Atanu S., Dipak K.M., Joydeep M 2017)

La estructura de carburos globulares se puede obtener por un calentamiento prolongado, de materiales rolados, enfriados lentamente o normalizados, a una temperatura justo por debajo de la temperatura crítica inferior. Tal operación se conoce como "recocido subcrítico". Unos de los parámetro de importancia es el tiempo de tratamiento que necesita para que se pueda dar el fenómeno de esferoidización en los aceros, ya que el tiempo estimando están entre las 15 a 60 horas de tratamiento, siendo un objeto de estudio debido a la importancia que es utilizar este tratamiento a nivel industrial para los procesos de conformado en frio. (Mangoonon. P. L 1999)

Existen distintos tipos de tratamientos esferoidizantes, el cual tiene el misma finalidad, la única variable es la temperatura en la cual se lleva el proceso.

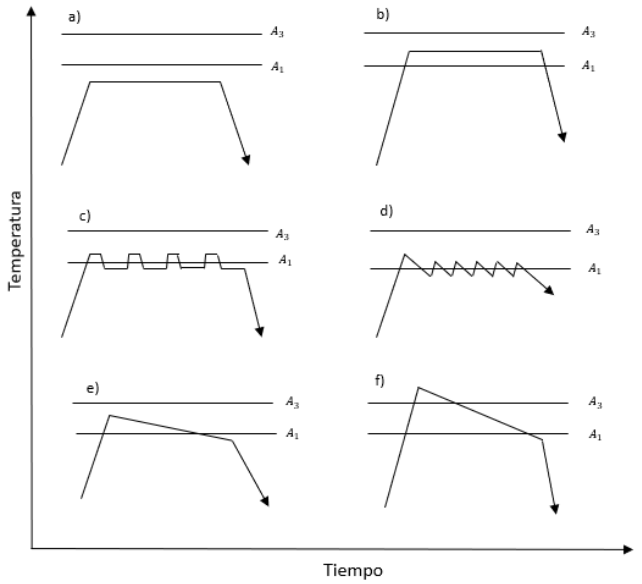


Figura 1. Diagrama esquemáticos de recocido de esferoidización

La esferoidización más simple se logra utilizando un recocido subcrítico prolongado, es decir, una permanencia prolongada de los aceros a una temperatura justo por debajo de Ac_1, también se encuentra el recocido intercrítico justo por arriba Ac_1, como se muestra en la figura 1-a y 1-b. Otro método consiste en calentar y enfriar alternativamente entre temperaturas justo por encima de Ac_1 y justo por debajo de Ac_1. El número de ciclos necesarios para una esferoidización efectiva puede ser de hasta cuatro (ver figura 1-c y 1-d), por otra parte, un método alternativo consiste en enfriar a una velocidad adecuada desde la temperatura mínima a la que se disuelven todos los carburos, de modo que se evita la reforma de una red de carburo; y el recalentamiento posterior se realiza de acuerdo con el primer o segundo método (figura 1-e). Por último, el método de esferoidización utilizado con más frecuencia consiste en austenizar total o parcialmente y luego enfriar muy lentamente en el horno o mantener el trabajo a una temperatura justo por debajo del punto Ac_1 como se muestra en la figura 1-f. (Kumar. S.A. 2003).

La finalidad de esta presente investigación es analizar el grado de esferoidización a distintos tiempo de recocido subcrítico y revenido, debido a la influencia de la microestructura inicial de las fases presentes y del tamaño de grano en los acero al carbono y grado herramienta, obtenidas por diferentes tratamientos térmicos y como ésto llega atribuir en el cambio de las propiedades de los aceros.

Metodología

Para estudiar el grado de esferoidización en los aceros al carbono y grado herramienta primero se sometieron a distintos tratamientos térmicos para poder modificar su microestructura inicial, con el objetivo de obtener una microestructura ferritico-perlítica para el acero 1045 y perlítica-cementita para el acero O-1, al igual que una microestructura martensítica para ambos aceros. La información de los aceros y especificaciones para el cambio microestructural con respecto a los tratamientos térmicos que serán sometidos se muestran en las siguientes tablas:

Tabla. 1. Composición química (% en peso) de los acero al carbono y grado herramienta de los aceros seleccionados.

AISI/SAE 1045				
C	Si	S	P	Mn
0.45%	0.25%	0.050%	0.040%	0.75%

AISI/SAE O-1				
C	Si	Mn	Cr	W
0.95%	0.30%	1.25%	0.50%	0.50%

Tabla. 2. Condiciones de tratamiento térmico para los aceros seleccionados.

	Aceros AISI	
Tratamiento termico	1045	O-1
Recocido completo	**T_A**= 845°C por 2 h, **T_E**= 650°C por 30 min. **M_E**= al aire	**T_A**= 815°C por 2 h. **M_E**= controlado
Normalizado	T_A= 900°C por 1h. **M_E**= al aire	**T_A**= 870°C por 40 min. **M_E**= al aire
Temple	**T_A**= 845°C por 1h. **M_E**= Agua	**T_p**= 845°C por 25 min, T_A= 815°C por 30 min. **M_E**= Aceite

T_A= T° de austenización, **T_E**= T° poscalentamiento, **T_p**= T° de precalentamiento, **M_E**= medio de enfriamiento

Posteriormente, fueron sometidos al tratamiento térmico de esferoidización a distintos tiempos, como se muestra en la tabla 3. Cabe mencionar que las probetas que fueron sometidas a un tratamiento de recocido completo y un normalizado, el tratamiento térmico de esferoidización correspondiente es un recocido sub crítico, y las probetas sometidas a un temple, el tratamiento de esferoidización es un revenido.

Tabla. 3. Condiciones del tratamiento térmico de esferoidización para los aceros seleccionados, que anteriormente, fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos.

	Aceros AISI	
Tratamiento termico	1045	O-1
Recocido completo y normalizado	**C=** 700°C por 1, 3, 5 y 7 h. **M_E**=controlado	
Temple	**C**= 650°C por 1, 3, 5 y 7 h. **M_E**= al aire	**C**= 700°C por 1, 3 ,5 y 7 hrs. **M_E**= Aceite

C= Calentar, **M_E**= medio de enfriamiento

Se realizó su respectiva preparación metalografica para poder así llevar acabo el análisis microestructural, posteriormente se determinó el número de tamaño de grano basándose en la norma ASTM-E112 las muestras sometidas a tratamiento térmico específicamente para su modificación microestructural, previo al tratamiento de esferoidización. Por igual se les realizaron los ensayos de durezas correspondientes en las escalas Rockwell B y C, baja la norma ASTM E18-19 a cada una de las muestras, para poder analizar el cambio de la dureza con base al tiempo de tratamiento de esferoidización.

Una de las partes fundamentales de esta investigación es el análisis del grado de esferoidización para cada muestra sometida a su respectivo tratamiento, con base a esto se realizó la cuantificación de las fases presentes con respecto al grado de esferoidización para las muestras sometidas a distintos tiempos de tratamiento, utilizando el Software Image Pro Plus, versión 4.1, a las microestructuras a 500X.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos proporcionan información sobre la influencia microestructural en el grado de esferoidización en los aceros AISI 1045 y O-1, con base al tiempo de tratamiento de globulizado. Las propiedades primordiales de los aceros dependen de su composición y el porcentaje de impurezas presente en la aleación. En la tabla 1 muestra la composición química de los aceros

utilizados en esta investigación, el cual, nos servirá como referencia para poder discutir los fenómenos presentes en el proceso de esferoidización de cada acero.

Se muestra en la figura 2 la microestructura inicial (muestras testigos) de los aceros AISI/SAE 1045 y O-1 antes de ser sometidas a los distintos procesos. El acero 1045 muestra una microestructura ferritico-perlítica, donde la ferrita esta precipitada en los límites del constituyente perlítico, obteniendo un número de tamaño de grano de 7 (ver tabla 4) y una dureza inicial de 19.9 HRC, y en el caso del acero O-1 se tiene una microestructura esferoidizada donde se observa la presencia de carburos aleados distribuidos uniformemente en una matriz ferritica, presentando una dureza promedio de 87 HRB.

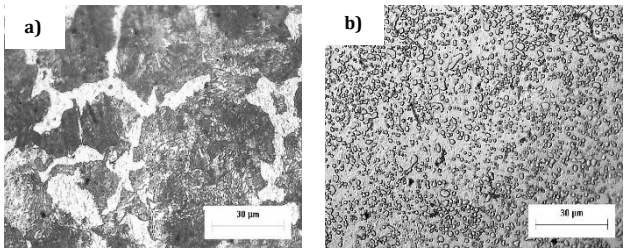


Figura 2. Microestructura inicial de los aceros AISI/SAE 1045 (a) y O-1(b). Atacada con Nital al 2%, a 20 X.

En las figuras 3 y 4 se muestran la microestructuras de los aceros 1045 y O-1 que fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos para cambio microestructural inicial, antes de ser sometidos al proceso de esferoidización.

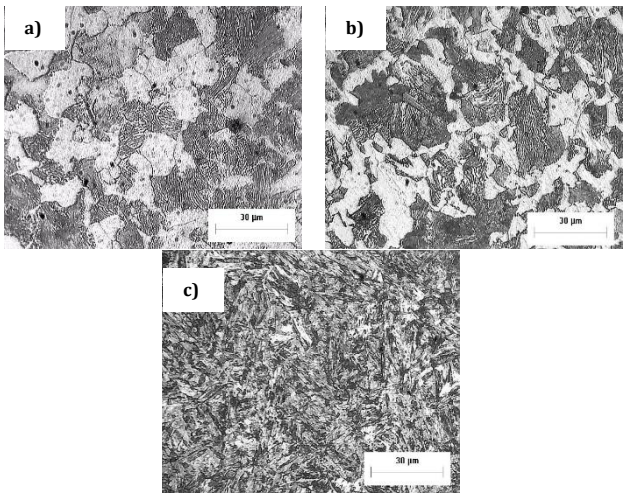


Figura 3. Microestructuras del acero AISI/SAE 1045 obtenías de distintos tratamiento térmicos. a) Recocido completo con dureza de 89 HRB y número de tamaño de grano 7, b) Normalizado con dureza 94 HRB y tamaño #8 c) Temple con dureza 61 HRC. Atacada con Nital al 2%, tomadas en microscopio óptico.

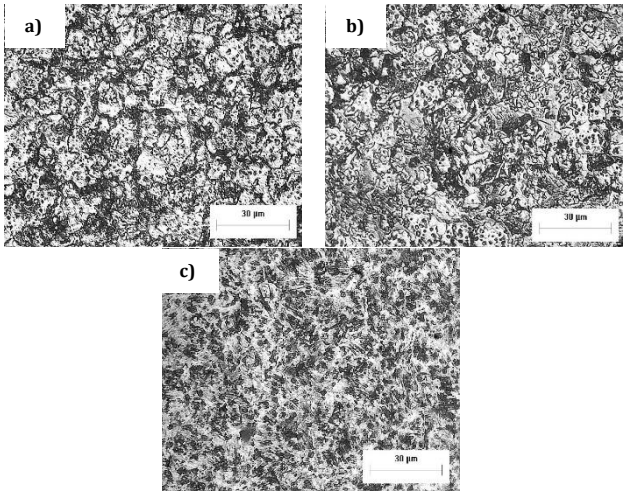


Figura 4. Microestructuras del acero AISI/SAE O-1 obtenías de distintos tratamiento térmicos. a) Recocido completo con dureza de 92 HRB y tamaño #7, b) Normalizado con dureza 38 HRC y tamaño #8 c) Temple con dureza 66 HRC. Atacada con Nital al 2%, tomadas en microscopio óptico

En la Figura 4 y 5 se muestras las microestructuras esferoidizadas del acero AISI/SAE 1045 y O-1, especificando los tiempo 1 y 7 horas, los tiempos más representativos donde se nota el efecto del proceso.

Es importante hacer notar que nna microestructura inicial con laminillas finas y agudas en la perlítica, obtenidas por un proceso de normalizado, favorece el grado de esferoidización con respecto al tiempo de tratamiento, como se muestra en la figura 4-c y 4-d; debido al corto distanciamiento que hay entre la ferrita (α) y la cementita (Fe_3C) en el constituyente perlítico, al igual que su grosor, por lo tanto, cuando el tiempo de tratamiento de esferoidización va en incremento. la Fe_3C presente en la perlita llega a perder su morfología laminar, disolviéndose rápidamente y, por tanto, son susceptibles de formar carburos de Fe_3C globulares en una matriz ferrítica. Es evidente que hay un incremento en el grado de esferoidización en las microestructura con laminillas finas de perlitas en comparación con laminillas gruesas (figura 4-a y 4-b).

Entre mayor sea el tamaño de grano (ver tabla 4), el distanciamiento y grosor que hay entre las laminillas de α y Fe_3C en el constituyente perlítico, mayor será la energía requerida para llegar a romper estas laminillas y más largo será el tiempo de tratamiento. La dureza que presentan las muestras al aumentar el tiempo de esferoidización se muestra en la Figura 6-a. Es de observar que el decremento de la dureza es debido al incremento del tamaño de grano de la ferrita y la esferoidización de la Fe_3C en la matriz.

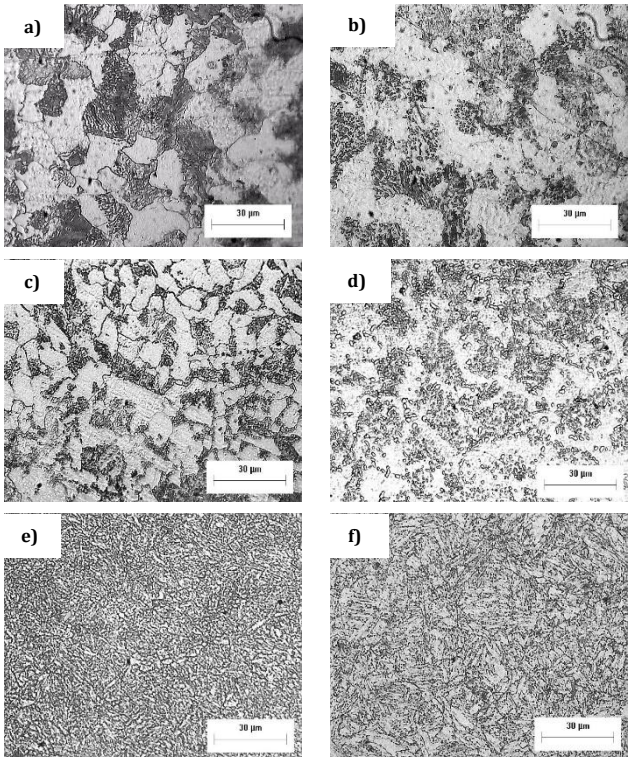


Figura 4. Micrografías esferoidizadas a 700°C de un acero AISI/SAE 1045 por 1 y 7 h. a y b) Muestras recocidas, c y d) Muestras normalizadas; sometidas a un recocido subcrítico, y f y g) Muestra revenidas a 650°C. Atacada con Nital al 2%, tomadas en microscopio óptico.

Tomando como microestructura inicial la martensita en el acero 1045 (figura 4-f y 4-g) y sometida a un tratamiento de revenido a distintos tiempos; existe un proceso de difusión del elemento carbono, debido a que empieza a ver una pérdida de la tetragonalidad de la martensita. Durante el revenido empieza un proceso de segregación del carburo de transición épsilon ($Fe_{2.4}C$), siendo característico por ser más rico en carbono que la Fe_3C. Este tipo de carburo ($Fe_{2.4}C$), sirve como centro de nucleación para la formación de la Fe_3C globular en el acero 1045 a medida que el tiempo de tratamiento va aumentando, aunado a un decremento en su dureza debido a la precipitación del $Fe_{2.4}C$ y la difusión del carbono, como se muestra en la figura 6-b.

Debido a la composición que presenta el acero O-1, basándose en su contenido de carbono y otros aleantes (Ver tabla 1), llega a favorecer el proceso de esferoidización, ya que los elemento como el cromo (Cr) y tungsteno(W) son considerados elementos alfagénicos llegando a favorecer la formación de carburos en forma esferoidal en el tratamiento de esferoidización, en comparación con un acero al carbono como lo es el 1045, que no llega a presentar estos tipos de elementos aleantes.

La cinética de crecimiento de los carburos, ya sea carburos de Fe_3C o aleados se debe a la unión de las esferoiditas de menor tamaño (partículas finas de carburos), dando un proceso de coalescencia, ya que la energía requerida es menor a comparación de hacer crecer un glóbulo por si solo, con base al tiempo de tratamiento, como se muestran en la figura 5-e y 5-f.

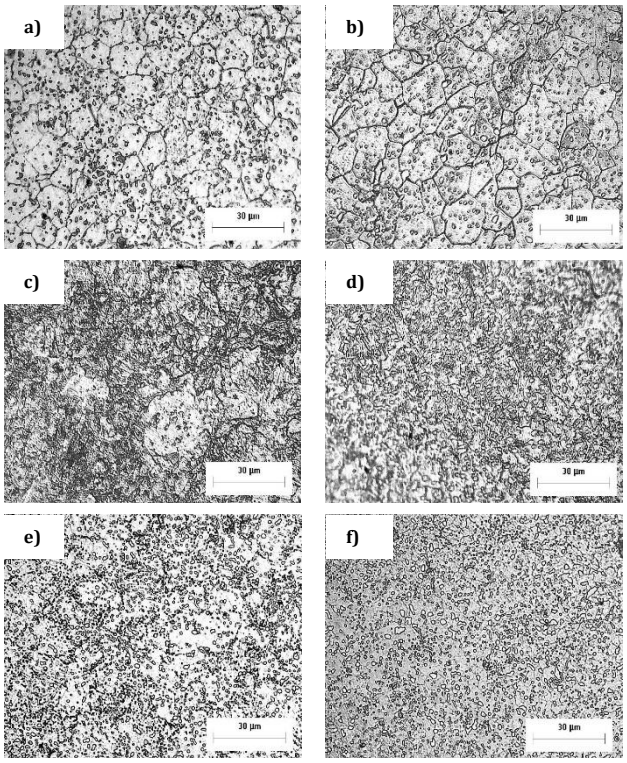


Figura 5. Micrografías esferoidizadas a 700°C de un acero AISI/SAE O-1 por 1 y 7 h. a y b) Muestras recocidas, c y d) Muestras normalizadas; sometidas a un recocido subcrítico, f y g) Muestra revenidas. Atacada con Nital al 2%, tomadas en microscopio óptico.

En este caso la segregación del carburo $Fe_{2.4}C$, dado por el revenido, llega a servir como centro de nucleación para la formación de carburos de cromo en vez de Fe_3C globular. Con base al bajo contenido de cromo en la aleación, los carburos que llegan a precipitar son tipo M_7C_3, más específicamente Cr_7C_3, como se puede observar en la 5-e y 5-f.

Con el incremento del tiempo de esferoidización a las temperaturas empleadas en cada muestra tratada, es notorio el cambio microestructural que se presenta para cada uno de los casos, pero también es el cambio de sus propiedades. En la figuras 6 y 7 se muestran los gráficos de durezas obtenidas para las muestras esferoidizadas a los distintos tiempos de tratamiento de los aceros AISI/SAE 1045 y O-1.

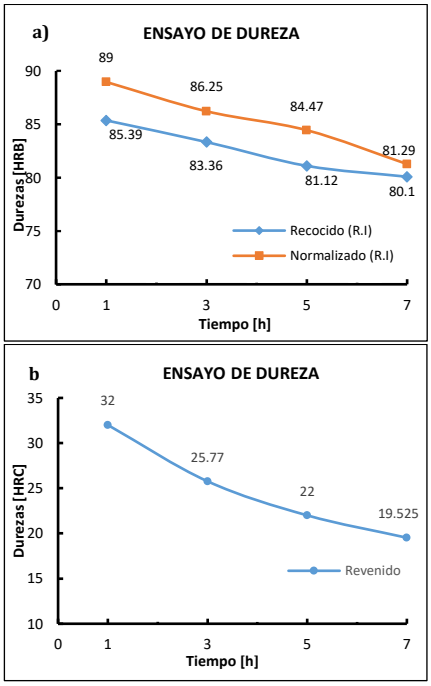


Figura 6. Efecto del tiempo de tratamiento de esferoidización en la dureza para el acero AISI/SAE 1045. a) Muestras recocidas y normalizadas sometidas a un recocido isotérmico de esferoidización (R.I), b) Muestras Templadas sometidas a un revenido.

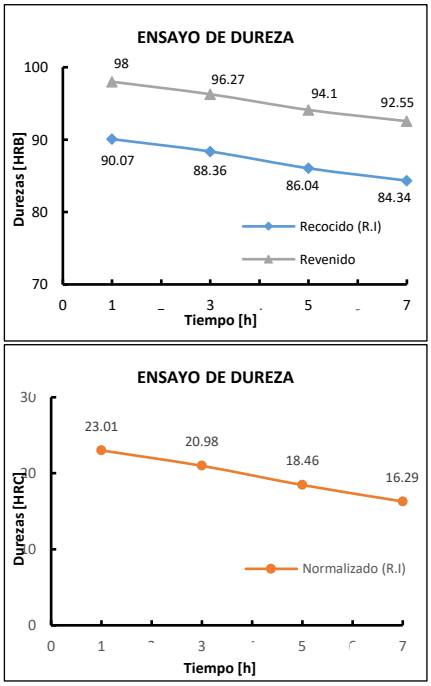


Figura 7. Efecto del tiempo de tratamiento de esferoidización en la dureza para el acero AISI/SAE O-1. a) Muestras recocidas y templadas, posteriormente sometidas a un proceso de recocido isotérmico de esferoidización (R.I) y revenido, b) Muestras normalizadas y sometidas a un recocido isotérmico de esferoidización (R.I).

Tabla 4. Número de tamaño de grano del acero AISI/SAE 1045 y O-1 utilizando el método de comparación bajo la norma A.S.T.M-E112.

Acero	Probeta testigo	No. De tamaño de grano	Granos/mm^2
1045	Testigo	7	992
	Recocida	6	496
	Normalizada	8	1984
O-1	Recoocida	7	992
	Normalizada	8	1984

Cabe destacar que en el tiempo de tratamiento de esferoidización de 7 horas, para las muestras normalizadas y revenidas, donde los glóbulos presentes son de mayor tamaño, provocando que el grado de esferoidización aumente debido al crecimiento y distribución de los mismos en una matriz ferrítica a medida que el tiempo va aumentando, esto puede corroborarse en la siguiente tabla, donde se presenta la cuantificación de fases en las probetas que presentaron un proceso de esferoidización.

Tabla 5. *Cuantificación de fases con respecto al tiempo de tratamiento de esferoidización para los aceros seleccionados.*

	Aceros AISI	
Tiempo de esferoidiza-ción [h]	1045 Normalizado (R.I)	O-1 Revenido
1	31.68506%	30.52837%
3	39.61076%	36.43659%
5	33.35342%	32.92664%
7	29.92427%	30.73806%

Conclusiones

El grado de esferoidización es mayor con microestructura inicial martensítica en comparación de una perlítica, ya que hay una mayor difusión del elemento carbono en el tratamiento de esferoidización, dando a la segregación del carburo de transición épsilon ($Fe_{2.4}C$) a la temperatura de revenido, sirviendo como centros de nucleación para los tipos de carburos esferoidales para cada acero.

La disolución y descomposición de las laminillas de Fe_3C en una microestructura perlítica fina, se da a menor tiempo en comparación con una microestructura perlítica gruesa, atribuido al distanciamiento y el grosor que presenta entre las fases, provocando que la taza de

esferoidización sea mayor con base a esta microestructura.

La disminución de la dureza con respecto al tiempo de tratamiento de esferoidización es muy notoria, esto se llega atribuir al aumento del tamaño de grano de la ferrita, aunado a un proceso de coalescencia de carburos, provocando que el tamaño de los carburos vaya en incremento, formando carburos de mayor tamaño aumentando el grado de esferoidización en el proceso, teniendo así una microestructura más dúctil y tenaz.

El aumento y tipo de carburos que se presenta en los aceros está relacionado con la cantidad y calidad de los elementos formadores de carburos presentes en la aleación, ya que, con base a esto, será el tamaño, cantidad, tipo y distribución de estos mismos, obteniendo así un cambio en las propiedades mecánicas del material.

Es de suma importancia seguir con las investigaciones basadas en la disminución del tiempo de tratamiento de esferoidización, ya que es uno de los tratamiento más utilizados industrialmente para el conformado de materiales tendiendo así una excelente base para una área de estudio más extensa.

Agradecimientos

Agradecimiento a mis asesores de proyecto de investigación, ya que por su conocimiento, sabiduría y experiencia en el tema sirviéndome para mi formación profesional y a la Universidad Autónoma Metropolitana.

Referencias

Askeland D.R., Wrigth W.J. (2017) Science and engineering of materials. 7th Ed. Cengage Learning, p.462-488

Atanu S., Dipak K.M., Joydeep M (2017). Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of 0.6 wt% carbon Steel. *Elsevier volumen 527.* Pag 4001-4007.

Avner S. H. (1979). Introduction to physical metallurgy. 2nd Ed. McGRAW-HIL, p. 225-422.

Erderal Karadeniz (2007). Influence of different initial microestructure on the process of spheroidization in cold forging. Elservier. Materials & Desing, p. 251-256.

H.L. Yi,Z.Y. Hou, Y.B. Xu, D. Wu and G.D. Wang. (2012). Acceleration of spheroidization in eutectoid steels by the addition of aluminum. Elsevier Volmen 67, p. 645.648.

Hoon Hwang and Bruno C. De Cooman. (2015) Ifluence of the Initial Microstructure on the Spheroidization of Sae 52100 Bearing Steel. Steel Research. Steel Researc, p. 112-125.

Karadeniz E, O¨ zgirgin MC, Findik F, Og˘ur A. (1995) Investigation of the spheroidization of hypoeutectoid steels with different method. In: 6th Denizli materials symposium, proceedings, Denizli, Turkey, p. 170-225.

Kumar S.A. (2003). Physical metallurgy handbook. 1st Ed. Kenneth P. McCombs, p. 460-1559.

Mangoonon. P. L (1999). Science of materials selection and design. 2nd Ed Copyrigth, p. 270-377

O. Altuntas, A. Güral. (2017). Effect of spheroidizing heat treatment on the microstructure, hardness and toughness of high carbon powder metallurgy stee. Kovove Mater, p. 303-310.

N.V Luzginova, L. Zhao y J. Sietsma. (2008) The Cementite Spheroidization Process in Hig-Carbon Steels with Different Chrumium Contens. Metallurgical and materials transactions. Volume 39. March, p. 513-521

Xia ngdong Huo, Lin Guo, Kuangnian He and Rui Huang Tech (2012). Effect of spheroidizing annealing time on microstructure and hardness of GCr15 bearing Steel. *Advanced Materials Research, p.928-931*

Young-WonLee, Young-I., Seok-J. (2013). Microstructure and mechanical properties of spheroidized D6AC steel. *Elsevier. Vol 585* November 2013. Pag 94-99.

Z.Q. Lv, B.Wang, Z.H.Wang, S.H.Sun, W.T.Fu. (2013) Effect of cyclic heat treatments on spheroidizing behavior of cementite in high

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Acondicionamiento microestructural de un acero AHSS de fase compleja microaleado con boro tratado vía Q&P

Salas Reyes Antonio Enrique[1]*, Acevedo Sánchez Fernando Daniel[1], Altamirano Guerrero Gerardo[2], Chávez Alcalá José Federico[3], Mercado Lemus Víctor Hugo[4], Ruíz Tamayo Agustín Gerardo[1]

[1]UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.
[2]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Saltillo, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Venustiano Carranza, 2400, Col. Tecnológico, Saltillo, Coahuila, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. 07738, Distrito Federal, México.
[4]CONACYT-Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA), Eje 126 no. 225, Zona Industrial del Potosí, San Luis Potosí, S.L.P. CP 78395, México.

*Autor para correspondencia: enriquesalas@comunidad.unam.mx

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
27/octubre/2020

Palabras clave:
Acero AHSS,
microadición de boro,
tratamiento de temple y partición (Q&P)

Keywords:
AHSS steel,
boron microaddition,
quenching and partitioning (Q&P) treatment

RESUMEN

El desarrollo e implementación de los aceros AHSS representa ser la mejor solución para atender la demanda de altos niveles de seguridad y cuidado del medio ambiente, solicitados a la industria automotriz. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo caracterizar estructural, microestructural y mecánicamente un acero de última generación de fase compleja microaleado con boro, laminado en caliente y en frío y tratado térmicamente vía temple y partición (Q&P) de uno y de dos pasos. Resultados sobresalientes han sido obtenidos respecto de la refinación del grano austenítico tras el tratamiento de Q&P. Microconstituyentes tales como austenita retenida, martensita, bainita, perlita y ferrita fueron obtenidos, distribuidos homogéneamente en la condición de Q&P de dos pasos en el acero microaleado con boro. Además, se obtuvieron altos valores de resistencia mecánica. Todo esto en comparación con los resultados obtenidos en el tratamiento de un paso en el acero con y sin microalear.

ABSTRACT

Development and implementation of advanced steels (AHSS) represent being the best solution to meet high levels of safety and environmental care, demanded to the automotive industry. The objective of this research work is to characterize structural, microstructural and mechanically a latest complex phase generation steel microalloyed with boron, hot and cool rolled and heat treated via quenching and partitioning (Q&P) of one and two steps. Outstanding results have been obtained regarding to the austenitic grain size refinement after Q&P treatment. Microconstituents such as retained austenite, martensite, bainite, perlite and ferrite were obtained, homogeneously distributed in the two-step Q&P steel microalloyed with boron. Furthermore, high values of mechanical resistance were obtained. All this compared with the results achieved in the one step treated condition of both microalloyed and non-microalloyed steel.

Introducción

En las últimas décadas, el sector de la industria automotriz ha tenido el desafío de incorporar materiales de acero que satisfagan las nuevas regulaciones ambientales a nivel mundial. Esto quiere decir que se requiere fabricar automóviles ligeros con la más alta tecnología que ayuden a reducir las emisiones de gases nocivos a la atmósfera y, que a la vez, muestren altos niveles de seguridad ante coques y colisiones, mejorando su rentabilidad de acuerdo con la satisfacción del usuario final. De acuerdo a la información mostrada en la figura 1 para una camioneta KIA Sportage de modelo reciente, es indudable que la industria automotriz es la que se encuentra a la vanguardia en el campo de la investigación, desarrollo y empleo de nuevos materiales, aplicando materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos. Por esta razón, una de las soluciones más innovadoras es el uso de aceros emergentes avanzados de alta resistencia, AHSS (Advanced High Strength Steels, por sus siglas en inglés), una nueva generación de aceros que proporcionan una excelente relación de resistencia mecánica mientras mantienen una buena conformabilidad a lo largo de todos los procesos de fabricación. Sobre todo, estos aceros se emplean en la parte estructural del automóvil, promoviendo el diseño de componentes de carrocería de geometrías complejas con espesores más delgados, manteniendo sus propiedades mecánicas (Zhao et al., 2019). Retomando la **figura 1**, se observa que la KIA Sportage ya emplea más del 50% de estos materiales.

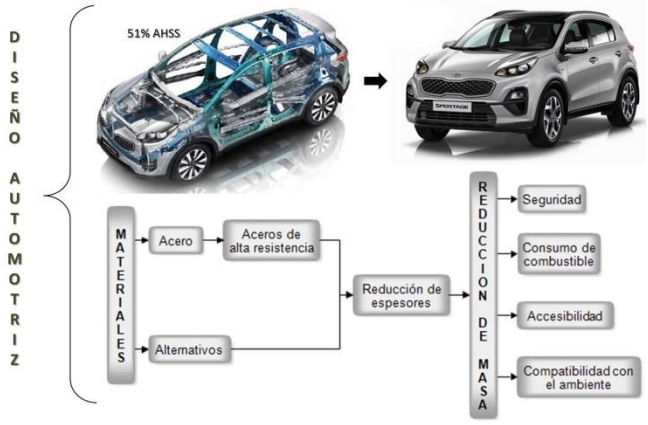


Figura 1. Representación de la finalidad en el uso de materiales para la reducción de masa en los automóviles.

Estos aceros AHSS están agrupados en tres generaciones. La primera y la segunda incluyen a los aceros de Doble Fase (DP), de Fase Compleja (CP), de plasticidad inducida por transformación (TRIP), martensíticos (MART), Ferrítico-Bainíticos (FB) y de plasticidad inducida por maclaje (TWIP). Sin embargo, recientemente la investigación en el desarrollo del acero ha dado como resultado la creación de la tercera generación de aceros emergentes AHSS, que incluye a los aceros de baja densidad (LD) y a los aceros de temple y partición (Q&P). De estas generaciones, se espera que ocurra un comportamiento sobresaliente después de someterlos a un riguroso acondicionamiento microestructural (Mihaliková et al., 2019; Salas et al., 2020). De esta manera, la microestructura resultante más conocida de estos aceros AHSS se ilustra en la figura 2.

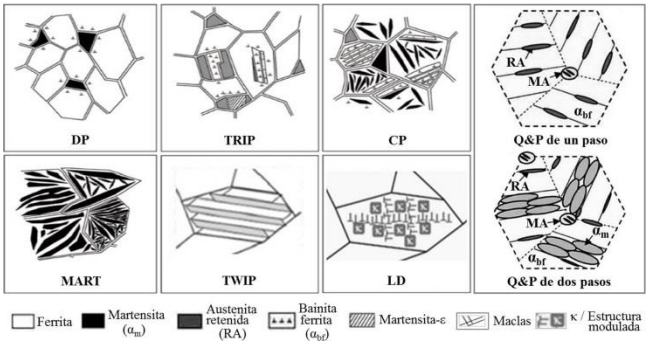


Figura 2. Ilustración de las microestructuras típicas encontradas en aceros AHSS. Adaptado de (Galán et al., 2012; Sugimoto et al., 2020).

Los aceros de fase compleja (CP) se caracterizan por presentar una microestructura multifásica compuesta por ferrita, bainita, martensita y austenita retenida. Además, estos aceros se pueden microalear con elementos microaleantes formadores de carburos para mejorar su resistencia mecánica por precipitación (Tisza, 2020). Al respecto, es bien conocido que el acero se microalea con boro para proporcionarle suficiente templabilidad, de modo que pueda ocurrir la transformación de austenita a martensita. Por lo tanto, la combinación de los microconstituyentes mencionados anteriormente y las partículas precipitadas les proporcionan los altos niveles de resistencia mecánica superiores a los 800 MPa, alta absorción de energía y una significativa capacidad de deformación. Además, tienen buena resistencia a la fatiga y al desgaste, pudiéndose endurecer aún más por tratamiento térmico (Hairer et al., 2009). En este sentido, para conseguir las deseadas excelentes propiedades mecánicas, se aplican tratamientos térmicos, transformando así la microestructura. Por lo tanto, el tratamiento térmico se designa como un mecanismo esencial de transformación en el procesamiento de los aceros de fase compleja. Comúnmente, se recocen intercríticamente y luego se enfrían lentamente o se mantienen en la región bainítica tras un enfriamiento rápido con posterior enfriamiento a temperatura ambiente (Nanda et al., 2016) para así obtener una mezcla de microestructura multifásica compuesta de bainita, martensita, martensita revenida, austenita retenida, perlita y ferrita.

Dentro de la gama de tratamientos térmicos especiales se encuentra el proceso de temple y partición, Q&P (Quenching and Partitioning, por sus siglas en inglés), propuesto por el profesor J. Speer en 2003 (Speer et al., 2003), que aborda los problemas de tenacidad en las aleaciones martensíticas al mismo tiempo que conservan la alta resistencia. De esta manera es como surgen los aceros emergentes AHSS de tercera generación, considerados como una extensión de los de primera generación que busca mejorar sus propiedades mecánicas. El temple y partición, denominado internacionalmente como Q&P, es un nuevo concepto de tratamiento térmico englobado en una ruta de procesamiento térmico multi-pasos (escalonado) para generar microestructuras conteniendo austenita retenida estabilizada por la partición del carbono de la martensita. En la figura 3 se muestran las variantes del proceso Q&P, de un paso y de dos pasos. 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 por un tiempo determinado para permitir la partición del carbono desde la martensita templada hasta la austenita. Así, el carbono que enriquece a la austenita tiene el efecto de estabilizarla de tal manera que permanezca estable a temperatura ambiente (Madias, 2016).

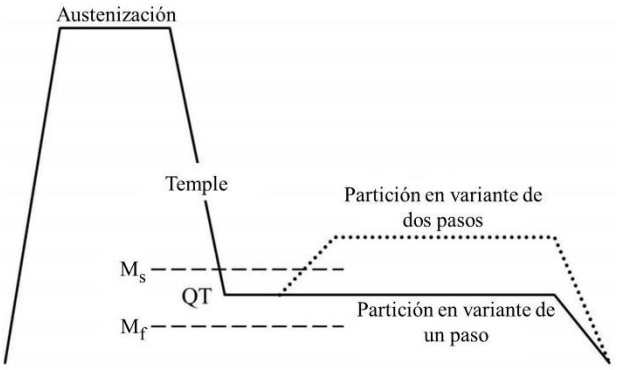


Figura 3. Ilustración de las variantes de procesamiento de un paso y de dos pasos en el tratamiento Q&P. QT es la temperatura de temple (Wilke et al., 2020).

Consecuentemente, el acero de fase compleja se puede convertir en un candidato potencial para esta tercera generación de aceros AHSS, gracias a la buena proporción de límite elástico y alta resistencia mecánica para alcanzar mejores productos, como en el estampado (De Cooman y Speer, 2006). Por lo tanto, el procesamiento simultáneo de conformado (laminación en caliente y laminación en frío) y tratamiento térmico, a través de un concepto de acondicionamiento microestructural estricto ofrece indudablemente la capacidad de lograr altas deformaciones plásticas y altas propiedades mecánicas. Además, es muy notorio el uso del boro en la fabricación de aceros AHSS, porque además provoca un aumento de las temperaturas intercríticas Ac_1 y Ac_3 y, por lo tanto, la cantidad de austenita es directamente proporcional al contenido de boro (Shen y Priestner, 1990). Adiciones de entre 10-30 ppm de boro en aceros de bajo contenido de carbono mejoran tanto la resistencia como la tenacidad, mientras que una cantidad superior al 0.01% de boro mejora la resistencia del acero a altas temperaturas (Merklein et al., 2009), es decir, aumenta su ductilidad en caliente.

Bajo este hecho es que surge el interés de generar información científica acerca del comportamiento bajo deformación plástica de un acero de fase compleja (CP) de bajo contenido de carbono NiCrNbCu microaleado con boro tratado térmicamente bajo el concepto de temple y partición (Q&P), para esclarecer los fenómenos que toman lugar durante el acondicionamiento microestructural desde el punto de la metalurgia física y mecánica, que hacen necesaria la caracterización de la evolución de la microestructura y su relación con las propiedades mecánicas finales del acero CP de tercera generación.

Metodología

Láminas de 3x5 cm de acero de fase compleja de referencia y microaleado con boro, identificados como CP-B0 y CP-B3, en la condición de laminación en caliente y en frío, con un espesor de aproximadamente 1 mm, fueron sometidas al novedoso tratamiento térmico de temple y partición, tanto de un paso como de dos pasos. Su composición química se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros de fase compleja (% en peso).

Elemento (% en peso)	Acero CP	
	CP-B0	CP-B3
C	0.165	0.160
Si	0.595	0.591
Mn	1.930	1.940
P	0.021	0.023
S	0.031	0.029
Cr	0.447	0.449
Mo	0.401	0.397
Ni	0.120	0.120
Al	0.0115	0.0102
Cu	0.068	0.067
Nb	0.151	0.156
Ti	0.018	0.0138
V	0.010	0.010
B	0.000	0.0060

Para determinar las temperaturas M_s y M_f, se realizaron ensayos de dilatometría empelando un dilatométro de temple LIHSEIS L78 RITA, en el cual el calentamiento se realiza por inducción y las mediciones de

desplazamiento son realizadas por el método LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Para las pruebas se utilizaron muestras planas con dimensiones de 5x11x1.2 mm. Las pruebas fueron llevadas a cabo en alto vacío utilizando termopares tipo K para el control de la temperatura y gas helio para el enfriamiento acelerado.

De esta manera, los aceros se calentaron a una velocidad de 14 °C/min hasta una temperatura de 1100°C, se dejaron homogenizar por un tiempo de 15 minutos y se templaron en un baño de sales a 420°C y tiempo de partición fue por un tiempo de 8 minutos a dicha temperatura para la variante de un paso y, para la variante de dos pasos, el tiempo de partición fue de 6.5 min a una temperatura de 600°C. Posteriormente, se realizó enfriamiento acelerado en aceite. La figura 4 muestra los ciclos térmicos empleados, tanto para los tratamientos de un paso como de dos pasos. Cabe resaltar que las condiciones para realizar el temple de los aceros fueron previamente calculados en el grupo de trabajo (Salas et al., 2019).

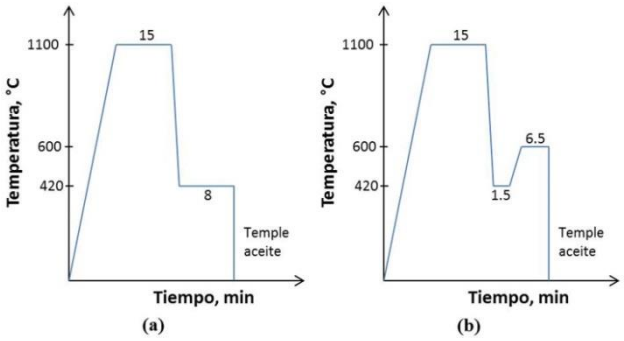


Figura 4. Ciclo térmico aplicado durante el procesamiento por temple y partición (Q&P): a) Variante de un paso y b) Variante de dos pasos.

Una vez realizados los tratamientos térmicos de Q&P, se obtuvieron probetas en la sección transversal en el sentido de la laminación de aproximadamente 0.5x1.5 cm utilizando corte con disco de diamante. Así, se procedió con su preparación metalográfica bajo la metodología convencional. Sin embargo, el acabo fino de la superficie a espejo se llevó a cabo con un pulido fino empleando silica coloidal de 60 nm. Especial cuidado se tuvo con la limpieza de las probetas, las cuales fueron sometidas a limpieza en ultrasonido por 30 min. Para revelar la microestructura se empleó un ataque químico por inmersión en Picral por 20 s. La caracterización microestructural se realizó mediante microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Para ello se empleó un microscopio óptico con banco metalográfico AXIOVERT 25 y un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-7600 F. Finalmente, para estimar la resistencia mecánica se realizaron mediciones de microdureza Vicker usando un Microdurómetro Digital Vickers HVS-1000, aplicando una carga de 100 g_f durante 10 s. Así, en total se realizaron 7 indentaciones separadas entre sí cada 500 µm. Es importante resaltar que está técnica permite conocer de manera más localizada el comportamiento a la penetración de las diferentes fases en el acero.

Resultados y discusión

Curvas de dilatometría

La figura 5 muestra las curvas obtenidas por los ensayos de dilatometría. Para el acero CP las temperaturas M_s y M_f corresponden a 390 y 234 °C, respectivamente. En tanto que para el acero las temperaturas corresponden a 400 y 263 °C, respectivamente. Con la determinación de ellas ha sido posible realizar los tratamientos térmicos Q&P. Esta técnica representa la mejor alternativa para la obtención de las temperaturas de transformación en aceros emergentes AHSS (Bräutigam et al., 2018).

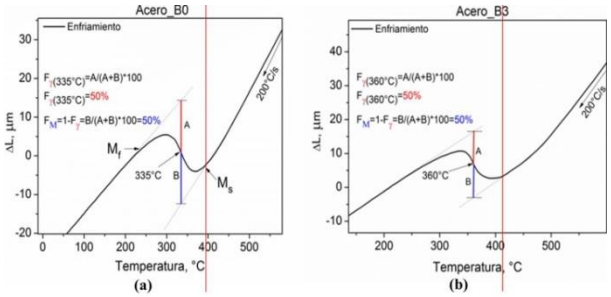


Figura 5. Valor de las temperaturas M_s y M_f en: a) Acero CP-B0 y b) Acero CP-B3.

Caracterización microestructural

La figura 6 muestra las micrografías de los aceros CP-B0 y CP-B3 tratados térmicamente vía Q&P de un paso. Es evidente que la microestructura resultante está compuesta de una matriz bainítico-martensítica. Claramente se observa que el acero microaleado con boro presenta una mayor cantidad de islas de austenita retenida, identificada en color blanco claro, las agujas presentes son de martensita en color oscuro/verde y las morfologías más gruesas corresponden a bainita, identificada en color café marrón. También, la ferrita se forma alrededor de la austenita retenida debido a la transformación que sucede en el hierro-γ a hierro-α Además, el tamaño de grano austenítico es fino, con valores aproximados de 15 µm en los dos aceros, en comparación con el tamaño de grano inicial burdo de colada, con alrededor de un milímetro y medio de diámetro; presentando dendritas burdas globulares. Es decir, el procesamiento termo-mecánico (laminación en caliente), mecánico (laminación en frío) y el tratamiento

de Q&P ha permitido lograr reducir considerablemente el tamaño de grano.

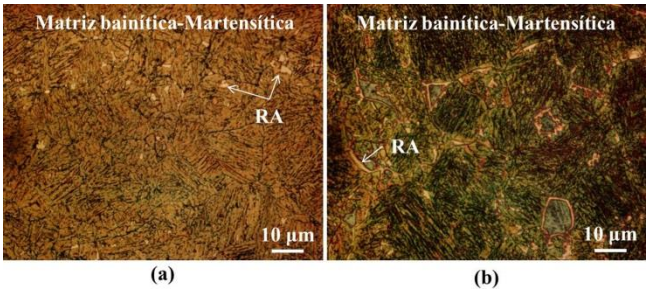


Figura 6. Micrografía de los aceros CP tras el tratamiento Q&P de un paso: a) CP-B0 y b) CP-B3.

Por otro lado, en la figura 7 se muestran las micrografías de los aceros CP-B0 y CP-B3 tratados vía Q&P de dos pasos. Se sigue conservando la matriz bainítico-martensítica; sin embargo, es muy evidente que el acero CP-B3 presenta una condición multifásica compuesta de bainita identificada en color verde claro, martensita en forma de agujas en color verde oscuro (o zonas oscuras), austenita retenida en color muy claro y ferrita en color café. Además, bajo este tratamiento térmico de dos pasos, fue posible la formación de islas de perlita, que son pequeñas zonas oscuras localizadas en la microestructura entre la ferrita y la austenita retenida. El efecto del sostenimiento isotérmico en el revenido del Q&P de dos pasos ha permitido que el carbono de la bainita y de la martensita difunda permitiendo la formación de una cantidad considerable de ferrita en el acero CP-B3 con pequeñas islas de perlita. Se considera que la presencia de boro en solución sólida juega el papel de agente nucleante de la ferrita. Al existir una competición de las fases austenita retenida y ferrita, consideradas como fases blandas, por captar la mayor cantidad de carbono, una de ellas tiene que ceder y, es en ese momento que el boro juega un papel muy importante, debido a la similitud entre sus radios atómicos. Este efecto del boro se puede atribuir al fenómeno de segregación de no-equilibrio a alta temperatura (Jahazi y Jonas, 2002), donde los átomos soluto de boro difunden a los límites de grano; almacenándose una cantidad de energía.

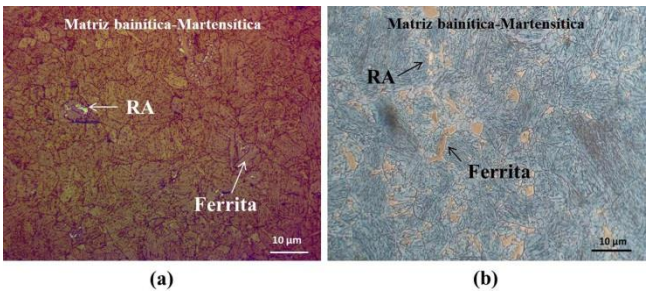


Figura 7. Micrografías de los aceros CP tras el tratamiento Q&P de un paso: a) CP-B0 y b) CP-B3.

En la figura 8 se presentan los resultados de la caracterización microestructural por MEB realizada en el acero CP-B3 tratado térmicamente vía Q&P de dos pasos. Es importante resaltar la homogeneidad microestructural (inciso a), en términos de los microconstituyentes obtenidos tras el tratamiento. Así mismo, el microanálisis puntual por EDS cubriendo toda el área del grano mostrado en el inciso b ha permitido determinar los elementos que se encuentran en solución sólida en el acero y, entre ello se encuentra el boro. Aunque la técnica MEB-EDS es una técnica cualitativa y semicuantitativa, si permite captar las señales de los elementos ligeros, como lo es el boro.

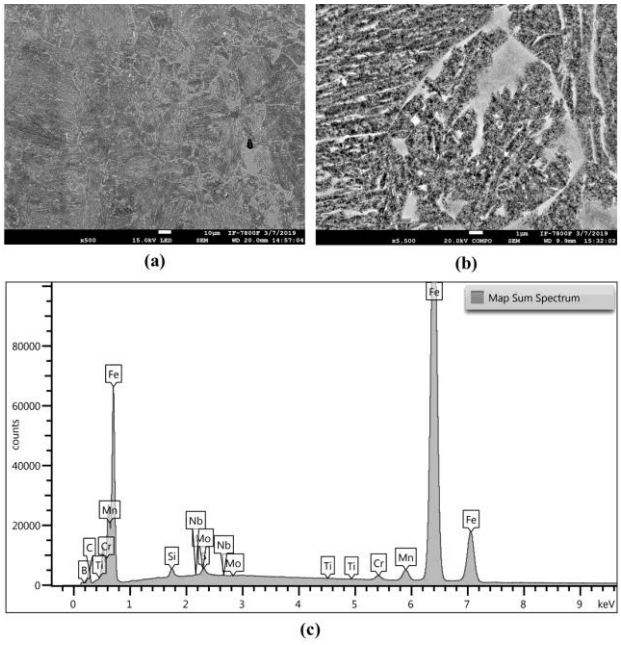


Figura 8. Micrografía por MEB del acero CP-B3 tratado vía Q&P de dos pasos.

Caracterización mecánica

El perfil de microdureza Vickers mostrado en la **Tabla 2** permite identificar el comportamiento mecánico del acero CP cuando no está microaleado con boro y cuando si lo está, bajo los dos conceptos de tratamiento Q&P, tanto de un paso como de dos pasos. La dureza promedio de cada una de las muestras (CP-B0 y CP-B3) no son tan dispersas entre sí; esto es debido a que las fases que existen en el material según el tipo de tratamiento térmico que se encuentran. La diferencia de los pasos entre sí es la cantidad de estas fases (martensita, bainita, austenita retenida y ferrita), ya que en el paso 1 se tiene menor cantidad de ferrita y austenita retenida en comparación con el de dos pasos, tal y como se mencionó anteriormente. Sin embargo, lo que sí es perceptible es que el acero CP-B0, en ambos tratamientos de Q&P de uno y de dos pasos, tiene los valores más bajos de dureza.

En el caso del acero CP-B3, en las mismas condiciones de tratamiento térmico, tiene los valores más altos de microdureza. Y es muy claro que el tratamiento realizado a dos pasos es el que genera los valores más altos de microdureza cuando se compara con los resultados de microdureza obtenidos en el tratamiento de un paso. Por lo tanto, se observa un efecto determinante del contenido de boro en el acero CP para mejorar tanto la homogeneidad microestructural como para amentar la resistencia mecánica.

Tabla 2. Perfil de microdureza Vickers en los aceros CP.

# de indentación	CP-B0 P1	CP-B0 P2	CP-B3 P1	CP-B3 P2
1	538.9	449.9	505.6	660.9
2	458.9	619.5	401.1	510.9
3	497.8	410.6	422.5	544.7
4	482.7	461.2	547.7	497.8
5	439.1	487.6	412.6	500.4
6	374.5	395.6	544.7	463.6
7	388.4	443.4	530.2	463.9
Promedio	454.33	466.83	480.63	520.31

De acuerdo con los modelos propuestos por (Mesplont, 2017), la resistencia mecánica, en términos del UTS, se puede estimar mediante las siguientes ecuaciones:

a) Tomando en cuenta la composición química:

UTS (MPa) = 288+803C+83Mn+178Si+122Cr+320Mo+60Cu+180Ti+1326P+2500Nb+36000B

b) Tomando en cuenta los valores de microdureza:

UTS (MPa) = 80+2.57Hv

Por lo tanto, de aplicando dichos modelo ha sido posible estimar la resistencia mecánica del acero CP-B3, proporcionándose un valor de 1516 MPa cuando se toma en cuenta la composición química y un valor de 1510 cuando se toman en cuenta los valores de microdureza Vickers. Como puede observarse, el acero microaleado con boro (CP-B3) es un buen candidato para ser tomado en cuenta, yaque bajo la química diseñada, permite obtener altos valores de resistencia mecánica, de acuerdo a lo estipulado para los grados de aceros AHSS de tercera generación, así como obtener una componente multifásica de manera homogénea tras el tratamiento de temple y partición de dos pasos.

Conclusiones

Bajo un esquema estricto de tratamiento térmico de temple y partición, tanto de un paso como de dos pasos, fue posible caracterizar la evolución microestructural y el comportamiento mecánico de un acero de fase compleja (CP) cuando se microalea con 60 ppm de boro. Los resultados obtenidos han mostrado un efecto benéfico del boro en el acero, ya que promueve una componente multifásica, característica de los aceros de fase compleja, más homogénea en comparación con el acero de referencia. En este mismo sentido, la matriz alcanzada en el acero CP es de carácter bainítico-martensítica con presencia de austenita retenida, ferrita y, en algunos casos, perlita. La selección de la química usada en la presente investigación se puede volver un referente en la industria automotriz, ya que además, tratado por temple y partición, permite alcanza altos valores de resistencia mecánica.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Facultad de Química - UNAM por el financiamiento del proyecto PAIP 5000-9168. A la ESIQIE-IPN por el apoyo en la fabricación del acero en sus instalaciones. Así mismo, a los profesores S. García-Galán (FQ-UNAM), G. Arámbulo (FQ-UNAM), I. Chaparro-Reyes (FQ-UNAM), F. Flores (FQ-UNAM), I. Figueroa (IIM-UNAM), G. Lara (IIM-UNAM), S. Tehucanero-Nuñez (IF-UNAM), P. López (FI-UNAM) y J. Reyes (FI-UNAM) por su apoyo en la parte experimental, al facilitar el uso de equipo e instalaciones.

Referencias

Bräutigam K., Altamirano G., Salinas A., Flores A., Gooddwin F. (2018). Experimental determination of continuous cooling transformation (CCT) diagrams for dual-phase steels from the intercritical temperature range. *Metals*, 8, 674.

De Cooman B.C., Speer J.G. (2006). Quench and partitioning steel: a new AHSS concept for anti-intrusion applications. *Steel Research*, 77, 634-640.

Galán G., Samek L., Verleysen P., Verbeken K., Houbaert Y. (2012). Advanced high strength steels for automotive industry. *Revista de Metalurgia*, 48, 118-131.

Hairer F., Karelova A., Krempaszky C., Werner E., Hebesberger T., Pichler A. (2009). Influence of heat treatment on the microstructure and hardness of a low alloyed complex phase steel. *Materials Science*, 2, 78-83.

Jahazi M., Jonas J.J. (2002). The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries. *Materials Science and Engineering A*, 335, 49-61.

Madias J. (2016). Avances tecnológicos – Aceros de temple y partición. *Revista Acero Latinoamericano*, 558, 44-51.

Merklein M., Lechler J., Stoehr T. (2009). Investigations on the thermal behavior of ultra high strength boron manganese steels within hot stamping. *International Journal of Material Forming*, 2, 259-262.

Mesplont C. (2017). Phase transformations and microstructure – mechanical properties relations in complex phase high strength steels. Tesis de doctorado. Universidad de Lille, Francia.

Mihaliková M., Zgodavová K., Bober P., Sütóová A. (2019). Prediction of bake hardening behavior of selected advanced high strength automotive steels and hailstone failure discussion. *Metals*, 9, 1016.

Nanda T., Sinhg V., Singh V., Chakraborty A., Sharma S. (2016). Third generation of advanced high-strength steels: Processing routes and properties. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 146442071666419.

Salas A., Vera S.B., Chávez J., González G., Ruíz G.A., García J.F. (2019). Caracterización microestructural de un acero avanzado de alta resistencia de fase compleja tratado térmicamente. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 5, 494-501.

Salas A.E., Altamirano G., Flores J., Chávez J., Salinas A., Figueroa I. A., Lara G. (2020). Influence of as-cast and cold rolled microstructural conditions over corrosion resistance in an advanced TWIP steel microalloyed with boron. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 4034-4043.

Shen X. P., Priestner R. (1990). Effect of boron on the microstructure and tensile properties of dual-phase steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 21, 2547-2553.

Speer J., Matlock D.K., De Cooman B.C., Schroth J.G. (2003). Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, 51, 2611-2622.

Sugimoto K.I., Hojo T., Srivastava A.K. (2019). Low and medium carbon advanced high-strength forging steels for automotive applications. *Metals*, 9, 1263.

Tisza M. (2020). Development of Lightweight Steels for Automotive Applications. IntechOpen. Recuperado el 25 de septiembre del 2020, de https://www.intechopen.com /online-first/development-of-lightweight-steels-for-auto motive-application

Zhao P., Wang X.R., Yan E., Misra R.D.K., Du C.M., Du F. (2019). The influence of inclusion factors on ultra-high cyclic deformation of a dual phase steel. *Materials Science and Engineering A*, 754, 275-281.

Wilke A., Dieck S., Härtel M., Lampke T., Halle T. (2020). Microstructural characterization of quenched and partitioned commercial medium carbon steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 882, 012025.

Mineralogía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio mineralógico y caracterización de la arcilla Sac-lum

Chávez Martínez Margarita[1], Salcedo Luna María Cecilia[2], Hernández Martínez Leonardo[1], Reyes Rivera Jorge Antonio[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Goñi Cedeño Hermilo[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:
13/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Paligorskita,
atapulgita,
Sac-lum

Keywords:
Paligorskite,
attapulgite,
Sac-lum

RESUMEN

El estudio mineralógico y caracterización de la arcilla natural Sac-lum proveniente de Yucatán, fue realizado para determinar principalmente su estructura cristalina mediante difracción de rayos – X. Se logró establecer que el contenido mineralógico fue Paligorskita-O, conocida también como Atapulgita también y dolomita, cuyas fórmulas son $Mg_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y $Ca, Mg(CO_3)_2$ respectivamente. La estructura cristalina de la Paligoskita fue ortorrómbica, con grupo espacial: P, a = 12.725 Å, b= 17.872 Å, c = 5.242 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, Z =2, c/a = 1.412, V = 1192.14 $Å^3$. Las distancias interplaneres principales fueron: (10.400, 4.470, 4.260)Å e intensidades de difracción respectivas y factores de estructura hkl de: (100, 20, 20)ua; (110), (040), (121). La morfología mediante microscopia electrónica de barrido mostró que la Pligorskita es una arcilla fibrosa.

ABSTRACT

The mineralogical study and characterization of the Sac-lum natural clay from Yucatan, was carried out to determine mainly its crystalline structure by means of X-ray diffraction. It was established that the mineralogical content was Paligorskite-O, also known as Atapulgite and Dolomite, whose formulas are $Mg_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y $Ca, Mg(CO_3)_2$ respectively. The crystal structure of Paligoskite was orthorhombic, with spatial group: P, a = 12,725 Å, b = 17,872 Å, c = 5,242 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$,, Z = 2, c / a = 1,412, V = 1192.14 Å3. The main interplanetary distances were (10,400, 4,470, 4,260) Å and respective diffraction intensities and structure factors hkl of: (100, 20, 20) ua; (110), (040), (121). Scanning electron microscopy morphology showed that Pligorskite is fibrous clay.

Introducción

El estado de Yucatán, México, cuenta con una extensión territorial de 39 612 Km^2, colinda al norte con el Golfo de México; al sureste con el estado de Quintana Roo, y al suroeste con el estado de Campeche. Yucatán está dividido en 106 municipios.

Los principales minerales presentes en el estado de Yucatán son: agregados pétreos, arcillas, arena, caliza, grava, sal y yeso. El número de concesiones mineras son 32 hasta 2018, que hace el total del 58% de la superficie total. El estado de Yucatán está dividido en cuatro regiones mineras importantes, estas son: (1) Mérida-Valladolid, (2) Sotuta, (3) Becanchén-Tekax y (4) Celestún-Río Lagartos. Dentro de la región minera (2) Sotuta, se localiza el Municipio de Sacalum, en el que se encuentra el yacimiento de arcilla Paligorskita, llamada por los lugareños, arcilla Sac-lum. Todo esto puede apreciarse en la figura 1. El mapa fue adaptado por los autores, siendo su origen, de la Secretaría de Economía, Subsecretaría de Minería, Servicio Geológico Mexicano, Panorama Minero del Estado de Yucatán (servicio Geológico Mexicano, 2018).



Regiones Mineras del Estado de Yucatán: ① Mérida-Valladolid, ② Sotuta, ③ Becanchén-Tecax, ④ Celestún-Río Lagartos.

Figura 1. Las cuatro regiones mineras del Estado de Yucatán. (1) Mérida-Valladolid, (2) Sotuta, (3) Becanchén-Tekax y (4) Celestún-Río Lagartos. Dentro de la región 2 Sotuta se localiza el yacimiento de arcilla Sac-lum.

El municipio de Sacalum está ubicado en la región sur poniente del estado de Yucatán y colinda con los municipios: al norte con Tecoh y Abalá; al sur con Ticul; al oriente con Chapab y Tecoh y al occidente con Muna. Sacalum significa Tierra blanca.

Las coordenadas geográficas para GPS y mapas de Sacalum son: latitud 20.5967, longitud 89.0067, a una altura de 21 metros sobre el nivel del mar (Cartografía de coordenadas geográficas, INEGI, 2020).

El tipo de rocas en Yucatán son rocas sedimentarias de carbonato de calcio, denominadas zonas de karst. El karst está formado por rocas calizas. Las rocas sedimentarias, son rocas de precipitación, puesto que se forman por la precipitación de los productos disueltos de la erosión. Los materiales ya disueltos son transportados y concentrados formando minerales que se acumulan en agregados y posteriormente son litificados (proceso de compactación y cimentación de las rocas sedimentarias) como en las rocas detríticas, para la formación de una roca, tales como, los yesos, arcillas y calizas (García y Suárez, 2010). Una arena al litificarse se transforma en una arenisca; las gravas en conglomerados y brechas; el limo en limonita. El término geológico de brecha (del griego: roto), es una roca sedimentaria detrítica compuesta aproximadamente de 50% de fragmentos angulares de roca de tamaño superior a 2 milímetros unidos por cemento natural (Monroe et al., 2008). Las rocas detríticas o clásticas (del latín: detritus o clastos) igualmente son formadas por partículas o sedimentos.

En 2019, nuestro equipo de investigación realizó una expedición a esta gran tierra del Mayab, para tomar muestras de la mina Sac-lum, y así investigar el tipo de minerales y su caracterización. Como antecedente cabe mencionar, que los pigmentos mayas contienen un tipo de arcilla fibrosa muy especial llamada Paligorskita o Atapulgita. De aquí el interés por determinar el tipo de minerales arcillosos y no arcillosos posibles en la mina Sac-lum. La figura 2 muestra las zonas del muestreo.



Figura 2. Banco de arcilla blanca Sac-lum, Sacalum, Yucatán México.

Se realizó un estudio y caracterización, mineralógica y química de la tierra blanca Sac-lum, utilizando las técnicas de Difracción de Rayos –X de Polvos (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Metodología

En la expedición a la mina de Sac-lum a cielo abierto, se observó y se estudió el lugar, en el que se encontró esta arcilla blanca. Este depósito natural está constituido de material pétreo, en forma de bloques, losetas o fragmentos de diferentes tamaños. Se extrajeron 25 muestras, las cuales fueron trituradas por separado con martillo. Todas estas operaciones se realizaron con mucho cuidado, ya que estas muestras serían estudiadas y analizadas.

Posteriormente las muestras de la mina Sac-lum se trituraron y molieron en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 30 segundos. Se realizó una granulometría para evaluar la proporción de los tamaños de partículas, de tal manera que la muestra obtenida de la molienda se pasó por tamices marca FIICSA por las mallas # 30, 50, 100, 325 y 400. Las muestras separadas fueron pesadas en una balanza analítica OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. La figura 3 exhibe una muestra en la que se puede apreciar el color blanco muy distinguible de este material en estudio.



Figura 3. Material blanquecino proveniente de la mina Sac-lum.

Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de la malla 400, cuyo tamaño de partícula corresponde a 37μm. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos – X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue CuKα_1 con λ = 1.54056 Å.

Los estudios de morfología y análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) a superficies de una muestra sólida de las muestras, y determinación de tamaño de cristalito; se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 20.00 KX KX y alta tensión o diferencia de potencial de 5 kV y WD = 4.1 mm, tamaños de 2 y 5 μm.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos – X de Polvos

Cristaloquímica de Paligorskita, Dolomita y Quarzo

La figura 4 muestra el espectro de Difracción de Rayos–X de Polvos (DRX Polvos) del material de la mina Sac-lum. Se puede observar que se encontraron tresfases cristalinas de mineral, Paligorskita-O, Dolomita y α-Quarzo.

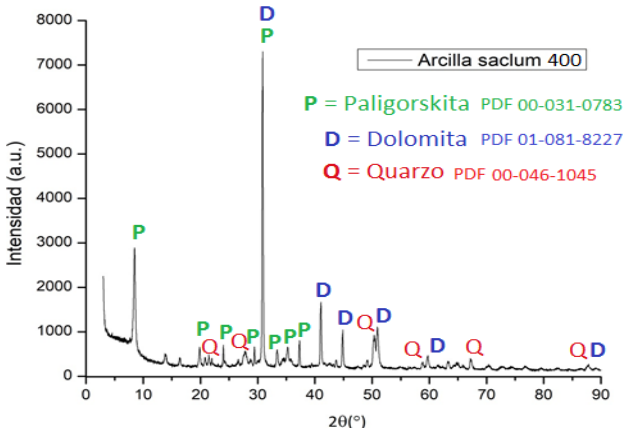


Figura 4. Patrón de difracción de rayos –X representativo de las muestras de la mina Sac-lum.

El análisis del material en estudio, resultó tener una composición mineralógica de Paligorskita-O, cuya fórmula química es $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4{\cdot}4H_2O$, mas Dolomita $CaMg(CO_3)_2$ y Sílice en forma de α-Quarzo; cuyas fases cristalinas se identificaron con las tarjetas: PDF 00-031-0783, PDF 01-081-8227 y 00-046-1045 respectivamente, del International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997 – 2018).

Los datos de las 16 señales de difracción de Paligorskita-O, como lo son: 2θ, distancias interplanares, intensidades y factores de estructura hkl se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Datos de señales de difracción de rayos – X de la Paligorskita-O.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**8.4950**	**10.400**	**100**	**1**	**1**	**0**
2	13.9127	6.360	14	2	0	0
3	16.4018	5.400	10	1	3	0
4	**19.8457**	**4.470**	**20**	**0**	**4**	**0**
5	**20.8347**	**4.260**	**20**	**1**	**2**	**1**
6	21.4981	4.130	2	3	1	0
7	24.1644	3.680	16	2	2	1
8	25.8786	3.440	2	1	5	0
9	26.5864	3.350	8	2	3	1
10	28.0360	3.180	12	4	0	0
11	28.7749	3.100	16	3	2	1
12	30.9271	2.889	4	3	3	1
13	33.4197	2.679	8	2	5	1
14	34.6175	2.589	10	0	6	1
15	34.9236	2.567	12	1	0	2
16	35.3214	2.539	20	1	6	1

Los datos cristalográficos de la Paligorskita-O fueron: celda unitaria Ortorrómbica, Grupo espacial Primitivo (P); con parámetros de red: a = 12.725 Å, b = 17.872 Å, c = 5.242 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; Z =2, c/a = 1.412; a/b = 0.712, c/b = 0.293; V = 1192.14 Å^3; V molar = 596.07; Densidad calculada D_x= 2.37 g/cm^3. Las distancias interplaneres principales fueron: (10.400, 4.470, 4.260)Å

e intensidades de difracción (100, 20, 20)ua; y factores de estructura hkl respectivos de: (110), (040), (121).

La tabla 2 muestra las principales señales de difracción de la Dolomita, aunque resultaron ser 46 señales, aquí solo se muestran las de mayor intensidad. Este mineral ha sido más estudiado que la Paligorskita por ser más común.

Tanto en el difractograma de la figura 1 y los datos de las tablas 1 y 2, se puede observar un traslape en las señales de estos dos minerales, correspondientes a 30.9271 y 30.9057 en 2θ.

Los datos cristalográficos de la Dolomita fueron: sistema cristalino Romboedral, grupo espacial (R) R-3(148); a = b = 4.817Å, c = 6.0277 Å; α = β = 66.44°, γ = 60°; V = 322.32 Å^3; Z = 3; V molar = 107.44; c/a = 3.330; D_x= 2.85 g/cm^3; R factor = 0.042.

Tabla 2. Señales de difracción de rayos – X del mineral Dolomita, encontrado en las muestras de la arcilla Sac-lum.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**30.9057**	**2.891**	**100**	**1**	**0**	**4**
2	37.3036	2.408	10	1	1	0
3	**41.0686**	**2.196**	**28**	**1**	**1**	**-3**
4	44.8629	2.019	14	2	0	2
5	50.4596	1.807	16	0	1	8
6	**50.9949**	**1.789**	**20**	**1**	**1**	**-6**
7	59.7110	1.547	8	2	1	-2
8	63.3278	1.467	5	1	2	-4
9	67.2753	1.390	7	3	0	0
10	87.7218	1.112	4	3	1	-4

Los seis operadores de simetría del Grupo espacial R-3 para la Dolomita furon:

(1)	x, y, z	(2)	-x, -y, -z	(3)	-y, x-y, z
(4)	y, -x + y, -z	(5)	-x + y, -x, z	(6)	x-y, x, -z

Las posiciones atómicas de Wyckoff para la Dolomita fueron:

Átomo	Wyckoff	x	y	z
Ca	3a	0.0	0.0	0.0
Mg	3b	0.0	0.0	0.5
C	6c	0.0	0.0	0.2431
O	18f	0.2482	-0.0357	0.244

Las tres señales de difracción de mayor intensidad para la sílice, en su forma de α-Quarzo se muestran (Tabla 3).

Tabla 3. Señales de difracción de rayos – X de la Sílice, SiO_2 en su forma de α-Quarzo encontradas en las muestras de la arcilla Sac-lum.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**20.8595**	**4.255**	**16**	**1**	**0**	l
2	**26.6393**	**3.344**	**100**	**1**	**0**	**0**
3	36.54.31	2.457	9	1	1	**1**
4	39.4641	2.281	8	1	0	0
5	40.2989	2.236	4	1	1	2
6	42.4490	2.127	6	2	0	1
7	45.7918	1.980	4	2	0	0
8	**50.1375**	**1.818**	**13**	**1**	**1**	1
9	59.9584	1.541	9	2	1	**2**
10	67.7421	1.382	6	2	1	1

Los datos cristalográficos del de α-Quarzo fueron: sistema cristalino Hexagonal, grupo espacial P3221 (154); a = b = 4.913 Å, c = 5.405 Å; α = β = 90°, γ = 120°; V = 113.01 Å^3; Z = 3; M = 60.08 g/mol; c/a = 1.0; D_{calc} = 2.649 g/cm^3.

Los minerales de arcilla son filosilicatos de aluminio hidratados a veces con cantidades variables de hierro, magnesio y metales alcalinos principalmente (Wenk et al., 2004). Las arcillas son generalmente microscópicas, menores a 2 micrometros (μm) (Bailey, 1980). Se originan a partir de la meteorización o alteración hidrotermal de feldespatos, piroxenos y micas.

La Paligorskita, es una arcilla tipo Esmectita o Montmorillonita, las cuales van cambiando por meteorización: de mica → Ilita → Vermiculita → Montmorillonita. Es decir, la Montmorillonita, Beidellita, Nontronita, Saponita y Paligorskitas son arcillas tipo Esmectita (Besoain, 1985). Debido a estas variaciones, la Paligorskita natural es difícil su hallazgo y, aún más difícil encontrarla pura. En tanto la Caolinita y Haloisita no se meteorizan, por lo que hoy, estas sustancias son las que más se utilizan en las barbotinas, es decir, pastas cerámicas para la fabricación de muebles de baño, baldosas o losetas para pisos y otros acabados como paredes, mosaicos, azulejos, vajillas, esculturas y piezas de ornamento.

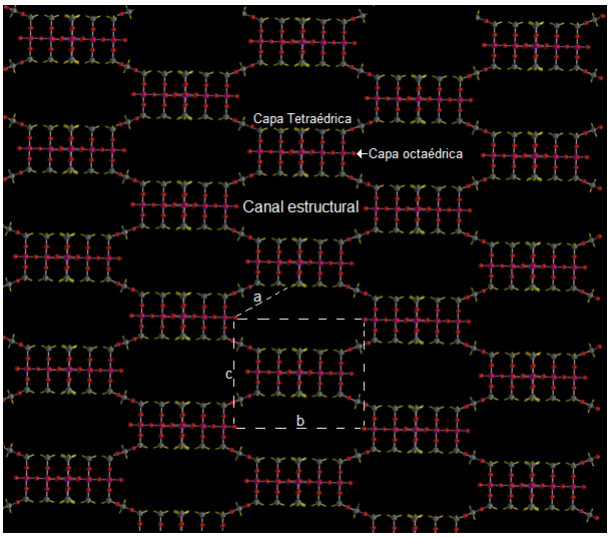
La Paligorskita es una arcilla tipo T:O:T esto es, está constituida por láminas de dos tetraedros y un octaedro alternados por lo que se denomina 2:1. Es eléctricamente neutra porque todos los huecos tetraédricos están ocupados por átomos de silicio. Mientras que todos los huecos octaédricos están ocupados por el aluminio generalmente, pero el magnesio o hierro pueden sustituirlo, incluso el flúor. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla sean diferentes (Bradley, 1940; Huggins et al.,

1982). Entre cada capa T:O:T, la distancia es de 9 a 10 Å. Un modelo posible de este ordenamiento T:O:T propuesto en este trabajo es el mostrado en la figura 4; en que también se observan los canales estructurales formados. Las estructuras cristalinas de estos tres minerales se muestran en las figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

Todos los modelos estructurales desarrollados en este trabajo para la Paligorskita-O y Dolomita (R) encontradas en la arcilla Sac-lum, Yucatán, México, se realizaron con los programas Vesta, Diamond program y Carine V3 (Pimentel y Pina, 2019).

En la Paligorskita-O, los átomos de silicio se alojan en los huecos tetraédricos y los átomos de magnesio están en los huecos octaédricos.

Los canales estructurales presentaron tamaños de red: b = 0.181 Å, c = 0.127 Å. En tanto, en la dirección del parámetro ***a*** corren los canales formados inminentemente en la estructura, así como también se forman los huecos tetra: T^+, T- y octaédricos construidos por el apilamiento de los átomos de oxígeno, OH y OH_2.



Modelo estructural de la Paligorskita encontrada en la arcilla Sac-lum, Yucatán, México

Figura 5. Modelo estructural para la Paligorskita-O encontrada en la arcilla Sac-lum, Yucatán, México, desarrollada en este trabajo.

En la figura 6 se resalta la capa en forma de anillo de seis huecos tetraédricos T^+, en los que se encuentran los átomos de silicio. En la misma figura se muestra la siguiente capa de tres huecos octaédricos, en los que se encuentran alojados los átomos de magnesio. Así mismo se exhibe la capa formada por un anillo de seis huecos tetraédricos T^-. La coordinación tetraédrica de los átomos de silicio está formada por átomos de oxígeno.

En tanto, la coordinación octaédrica está formada por átomos de oxígeno, OH^- y OH_2.

Con el modelo de la figura 6 fue posible construir los modelos de las figuras 7 y 8, generando así, la prolongación de una estructura en la que se van formando canales estructurales, en los cuales podrían alojarse e intercambiarse moléculas de tamaños equivalentes o aproximados de 1.27 nm a 1.81 nm, tales como las moléculas de agua. En el caso de la fórmula química de la Paligorskita proveniente de la mina Sac-lum, Paligorskita-O, que es $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4{\cdot}4H_2O$, contiene cuatro moléculas de agua de composición OH_2, descritas así para distinguirla de las moléculas de agua H_2O que entrarían en los canales estructurales.

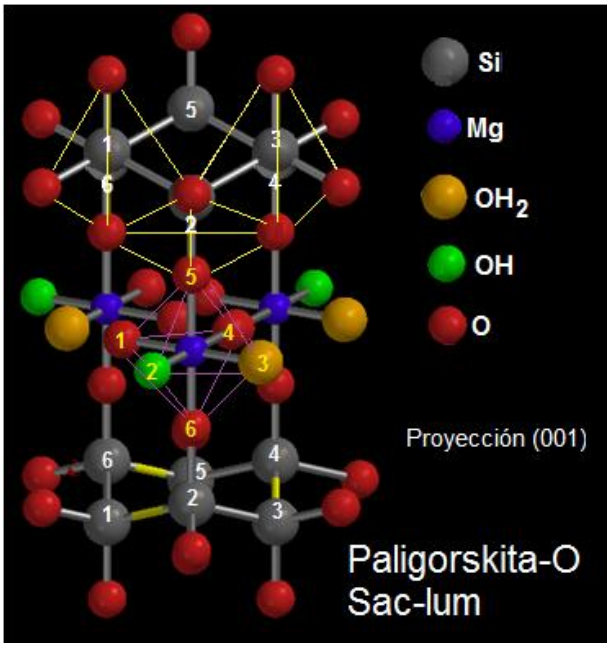


Figura 6. Modelo estructural de la Paligorrskita-O en la proyección (001), en la que se puede observar la capa de seis tetraedros T^+ en la parte superior, luego la capa de tres octaedros y finalmente la otra capa de seis tetraedros T^- en la parte inferior.

En las figuras 7 y 8 se exhiben los modelos estructurales de la Paligorskita-O en esferas y poliedros respectivamente. En ambos modelos se muestran los canales estructurales que se van formando inminentemente. En ambos modelos se destacan las posiciones atómicas de todos los átomos que constituyen este tipo de Paligorskita-O, sobre todo las posiciones de las moléculas de OH y OH_2, las cuales pueden ocupar uno o dos vértices de los octaedros. Un acercamiento de los modelos dejaría ver las posiciones atómicas en ambos modelos.

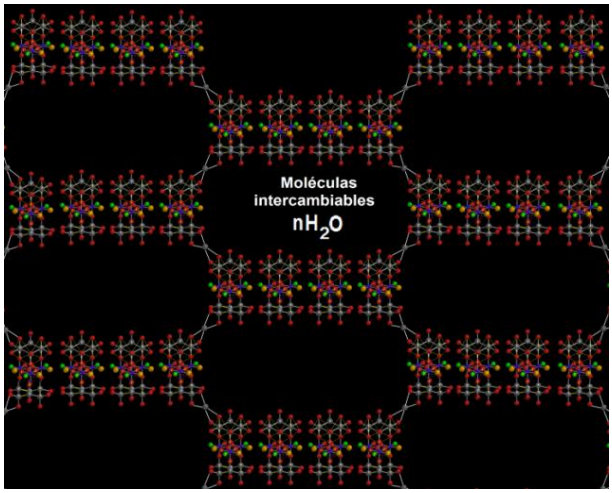


Figura 7. Modelo de esferas de la Paligorskita-O Sac-lum.

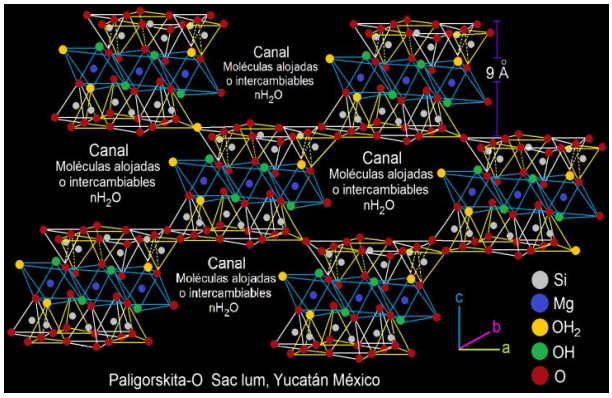


Figura 8. Modelo de poliedros de la Paligorskita-O Sac-lum.

La molécula del agua mide aproximadamente 0.27 nanómetros de ancho, con distancias de enlace de 0.095718 nanómetros. Las moléculas de agua tienen grandes momentos dipolares, así el enlace o puente de hidrógeno en el estado líquido, hace que el ángulo se altere, es decir, aumente un poco, de 104.474° a 105.5° o 107°; en la fase vapor puede medir hasta 109° y, por consiguiente, también puede crecer la longitud del enlace hidrógeno – oxígeno a 0.097 nm (Bohor, 1995). Los radios covalentes de estos dos átomos son: H = 0.032 nm, en tanto, los de oxígeno O = 0.073 nm. Tomando en cuenta estos valores, se podría asumir que, otras moléculas de tamaños más grandes podrían alojarse en los canales de la Paligorskita-O. Para relacionar la capacidad de absorción o incrustación de moléculas en los canales estructurales de la Paligorskita-O, se muestran en la tabla 4, los valores propios de la molécula del agua. Por lo que, partiendo de estos valores, se podría inferir el tipo de moléculas que podrían alojarse en estos canales.

Tabla 4. Magnitudes de la molécula del agua.

Tamaño	Ángulo	Distancia de enlace	Estado de agregación
0.27 nm 2.7 Å 270 pm	104.474° a	0.095718 nm 0.95718 Å 95.18 pm	Sólido
0.28 nm 2.8 Å 280 pm	105.5° a 107°	0.097 nm 0.97 Å 97 pm	Líquido
0.31 nm 3.1 Å 310 pm	109°	0.098534 nm 0.98534 Å 98.534 pm	Gas
Radios covalentes		H	0.032 nm 0.32 Å 32 pm
		O	0.073 nm 0.73 Å 73 pm

Los valores de la tabla 4, nos ayudan a pensar que, a partir de las distancias de enlace, el tamaño de los átomos, el estado de agregación, así como el tipo de interacción intermolecular, sería posible asumir el tipo de moléculas que podrían encajar o ajustarse dentro de los canales de la paligorskita-O.

Por otra parte, la estructura Romboedral de la Dolomita, es prácticamente la estructura tipo Calcita, solo que el 30.41% es de CaO; 21.86% de MgO y 47.73% de CO_2. El mineral de la Dolomita es un carbonato doble de magnesio y calcio. La peculiaridad de la dolomita es que está concebida por capas de calcio y magnesio alternadas a lo largo del eje cristalográfico ***c***. Este ordenamiento catiónico se produce por la diferencia de tamaños de Ca^{2+} y Mg^{2+}. Sus radios iónicos son 1.97 Å 1.60 Å respectivamente. La Dolomita y la Calcita son isoestructurales. En la figura 9 se muestra el modelo estructural de la Dolomita encontrada en las mismas muestras obtenidas de la mina Sac-lum.

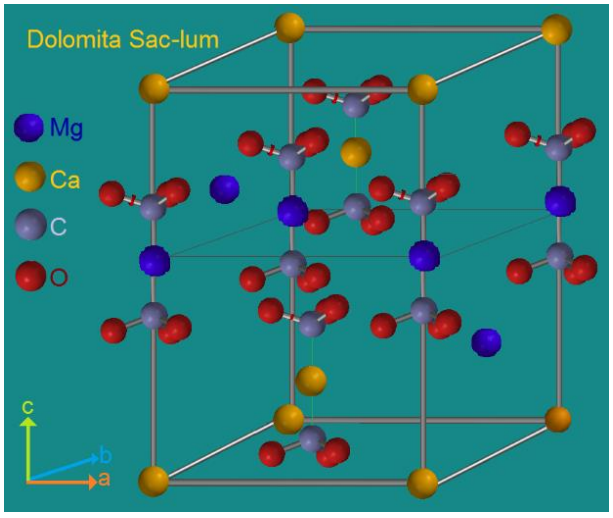


Figura 9. Modelo estructural de la Dolomita proveniente de la mina Sac-lum, Yucastán, Mexico.

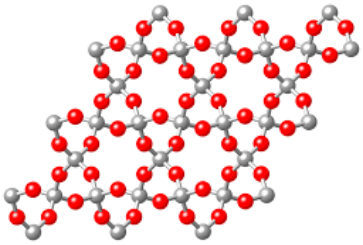


Figura 10. Modelo estructural del α-Quarzo proveniente de la mina Sac-lum, Yucatán, México. La estructura demuestra que es un tectosilicato.

La figura 10 muestra el modelo estructural del α-Quarzo encontrada en las mismas muestras obtenidas de la mina Sac-lum. El modelo estructural fue tomado de https://www2.uned.es/cristamine/min_descr/clases/

silicatos/tectosilicatos.htm#:~:tex=Los%20tectosilicatos%20presentan%20tetraedros%20de,O%20iguales%20a%201 %2F2.

Estudio granulométrico de la arcilla Sac-lum

Se realizó el estudio granulométrico esperando separar los diferentes tamaños de partículas o granos de la arcilla Sac-lum. La granulometría es la medición del tamaño de los granos. La abundancia de esos tamaños de grano puede representarse mediante una gráfica de tamaño de partícula vs abundancia o peso retenido en los tamices. Existe la escala granulométrica de Wentworth que determina el tipo de grano dependiendo de su tamaño (Geoxnet, 2013). La escala granulométrica se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Escala granulométrica.

Tipo de grano	Tamaño	μm
Arcillas	< 0.002 mm	< 2
Limos	0.002 – 0.06 mm	2 - 60
Arenas	0.06 – 6 mm	60 – 6 000
Gravas	2 mm – 6 cm	2 000 – 6 000
Cantos rodados	6 – 25 cm	6 000 – 250 000
Bloques	> 25 cm	> 250 000

El método granulométrico utilizado para separar los tamaños de grano fue mediante los tamices de las mallas 30, 50, 100, 325 y 400con tamaños de apertura de malla de 600, 297, 149, 44 y 37 respectivamente. Recordando que un micrómetro es:

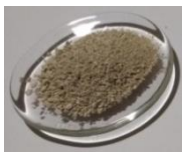
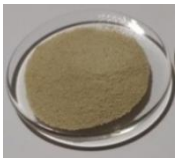
$$1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$$

por lo que 0.002 mm = 2 μm

Así el tamaño de partícula de las arcillas es del orden de micrómetros.

Las muestras recolectadas del yacimiento Sac-lum coinciden con el intervalo de las arenas, por lo que se utilizaron tamices de número 30 a 400 con apertura de mallas 600 a 37 μm respectivamente. En la tabla 6 es posible observar los tamaños de partícula separados.

Tabla 6. Tamaños de partícula separados de la arcilla Sac-lum.

Tamaños de partícula o grano	# Malla	Compresibilidad
	Lo que no paso por la Malla 50 Partículas mayores a 297 μm	 A mayor tamaño de partícula menor compresibilidad Partículas en el intervalo de 297 a 595μm 595μm = Malla 30
	Malla 50	
	Malla 100	 A menor tamaño de partícula mayor compresibilidad Tamaño de partícula = 37μm
	Malla 325	
	Malla 400	

En la tabla 7 se muestran los pesos en gramos separados o retenidos de la arcilla Sac-lum, a partir de una muestra de 526.5514 gramos. La pérdida de arcilla fue de 5.8316 g, equivalente a 1.12%, debido a los residuos retenidos en las mallas.

Tabla 7. Cantidades en gramos y porcentaje de las fracciones retenidas en los tamices o mallas.

Malla	Tamaño de partícula (μm)	Peso retenido (g)	Porcentaje retenido (%)
30	595	297.4002	56.48
50	297	111.3328	21.14
100	149	87.8261	16.68
325	44	16.5579	3.14
400	37	7.6028	1.44
	Totales	520.7198	98.88

Las partículas que no pasaron por la malla 50, son las que tienen tamaños de partícula de 297 μm a 595μm, lo que quiere decir, que es la apertura que corresponde a la malla 30. Toda la muestra logro pasar por la malla 30 por lo que es clasificada tipo arena. En la figura 11 se presenta la gráfica granulométrica obtenida con los datos de la tabla 6.

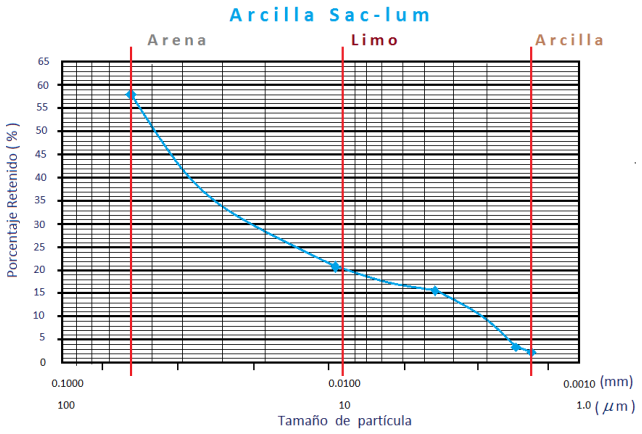


Figura 11. Distribución granulométrica de la arcilla Sac-lum.

La figura 12 explica la composición característica de la muestra del yacimiento Sac-lum, esto es, 57% es la cantidad de arena, 22% de limo y 21% de arcilla. Los limos son todo tipo de granos o clastos de rocas que van siendo transportados por sistemas fluviales, hasta que son depositados formando sedimentos del tipo clástico incoherente o heterogéneo.

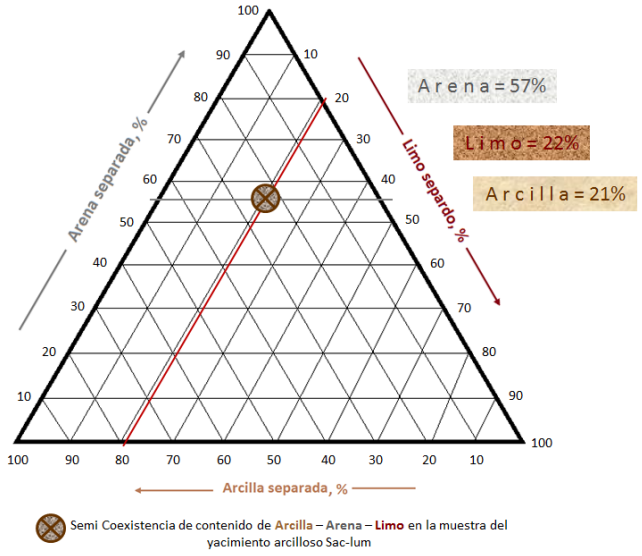


Figura 12. Sistema ternario que representa la composición de Arcilla – Arena – Limo de la muestra del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México.

Estudio morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

De la muestra proveniente del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México, se tomó parte de la fracción con tamaño de partícula de 37 μm para realizar los estudios de MEB y así, conocer la morfología de sus componentes, ya que por DRX se logró identificar tres fases cristalinas: Paligorskita-O, Dolomita y α-Quarzo. La resolución de la figura 13 fue de 20.00 KX y alta tensión o diferencia de potencial de 5 kV y WD = 4.1 mm, tamaño de Paligorskita-O de 2 μ m. Bajo estas condiciones fue posible obtener una muy buena resolución de imagen, demostrando así que la morfología de la arcilla Paligorskita-O del yacimiento Sac-lum es de aspecto fibroso.

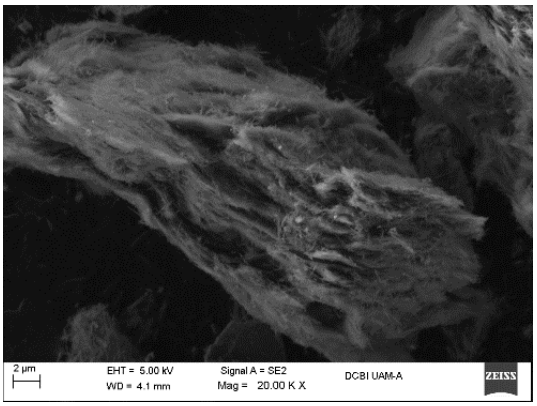


Figura 13. Micrografía de la arcilla Paligorskita-O Sac-lum, Yucatán, México de aspecto fibroso.

Bajo las mismas condiciones de operación del MEB, fue posible determinar la morfología de la Dolomita, también contenida en la muestra arcillosa Sac-lum, la figura 14 muestra que el aspecto de la Dolomita tiene formas poliédricas. Con este estudio se comprobó que predominan dos componentes diferentes en base a su morfología, que en este caso fueron Paligorskita-O y Dolomita.

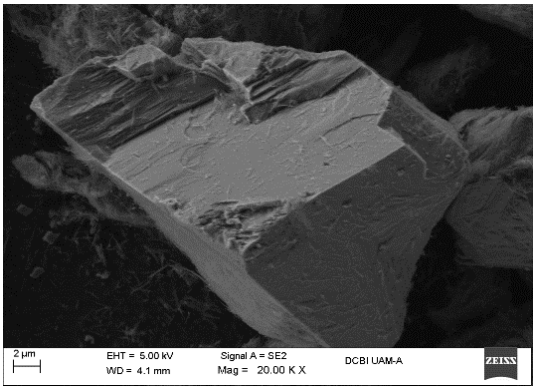
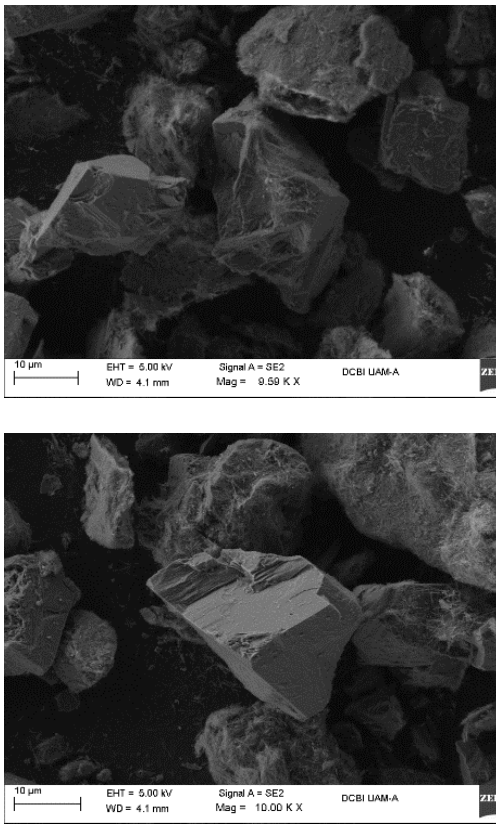


Figura 14. Micrografía de la Dolomita contenida en la muestra arcillosa Sac-lum, Yucatán, México de formas poliédricas.

Las micrografías de la figura 15 (a) y (b) exhiben como fueron captados los dos componentes principales de la muestra arcillosa proveniente del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México, es decir, Paligorskita-O y Dolomita. En ambas tomas, la magnificencia o aumentos fueron de 9.59 KX y 20.00 KX respectivamente, logrando ser observados y dilucidar sus formas. La diferencia de potencial de 5 kV y WD = 4.1 mm, tamaño de la Dolomita 10 μm.



Figuras 15. (a) y (b) micrografías que identificaron como coexisten la arcilla Paligorskita-O y el mineral Dolomita en la muestra de arcilla Sac-lum, Yucatán, México.

Espectroscopía de Energía Dispersiva

El estudio de análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, fue realizado por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) a superficies de muestra sólida de 37 μm proveniente del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México. La figura 16 muestra el espectro en el que se determinó el contenido de elementos químicos que constituyen la muestra arcillosa. Los elementos encontrados fueron C, O, Ca, Mg, Al, Si y Fe.

En la tabla 8 se presenta el estudio del análisis elemental químico de la muestra arcillosa Sac-lum, Yucatán, México, así como los valores mínimos y máximos, y la desviación estándar, la cual expresa la dispersión de los datos respecto a la media.

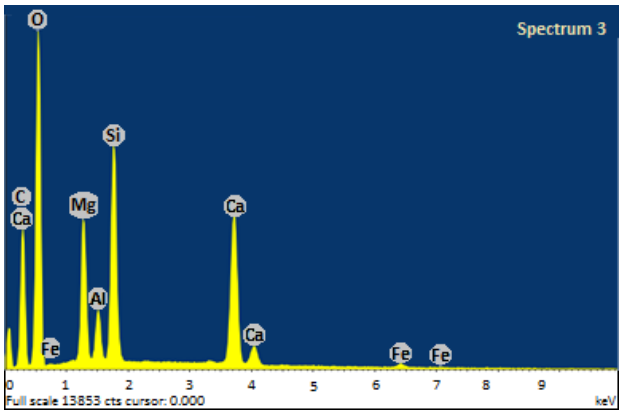


Figura 16. Espectro de energía dispersiva de la muestra arcillosa Sac-lum, Yucatán, México.

Tabla 8. Porciento en peso de la muestra del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México.

C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Total
30.03	49.62	4.50	1.67	7.68	5.95	0.55	100.00
30.57	48.96	4.39	1.73	7.71	6.15	0.50	100.00
28.34	51.37	4.80	1.46	6.45	7.11	0.47	100.00
29.65	49.98	4.56	1.62	7.28	6.40	0.51	100.00
1.16*	1.25*	0.21*	0.14*	0.72*	0.62*	0.04*	
30.57	51.37	4.80	1.73	7.71	7.11	0.55	
28.34	48.96	4.39	1.46	6.45	5.95	0.47	

* Desviación Std. Las dos últimas filas son los valores mínimos y máximos.

En la figura 16 se observa el espectro en escala completa de 13853 cuentas y cursor 0.000. La micrografía asociada al espectro es la exhiba en la figura 14 (a), en la que se muestra la región de incidencia electrónica y en la tabla 9 se indica el % atómico de los elementos químicos determinados específicamente en esa región. Se indica que se trata de las líneas de emisión K, correspondientes a las transiciones electrónicas de las capas de energía de L→K de cada uno de los elementos químicos encontrados en la muestra del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México. En tanto los porcentajes en peso elemental se muestran en la tabla 10.

Tabla 9. Porciento atómico de la muestra del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México.

Elemento	% atómico
C	31.19
O	62.12
Mg	13.81
Al	6.2
Si	11.91
Ca	9.54
Fe	0.7

Las sustancias estándares utilizadas para el análisis de elementos químicos fueron: $CaCO_3$, SiO_2, MgO, Al_2O_3, y Fe. Para la Paligorskita-O y Dolomita, cuyas fórmulas y masas moleculares respectivas son $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4{\cdot}4H_2O$ con M = 1090 g/mol; y $CaMg(CO_3)_2$ con M = 184 g/mol. Su porcentaje en peso se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Porcentaje en peso de Paligorskita y Dolomita.

Porcentaje en peso			
Paligorskita		Dolomita	
Mg	11.00%	Ca	21.69%
Si	23.49%	Mg	13.01%
Al	19.81%	C	13.01%
O	44.04%	O	52.06%
H	1.65%	Total	99.77%
Total	99.99		

Las diferencias de los porcentajes en peso obtenidos por EDS y de los de las provenientes de las fórmulas químicas de los componentes de la muestra, es porque tanto la Paligorskita como Dolomita, contienen algunos elementos químicos en común, por ejemplo, magnesio y oxígeno. Es decir, los porcentajes en peso y porcentajes atómicos obtenidos son el resultado de todo el contenido de ambos elementos existentes en la muestra sin diferenciar pertenencia de Paligorskita-O o Dolomita. Pero si se pudiera asumir que el contenido de la muestra proveniente del yacimiento Sac-lum, Yucatán, México es de 63.75% de Paligorskita; 27.29% de Dolomita y 8.96% de α-Quarzo. Se logró determinar que la muestra contiene Hierro menor al 1%.

Conclusiones

El contenido de la arcilla Sac-lum fue de Paligorskita-O equivalente a 63.75%. La Dolomita presente en esta arcilla fue del 27.29% y de Sílice en la forma de α-Quarzo fue de 8.96% de acuerdo al estudio realizado por DRX utilizando la base de datos PDF-4+, Minería de datos, 2018. Cabe mencionar, que al tratarse de una arcilla natural, inminentemente contendrá sílice; en este caso particular también se encontró de Dolomita, que no debería causar sorpresa puesto que es casi imposible encontrar Paligorskita pura en la naturaleza; y que SiO_2 y $Mg,Ca\ (CO_3)_2$ son substancias que se encuentran en toda la corteza terrestre, así como otros minerales que contienen oxígeno, magnesio, aluminio, silicio, calcio, sodio, potasio y hierro (Meter, 2020).

El estudio granulométrico de la arcilla Sac-lum mostro 57% por ciento de arena, 22% de limo y 21% de arcilla.

Fue posible realizar una caracterización mineralógica de la arcilla Sac-lum por DRX, obteniendo así las fases cristalinas que resultaron ser Paligorskita-O, Dolomita y α-Quarzo. Los datos cristalográficos de la Paligorskita-O fueron: celda unitaria Ortorrómbica, Grupo espacial Primitivo (P); con parámetros de red: a = 12.725 Å, b = 17.872 Å, c = 5.242 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; Z =2, c/a = 1.412; a/b = 0.712, c/b = 0.293; V = 1192.14 $Å^3$; V molar = 596.07; Masa Molecular = 844.33 g/mol; Densidad calculada D_{calc} = 2.37 g/cm^3. Las distancias interplaneres principales fueron: (10.400, 4.470, 4.260) Å e intensidades de difracción (100, 20, 20) ua; y factores de estructura hkl respectivos de: (110), (040), (121). Los datos cristalográficos de la Dolomita fueron: sistema cristalino Romboedral, grupo espacial (R) R-3 (148); a = b = 4.817Å, c = 6.0277 Å; $\alpha = \beta = 66.44°$, $\gamma = 60°$; V = 322.32 $Å^3$; Z = 3; V molar = 107.44; c/a = 3.330; Masa Molecular = 184.40 g/mol; D_{calc}= 2.85 g/cm^3; R factor = 0.042. Los datos cristalográficos del de α-Quarzo fueron: sistema cristalino Hexagonal, grupo espacial P3221 (154); a = b = 4.913 Å, c = 5.405 Å; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$; V = 113.01 $Å^3$; Z = 3; M = 60.08 g/mol; c/a = 1.0; D_{calc} = 2.649 g/cm^3.

Se lograron realizar modelos estructurales de la Paligorskita-O y Dolomita utilizando los programas Vesta, Diamond program y Carine V.3 con lo que fue posible determinar una aproximación del tamaño de los canales de la paligorskita, los cuales fueron de 9 Å. La molécula del agua mide aproximadamente 0.27 nanómetros de ancho, con distancias de enlace de 0.095718 nanómetros. Las moléculas de agua tienen grandes momentos dipolares, así el enlace o puente de hidrógeno en el estado líquido, hace que el ángulo se altere, es decir, aumente un poco, de 104.474° a 105.5° o 107°; en la fase vapor puede medir hasta 109° y, por consiguiente, también puede crecer la longitud del enlace hidrógeno – oxígeno a 0.097 nm. Los radios covalentes de estos dos átomos son: H = 0.032 nm, en tanto, O= 0.073 nm. Tomando en cuenta estos valores, se podría asumir que, otras moléculas de tamaños más grandes podrían alojarse en los canales de la Paligorskita-O.

Los estudios por MEB de la arcila Sac-lum mostró que la morfología de la Paligorskita-O es de aspecto fibroso. En tanto, la morfología de Dolomita son bloques poliedrales cubiertos de fibrillas de paligorskita. Mediante esta técnica de imágenes aumentadas también se confirma que prevalece mayor cantidad de paligorskita que de Dolomita y α-Quarzo.

Con el estudio de análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, realizado por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), fue posible determinar el contenido de elementos químicos que constituyen la muestra arcillosa. El contenido por ciento en peso elemental encontrado fue C = 29.65%, O = 49.98%, Ca = 6.40%, Mg = 4.56% , Al = 1.62%, Si = 7.28% y

Fe = 0.51%. Con lo que se logró comprobar que son los elementos químicos encontrados en la arcilla Sac-lum.

Referencias

Bailey (1980). Clasificación de silicatos, Atlas de asociaciones de minerales, colección UNAM, 310-313.

Bergerhoff Günter Berndt Michael, Brandenburg Klaus, (2006). Evaluation of crystallographic data with the Diamond program, *Journal of Research of the National Institute o Standard of Technology,* 101, **3, 221**-225.

Besoain Eduardo (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), San José de Costa Rica 1985. Serie de libros y materiales educativos, 131-140.

Bradley W.F., (1940). The structural scheme of attapulgite. *Amer. Mineral.*, 25, 405-411.

Bohor B.F., (1975). Attapulgite in Yucatán, *Boletín del Instituto de Geología*, UNAM Mexico.

Cartografía de coordenadas geográficas, (2020) INEGI.

García-Romero E., Suárez M. (2010). On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 1-20.

Geoxnet (2013). Escala granulométrica Wentworth, su uso en Geología. Ciencia, tierra, geología, ingeniería, sedimentología y suelos. Ed. Geoxnet. https://post.geoxnet.com/escala-granulometrica-de-udden-wentworth/#:text=Una%20escala%20granulom%C3%A9trica%20nos%20sirve,0039%20mm%20corresponden%20a%20arcilla

Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. (2003). *Clays Clay Miner*., 51, 318–326.

Huggins Charles W., Marion V. Denny., Haskell R. Shell (1982). Properties of palygorskite, an asbestiform mineral: *Clays and Clay Minerals*, 35, 1-20. 60-71 pp.

ICDD-PDF International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, (2018). 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

International Tables for X ray Crystallography (2005). Vol III Birminham: Kynoch Press (present distributor D. Reidel. Dordrecht.

Minería de datos (2018). Base de datos PDF-4+, del International Centre For Diffraction Data (ICDD), International Union Cristallography (IUCr).

Monroe, J.S., Wicander R., Pozo Rodríguez M., (2008). Geología. Dinámica y evolución de la Tierra, Ed. Brujas, pp 122-135. Earth Science, Geology, Books.google.com.

Pimentel Carlos, Pina Carlos M. (2019). Proyección de estructuras minerales mediante el programa Vesta, Reduca (Geología), *Serie Cristalografía, 11* (1), 1-15.

Servicio Geológico Mexicano, (2018).

Shannon R.D. (1976). Reviser Effective Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Calcogenides, *Acta Crystallograph*, *A32*, 751- 767.

Wenk, H.R., Houtte Van P., (2004). La orientación preferida de los cristalitos, *Reports on Progress in Physics,* 377-389.

Wyckoff Ralph W.G. (1922). The Analytical Expressions of Results of the Theory of Space Groups, Washington, DC, Carnegie Institute of Washington, 180 pp.

Yacaman Miguel José, Reyes Gasca José, (1998). Microscopía Electrónica, una Visión del Cosmos, ISBN-13: 978-9681646219, Fondo de Cultura Económica, 1ª. Edición, México.

Nanoquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Nanopartículas de plata de *Punica granatum* cultivada en San Lucas, Atotonilco el Grande, Hidalgo

Aguirre Labastida Ali Anaid, Molina González María Graciela*, , Cruz Monsalvo Reyes Alejandro, Martínez García Martha, Aguilar Ayala Ismael

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Profesionales Iztacala, Colección de Cultivos Bacterianos, Av. De los Barrios #1, Los reyes Iztacala, Tlalnepantla, Edo. México, C. P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
19/marzo/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Punica granatum, nanoparticulas, bacteria

Keywords:
Punica granatum, nanoparticles, bacteria

RESUMEN

Las nanopartículas de plata se han utilizado recientemente en diferentes campos de investigación tales como medicina, ingeniería y microbiología. En este trabajo se obtuvieron nanopartículas de plata (AgNPs) vía síntesis verde, utilizando como agente reductor el jugo de la granada roja (*Punica granatum*) y como agente precursor nitrato de plata ($AgNO_3$) 10mM. Evaluamos la capacidad inhibitoria de las nanopartículas ($GpAgNO_3Ps$) síntetizadas, en dos bacterias fitopatógenas. El arreglo experimental fue de 5 tratamientos con 5 repeticiones. La presencia de nanopartículas se determinó mediante el cambio de color y su caracterización con espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis). La formación de nanopartículas de los arilos de *P. granatum* ($GpAgNO_3$) se evidenció por el cambio de color y punto máximo de absorbancia a los 300 nm. Los resultados arrojaron que las GpAgNPs inhibieron el crecimiento de *Xhantomonas campestri* y de una cepa bacteriana aislada de *Punica granatum.*

ABSTRACT

Silver nanoparticles have been used recently in different fields of investigation, such as medicine, engineering, microbiology, etc. In this work, the silver nanoparticles (AgNPs) were obtained via green synthesis, using red pomegranate juice (*Punica granatum*) as a reductive agent and silver nitrate ($AgNO_3$) 10mM as a precursor agent. We evaluated the inhibitory capacity of the synthesized nanoparticles ($GpAgNO_3Ps$), applying the nanoparticles to two phytopathogenic bacteria. The experimental arrangement was of 5 treatments with 5 repetitions. The presence of nanoparticles was determined through change of color and its caracterization with visible ultraviolet spectroscopy (UV-vis). The formation of nanoparticles of the arils of *P. granatum* ($GpAgNO_3$) was evidenced by the change of color and maximum absorbency point at 300 nm. The results showed that GpAgNPs inhibited the growth of *Xhantomonas campestri* and one isolated bacterial strain of *Punica granatum*.

Introducción

La nanotecnología es uno de los campos que ha tenido un mayor desarrollo dentro de las últimas décadas, se realiza la fabricación de estructuras atómicas y materiales a escalas nanométricas (1nm a 100 nm), presentando propiedades químicas, biológicas y físicas distintas a sus escalas macro. Las nanopartículas (NPs) tienen su aplicación en diversas áreas como la biología, farmacología, electrónica, medicina, alimentaria, cosmética, ingeniería y agricultura (Muhammad et al., 2018). Los métodos en los que las nanoparticulas (NPs) se sintetizan mediante una sal metálica y un agente reductor químico, a sido comprobada y altamente explorada. Debido a sus propiedades únicas tanto ópticas como térmicas, así como por su relación de área superficial con respecto al volumen, proporcionan un mejor contacto con los organismos, haciéndolos favorables para una gran diversidad de aplicaciones (Prateek et al., 2018).

Una manera de determinar que se ha formado la nanopartícula metálica es la resonancia del plasmón (SPR, por sus siglas en inglés), es un fenómeno óptico que se observa cuando la radiación electromagnética excita la superficie de electrones conductores de nanopartículas de metales nobles, lo que da como resultado una oscilación de resonancia coherente alrededor de una partícula (Willets y Van Duyne, 2007), éste fenómeno físico puede ser observado por someter las NPs a un barrido espectral UV-vis. La absorbancia del SPR, oscila entre los 300 a 700 nm, lo que dependerá del tipo de metal y agente reductor, por ejemplo, a medida que las nanopartículas de oro (AuNPs) aumentan su tamaño, la longitud de onda del SPR, relacionada con la luz absorbida, se desplaza hacia la zona visible del espectro electromagnético de longitudes mayores, que corresponde al color rojo; se absorbe la luz roja y se refleja la luz azul y la solución coloidal presentará una coloración azul o púrpura, también el color depende del tamaño de las NPs.

Actualmente una de las técnicas más innovadoras y utilizadas debido a la reducción de contaminantes tóxicos al ambiente, su simplicidad y rapidez es aquella mediada por extracto de plantas, las cuales presentan antioxidantes naturales, generalmente biomoléculas y metabolitos que actúan como agentes reductores y protectores para la síntesis de NPs metálicas (Chohan y Guleria, 2020; Chen *et al.,* 2018; Babak *et al.,* 2015). Una buena parte de estos estudios se han realizado con extractos de partes de la planta, como hojas, tallo y flores y su uso como microbicida. La exploración sobre la síntesis de NPs con semillas y frutos, no son tan abundantes, en partícular las frutas que comemos directamente de la planta como fruta fresca.

Dentro de las investigaciones que han demostrado el éxito de formación de NPs con extractos de frutas están los reportados por Kumar, Smita, Cumbal y Debut, 2015; Yugandhar y Savithramma, 2016; Vijayakumar, 2019).

La Granada roja (*Punica granatum L.*) es un fruto originario de Irán y fue extendida a diversos países de Asia y la zona mediterránea. Este fruto fue introducido a América por misioneros españoles y cultivados principalmente en Estados Unidos y México. En México se adaptó principalmente en el estado de Puebla. Sin embargo, por cuestiones de urbanización en las últimas décadas el cultivo ha ido desapareciendo (López *et al.,* 2010). La Granada roja ha cobrado gran relevancia, debido a la difusión de información referente a su alto contenido en vitaminas, minerales y antioxidantes, los que le confieren propiedades antinflamatorias, antitumorales, anticancerígenas, antimicrobianas y hepatoprotectiva (Lansky y Newman 2007; López *et al.,* 2010; Nelam 2012; Bhowmik *et al*., 2013).

Uno de los problemas que presenta el cultivo de granada roja en México es la pudrición del fruto causado por hongos como *Penicillium* spp. (Podredumbre azul), *Botrytis cinerea* (podredumbre gris), *Aspergillus niger*, *Pilidiella granati*, Alternaria spp y bacterias como *Xhantomonas axonopodis* que provocan pérdidas para los productores (Castañeda et al., 2010). En la localidad de San Lucas, Atotoniloco el Grande, Hidalgo, los pobladores viven de de la gricultura: aguacate, nuez y granada. En la localidad, la cosecha de la granada tiene la particularidad de adelantarse dos meses a los otros municipios del edo del Hidalgo, pertenecenienetes a la Reserva de la Biósfera de la Barranca del Valle de Meztitlán son: Acatlan, Eloxochitlán, Huasca de Ocampo, Metepec, Meztitlán, San Agustin Metzquititlán, Zacualtipan.

La localidad de san Lucas cuenta con 18 habitantes que se dedican a la comercialización de granada roja (SIAP, 2018); En el 2018, los productores señalaron que han perdido gran parte de la producción a causa de la pudrición del fruto.

Durante el proceso fenólogico aislamos bacterias, que puedieran ser la causa de la pudrición. Así que aprovechando las propiedades microbicidas del jugo de los extractos de la granada, que compilan Howell y D´Souza, (2013), sumado a los compuestos fitoquímicos como fenoles, flavonoides y antioxidantes, el equipo de trabajo decidió analizar la posibilidad de sintetizar nanopartículas de plata con el jugo de los arilos de la grana (*Punica granatum*) y su efecto inhibitorio en una bacteria propia del árbol (cepa 3.1, código interno) y *Xantomonas campestri*, causante de la pudrición del fruto.

Metodología

Obtención del material vegetal

El material vegetal se colectó en julio del 2019 en la localidad de San Lucas, ubicada en Atotonilco el Grande, Hidalgo.

Síntesis de nanopartículas Ag

Los frutos fueron lavados debidamente con agua destilada y jabón libre de fosfatos, posteriormente se cortaron a la mitad y se extrajeron los arilos para ser triturados durante 5 minutos en un mortero y obtener el jugo. El jugo fue filtrado 3 veces con papel filtro, y este fue utilizado como agente reductor.

Para la síntesis de las nanoaprtículas (NPs), se utilizó el jugo concentrado y dos diluciones 1:1 y 1:10 (NPs 1:1 y NPs 1:10). La síntesis química se realizó con ácido ascórbico 1% (NPsAA). Se realizó el siguiente protocolo para la síntesis de nanopartículas: 10 ml agua MiliQ de 50 a 60 °C, se agregó gota a gota 2 mL de $AgNO_3$ 1mM y 2 mL del agente reductor, bajo agitación constante hasta que se observó un cambio de color.

Espectroscopia ultravioleta visible (Uv-vis)

El pico de absorción UV- vis se determinó mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis). Quinientos microlitros de las nanopartículas se suspendieron en 2 mL de agua MiliQ y se colocó en una celda de cuarzo. Se realizó un barrido en un rango de 300-700nm.

Ensayo de inhibición

Las bacterias iutilizadas fueron *Xhanthomonas campestri* y la cepa 3.1 fue aislada del árbol de granada en el periodo de amarre del fruto y del fruto. Ambas bacterias forman parte de la Colección de Cultivos Bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala**.**

El ensayo de inhibición bacteriana se llevó a cabo por la técnica de difusión en disco, como se describe a continuación: una colonia bacteriana con crecimiento de 24H, sirvió para ajustar la densidad poblacional a $1.5x10^8$ UFC en la escala de MacFarland.

Con un hisopo de algodón impregnado de la suspensión de cada bacteria, se inocularon cajas Petri conteniendo agar Mueller Hinton. Un hisopo para cada caja Petri, cinco para cada bacteria.

Después de 5 min que el inóculo se expandio por todo el agar, se dispusieron discos de papel filtro impregnados con 10 µL de Nps 1:1, NPs 1:10, NPs del jugo y de los controles NPsAA, $AgNO_3$ 10 mM. Se incubaron por 24 h a 30°C y se realizó la medición de los halos de inhibición con un vernier.

Análisis estadístico

Con los promedios de los cm de halos de inhibición se realizó una prueba de ANOVA de un factor completamente al azar, para cada bacteria y una prueba de diferencia de medias LSD. Se gráfico el error estándar en las medias de las cinco repeticiones.

Resultados y discusión

Una solución translucida fue observada en el momento en que el jugo obtenido de los arilos de *Punica granatum* reaccionó con $AgNO_3$, un producto amarillo-café se pudo visualizar a los pocos segundos de iniciada la reacción (Figura 1b,c)., lo que indica la formación de nanopartículas de plata. El color café obscuro derivado de la biosíntesis de nanopartículas de plata con el jugo diluido 1:1 (Nps 1:1), índica una mayor cantidad de nanopartículas síntetizadas, de acuerdo con Ritthichai (2019). Las nanoparticulas de plata presentan fuerte espectro de absorción en las proximidades de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, lo que claramente se ve en la Fig. 1d, las bandas de resonancia del plasmón (SPR por sus siglas en inglés) están en los 300nm.

Castro en 2018 elaboró nanopartículas de plata vía síntesis verde a partir de compuestos orgánicos presentes en la cáscara de *Púnica granatum.* Durante la síntesis de nanopartículas observó un cambio de color, de amarillo claro a un marrón oscuro; así mismo Jacometo (2017) notó un cambio de color de rojo claro a marrón oscuro. Estos resultados lo atribuyen a los compuestos presentes en la cáscara: polifenoles, flavonoides, taninos, alcaloides y a su actividad antioxidante que está ligada directamente con la capacidad reductora de la granada. Los arilos de la granada contienen los mismos compuestos fitoquímicos pero en concentraciones diferentes, hecho que pudimos constatar en frutos colectados en el valle de Mezquiral, Hidalgo (datos no publicados), la relación compuestos fitoquímicos y sintesis NPs con arilos de *P. granatum* cultivada en el Naranjo, Hidalgo, se establecería con certeza, toda vez se realice el perfil fitoquímico de la misma.

Los resultados de espectro de absorción de SPR concuerdan con lo reportado por Abuelmagd y Rehab (2014) y Yee-Shing, Yung-Chung y Hui-Huang (2018), en que la concentración del agente reductor, granada y cáscara de arroz, y de la sal metálica influyen en el tamaño de las NPs. Por tanto, en el expectro de absorción. Nosotros pudimos advertir que la variedad del fruto influye en la síntesis de NPs. Las NPs sintetizadas con arilos de *P. granatum* cv apaseo tardía, cultivada en Ixmiquilpan, Hidalgo, el pico de absorción fue a 450nm (datos no publicados), en comparación con 300 nm de las NPs derivadas del jugo de los arilos de *P. granatum*

cosechada dos meses antes en el Naranjo. La quimiodiversidad de las plantas o diversidad fitoquímica, es un proceso evolutivo, y sui diversidad tiene su origen en las mutaciones que ocurren en las rutas bisintéticas y su mantenimiento es resultados de su función en las interacciones entre la planta y los factores bióticos y abióticos que encuentra en su ambiente (García-Rodríguez et al., 2012).

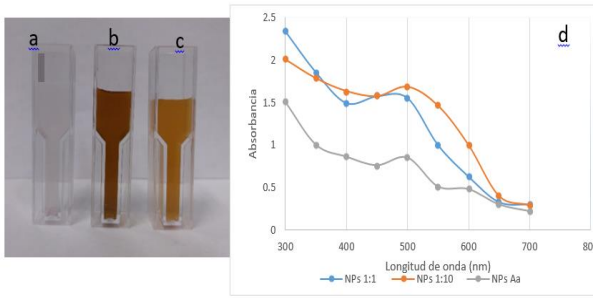


Figura 1. Biosíntesis de AgNP: **a.** Nanopartículas con ácido ascórbico (NPsAa) **b.** Nanoparticulas con jugo de granada, dilución 1:1 (NPs 1:1) **c.** Nanopartículas con jugo de granada, dilución 1:10 (NPs 1:10) **d**. Barrido espectrotométrico uv-vis de las nanopartículas.

Ritthichai (2019) reportaron la síntesis de nanopartículas de plata mediante un método al que denomino "verde", debido a que utilizó ácido tánico (1mM), presente en diversos frutos y hortalisas. La forma de las NPs fueron esféricas, con mayor pico de absorbancia en valores por debajo de 300 nm. El contenido de taninos totales en los arilos de *Punica granatum*, varía de acuerdo a la variedad y lugar de cultivo, siendo de 4.94 mM para el fruto dulce cultivado en huerto experimental ubicado en Celaya Guanajuato (Díaz, 2014), cinco veces más alto que 1mM de ácido tánico. Otro agente reductor de $AgNO_3$, presente en arilos de granada es el ácido ascórbico, cuya concentración es de 44mg/100mL para frutos crecidos en Ixmiquilpan, Hidalgo (Solis-Guzman, Aguilar-Ayala, Molina-González, 2019), lugar próximo a San Lucas en donde se colectaron las granadas para este trabajo. A Ambas moleculas se les atribuye el efecto poder reductor para formar nanopartículas de plata.

Una extensa información existe acerca del uso de extractos de plantas para la formación de sítesis verde de NPs (Naranjo-Herrera, Corea-Torres y Herrera-Barros, 2017; Folorunso et al., 2019; Serrano-Niño et al., 2020; Garibo et a*l*., 2020) los reportes sobre el uso de frutos son menos favorecido. Nosotros contribuimos en explorar los recursos naturales de México, en partícular los frutos de *P. granatun* cultivados en San Lucas, Hidalgo, en donde la cosecha se adelanta dos meses antes que el resto de los estados en donde se cultiva granada. Esto puede favorecer la comercialización de granada con los agricultores de la zona, toda vez la sistematización de producción de NPs con el fruto. Además de subsanar el problema de pudrición del fruto, qué en los últimos dos años se ha presentado. La causa de pudrición en los arilos durante la madurez fisiológica todavía no quedado claro, los agricultores lo atribuyen a la abundante lluvía. Nuestro equipo de trabajo tiene otras hipótesis, una de ellas es que las bacterias causan la pudrición.

Las NPs con el jugo diluido de los arilos, inhibieron el crecimiento de bacterias fitopatógenas: *Xantomonas campestri* y una bacteria 3.1(código interno del laboratorio) aislada del árbol de granada en el periodo de amarre del fruto. La bacteria 3.1 fue aislada de manera contínua durante todas las fases fenológicas hasta la madurez fisiológica del fruto de *P. granatum*, motivo por el cual se decidió evaluar el efecto inhibitorio de las NPs producidas por el jugo del fruto en la bacteria. Cabe mencionar que las características coloniales y microscópicas de la cepa 3.1 son similares a *X. campestri* (Figura 2). La figura muestra claramento los halos de inhibición de las NPs sintetizadas con el jugo diluido 1:1 y 1:10, las NPs de síntesis química con ácido ascórbico (NPsAA) y la solución $AgNO_3$ 1mM. La NPs elaboradas con jugo concentrado (NPs extracto), sólo inhibieron a la cepa 3.1. Esta bacteria también fue inhibida por el jugo solo (Figura 2a), el dato no fue tomado en cuenta para el análisis estadístico. Para el ensayo de inhición con *X. campestri* (Figura 2b), no se utilizó el jugo.

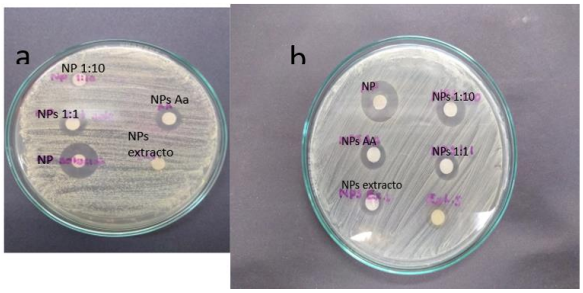


Figura 2. a. Inhibición de Xantomonas campestri **b.** Inhibicion de la bacteria cepa 3.1 por NPs derivadas del jugo por NPs derivadas del jugo (extracto) de arilos de Punica granatum, cosechada en Atotonilco el Grande.

La figura 3, concentra los resultados de inhibición bacteriana de la cepa 3.1, no hubo diferencias significativas en el efecto inhibitorio entre las NPs verde y las químicas con ácido ascórbico (NPAA), lo que resulta conveniente para una síntesis de NPs eco-amigables. El nitrato de plata (NP) 1mM, provocó un mayor halo de inhibición que las NPs 1:1, 1:10 y AA, las NPs extracto (en la figura rotulada como jugo) también inhibieron a la bacteria, que por el tamaño del halo no se considera que la bacteria 3.1 sea sensible. Se presentó un patrón similar de inhibició de las NPs por síntesis verde en *X. campestri* (Figura 4), sólo que con diferencias significativas en

relación con NPSAA y NP. Resalta el hecho de que la bacteria 3.1 índigena del fruto fue mayormente sensibles a los NPs que *X. campestri*, lo que sugiere la autodefensa del árbol de la granada, aunado a que el jugo *per se* causó un halo de inhibición (Figura 2b).

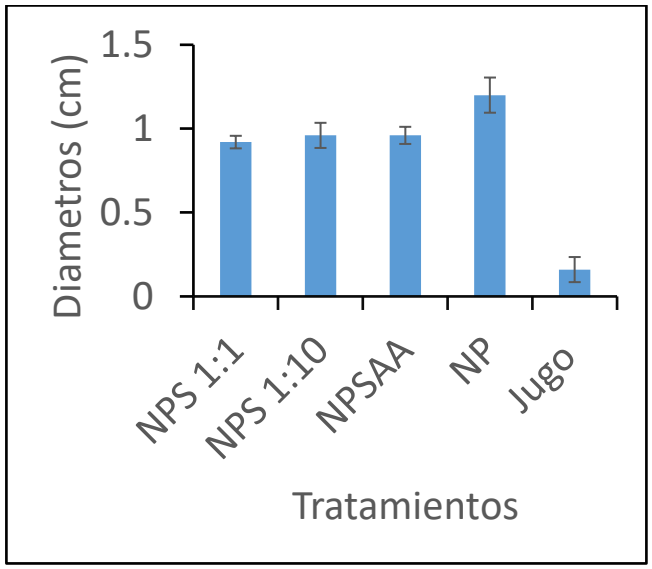


Figura 3. Efecto inhibitorio de la cepa 3.1 de NPs con jugo de arilos de *Punica granatum*, cultivada en el Naranjo, Atotonilco, Hidalgo. NPS 1:1 y NPS 1:10, biosíntesis de nanopartículas con diluciones diferentes del jugo, NPSAA síntesis con ácido ascórbico, NP solución de nitrato de plata 1mM y NPs con jugo concentrado. Barras con error estándar, medias (n=5). Diferencia significativa con p 0.05.

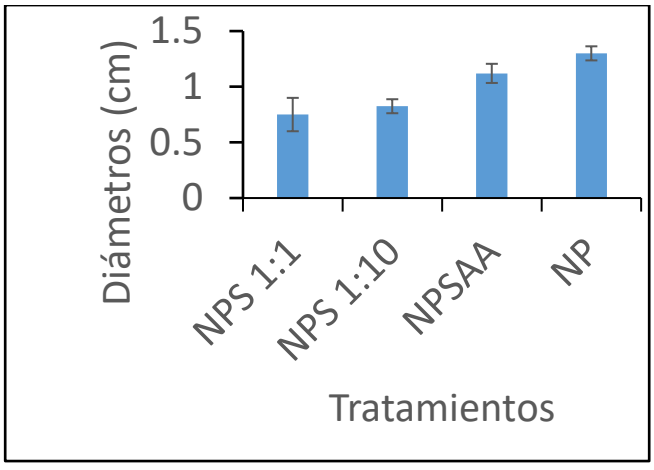


Figura 4. Efecto inhibitorio de *Xantomonas campestri* con NPs de jugo de arilos de *Punica granatum*, cultivada en el Naranjo, Atotonilco, Hidalgo. NPS 1:1 y NPS 1:10, biosíntesis de nanopartículas con diluciones diferentes del jugo, NPSAA síntesis con ácido ascórbico, NP solución de nitrato de plata 1mM y jugo concentrado. Barras con error estándar. De las medias (n=5). Diferencia significativa con p 0.05.

Conclusiones

El jugo de los arilos de *Punica granatum*, cultivada en el Naranjo, Atotonilco el Grande, Hidalgo, redujeron las sales metálicas de plata para formar nanopartículas, con máximo pico de absorbancia a los 300nm.

Las nanoparticulas elaboradas con jugo de grana inhibieron a la *Xantomonas campestri* y cepa 3.1 bacteria aislada del árbol de la granada en la etapa fenológica de amarre del fruto.

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME), PE210419 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM, por el financiamiento para desarrollar el proyecto.

Agradecemos a los agricultores de la huerta ubicada en el Naranjo, Atotonilco el Grande, Hidalgo, que nos permitieron acceder a los árboles de la grana.

Nuestro agradecimiento al Dr. Manuel Mandujano Piña por su ayuda en la elaboración de gráficas con error estándar.

Referencias

Abuelmagd M., A. Rehab M.A. (2014). Rapid green synthesis of metal nanoparticles using Pomegranate polyphenols. *IJSBAR*, 15(1),57-65.

Babak S., Mohammadzadeh M., Babakhani B. (2015). Green synthesis of gold nanoparticles using Stevia rebaudiana leaf extracts: Characterization and their stability. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 148(1), 101-106.

Castro K., Zalamea L. (2018). Elaboración de nano partículas de plata vía síntesis y compuestos orgánicos de *Púnica granatum* y catálisis bacteriana de *Escherichia coli, Staphylococcus aureus y Aspergillus niger*. Tesis de licenciatura. Universidad de Guayaquil. Recuperada 05 de octubre. http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/33323.

Chen Y., Tang X., Xiaomei L., Xinwei R., Meinan Z., Lan W. (2018). Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Eriobotrya japonica (Thunb.) Leaf Extract for Reductive Catalysis. *Materials,*12(1), 189.

Chohan S., Guleria S. (2020). Green synthesis of AgNPs using Cannabis sativa leaf extract: Characterization, antibacterial, anti-yeast and α-amylase inhibitory activity. *Materials Science for Energy Technologies,* 3,536-544.

Folorunso A., Sunday A., Kolawole O.A., Ajayi S., Babawale A.I.A., Morakinyo A. (2019) Biosynthesis, charcterization and antimicrobial activity of gold nanoarticle from leaf extracts of *Annona muricata*. *J. of Nanoestructure in Chemistry,* 9,111-117.

Gabriela Díaz Mena (2014). Calidad nutracéutica de extractos de granada dulce y ácida ybioaccesibilidad de suscompuestos fenólicos en un modelo in vivo. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Quéretaro, México 32 pp. Recuperado el 03 de octubre 2020 http://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/580/1/RI001488.pdf

Gade A., Gaikwad S., Tiwari V., Yadav A., Ingle A., Rai M. (2010). Biofabrication of Silver Nanoparticles by Opuntia ficus-indica: In vitro Antibacterial Activity and Study of the Mechanism Involved in the Synthesis. *Nanociencia actual,* 6(4).

Garibo D., Borbón-Nuñez H.A., de León J.N.D. *et al.* (2020). Green synthesis of silver nanoparticles using *Lysiloma acapulcensis* exhibit high-antimicrobial activity. *Sci Rep,* 10, 12805., https://doi.org/10.1038/s 41598-020-69606-7.

Jacometo W. (2017). Síntesis de nanopartículas de prata a partir da romã (*Punica granatum*): Análises físico-química, antibacteriana y citotóxica. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho. Tesis de Licenciaura.

Khattak A.SA., Rong Y., Wenge W., Mahidul I.M., Jinyan L., Yanli, W. et al. (2020). Biosynthesis of silver nanoparticles from pomelo (*Citrus maxima*) and their antibacterial activity against Acidovorax oryzae RS-2. Matter. *Res. Express*, 7.

Kumar B., Smita K., Cumbal L., Debut A. (2015). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean black berry fruit extract. *Saudi J. of Biol. Sciens,* 24(1),45-50.

Mahidul I.M., Mahfuja S., Khattak Sa. A., Yang Z., Adallah Y., Ezzeldin I., Wen Q., Chenqi Y., Bin Li. (2019). Biogenic synthesis of silver nanoparticles using Phillanthus emblica fruit extract and its inhibitory action against the pathogen Acidovoras oryzae strain RS-2 of rice bacterial brown stripe. *Antimicrobial, Resistance and Chemotherapy,* 10, 1-18.

Muhammad O., Talha K., Muhammad A., Irshad A., Susheel K., Sudip N. (2018). Biosynthesis of Metal Nanoparticles via Microbial Enzymes: A Mechanistic Approach. *International Journal of Molecular Sciences,* 19(12), 4100.

Naranjo-Herrera Ana María, Correa-Torres Sandra Natalia., Herrera-Barros Adriana Patricia (2017). Evaluación de la propiedad antimicrobial de las nanopartículas de oro sintetizadas con extractos de tamarindus indica L y mangifera indica L. *Ingeniería. Investigación y Tecnología, XVIII* (4), 389-398.

García-Rodríguez Y., Bravo-Monzón A., Martínez-Diaz G., Torres-Gurrola G., Espinosa-García J. (2012). Variación fitoquímica defensiva en ecosistemas terrestres, 217-252. En: J.C. Rojas y E.A. Malo (eds). Temas selectos de química de insectos. El Colegio de la Frontera Sur. México.

Prateek M., Swat,i J., Ramteke S., Jain N. (2018). Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology,* 46(51), 115-126.

Serrano-Niño J.C., Contreras-Martínez C.A., Solís P.J.R., Zamudio O.A., Aguilar U.B.R. (2020). Optimization of the biosynthesis of gold nanoparticles using *Hypericum perforatum* and evaluation of their antimicrobial activity. *Rev. Me. De Ing. Quim,* 19(2), 889-902.

Solis-Guzman C.E., Aguilar-Ayala I., Molina G. M-G. (2019). Efecto del ácido indol-3butírico sobrenla calidad poscosecha de granada roja (*Punica granatun L.*)"Apaseo Tardía. *BIOCYT, 12*(46), 855-868.

Thanawan Ritthichai, Vimolvan Pimpan (2019). Ammonia sensing of silver nanoparticles synthesized using tannic acidcombined with UV radiation: Effect of UV exposure time. *Journal of King Saud University – Science,* 31,277–2.

Vijayakumar S. (2019). Eco-frienly synthesis of gold nanoparticles using fruit extracts and in vitro anticancer studies. *J. Saudi Chemical Society,* 23(699),753-761.

Willets K. A., Van Duyne R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy andsensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*,58, 267–297.

Yee-Shing l. Yung-Chung Ch., Hui-Huang CH. (2018). Silver nanoparticle biosynthesis by using phenolic acids in rice husk extract as reducing agents and dispersants. *J. Food and Drug Analysis,* 26, 649-656.

Yugandhar P., Savithramma N. (2016). Byosynthesis, characterization and antimicronial studies of green synthesis silver nanoparticles from fruit extract of Syzygiumk altgernifolium (Wt.) Walp. An endemic, endangered medicinal tree taxon. *Appl Nanosci,* 6**,** 223–233.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Adsorción de penicilina G potásica en una red metal orgánica

Martínez Cabrera Jhovany, Santana Cruz Alejandra*, Loera Serna Sandra

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

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

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
20/octubre/2020

Palabras clave:
Penicilina G,
MOF,
adsorción

Keywords:
Penicillin G,
MOF,
adsorption

RESUMEN

En la actualidad se busca reducir los efectos secundarios de los fármacos, sin disminuir su eficiencia, es recomendable una menor dosis con un mayor efecto en la enfermedad que se desea combatir. Una forma de reducir dichos efectos es mediante el uso de materiales porosos que trasladen el fármaco sin ninguna modificación hasta el lugar del organismo donde se requiera y liberen la sustancia química de forma gradual. En este trabajo se evaluó una red metal orgánica (MOF por sus siglas en inglés *metal organic framework*) de zirconio (UiO-66) en la liberación de penicilina G potásica. Los resultados de DRX corroboran la formación de la estructura de la MOF y la estabilidad en medio acuoso (evaluada a temperatura ambiente por 12 h en agua y en una disolución de fosfatos). La capacidad máxima de adsorción de la penicilina fue de 1000 mg/L, con una liberación de 1.9% después de 20 h en agua. Se determinó la liberación cambiando el pH, para simular las condiciones del tracto digestivo y se observó una mayor liberación a un pH de 7.4.

ABSTRACT

Currently, the aim is to reduce the side effects of drugs, without reducing their efficiency, a lower dose is recommended with a greater effect on the disease to be combated. One way to reduce these effects is using porous materials that move the drug without modification to the place in the body where it is required and gradually release the chemical. In this work, a metal organic framework (MOF) of zirconium (UiO-66) was evaluated in the release of potassium penicillin G. The DRX results corroborate the formation of the MOF structure and stability in aqueous medium (evaluated at room temperature for 12 h in water and phosphate medium). The maximum adsorption capacity of penicillin was 1000 mg / L, with a release of 1.9% after 20 h in water. The release was determined by changing the pH, to simulate the conditions of the digestive tract, and a greater release was observed at a pH of 7.4.

Introducción

En la actualidad se busca reducir los efectos secundarios de los fármacos, sin disminuir su eficiencia. Idealmente es recomendable una menor dosis con un mayor efecto en la enfermedad que se desea combatir. El problema de la mayoría de los fármacos (o moléculas biológicamente activas, MBA) es que una alta concentración se desecha y sólo una pequeña cantidad llega al sitio de acción, dando lugar a dos problemáticas importantes: 1) mayores efectos tóxicos a órganos como el hígado o los riñones y 2) contaminación de mantos acuíferos por la liberación de concentraciones altas en los tratamientos dado su bajo aprovechamiento.

Una forma de combatir la problemática planteada es mediante el uso de materiales acarreadores o trasportadores de estas moléculas biológicamente activas. Para que un material pueda ser utilizado como trasportador, es deseable que cumpla con algunos requisitos como: 1) trasladar el fármaco sin ninguna modificación hasta el lugar del organismo donde se requiera, 2) liberar la sustancia química de forma controlada, 3) no generar residuos químicos tóxicos, 4) ser biocompatibles, 5) incrementar la vida útil del fármaco, 6) tener baja velocidad de degradación y 7) eliminarse completamente del organismo una vez liberado todo el fármaco.

Existen materiales que se usan como transportadores con altas eficiencias (nanopartículas poliméricas, polímeros conjugados, liposomas, micelas, dendritas, nanotubos de carbono y nanoesferas o nanocajas, poliméricas o metálicas) sin embargo, no cumplen con la mayoría los requisitos descritos anteriormente. Una nueva alternativa son las redes metal orgánicas, estos materiales pueden obtenerse mediante auto-ensamblaje de un centro metálico y un ligando orgánico, que se unen mediante enlaces de coordinación formando estructuras porosas cristalinas (Loera et al., 2019).

Las estructuras tridimensionales forman poros o cavidades que generalmente se encuentran ocupados por moléculas de solvente o ligante sin reaccionar y es en los poros en donde se puede llevar a cabo una amplia gama de procesos (Loera et al., 2012). Dada esta característica es posible realizar reacciones dentro del espacio poroso que no son posibles o no se logran en solución.

Otra de las características de las MOFs es su flexibilidad (Llewellyn et al., 2008), la cual permite un comportamiento dinámico, éste facilita las modificaciones estructurales sin perder la forma de la red. Las aplicaciones que podrían tener las MOFs van desde almacenamiento de gases (Medina et al., 2016), separación de moléculas (Celis et al., 2018), catálisis, hasta sensores químicos. Las MOFs poseen una riqueza química y una estructura difícil de encontrar en otra clase de materiales (Gándara, 2012).

La UiO-66 o $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)6nH_2O$ es un tipo de red metal orgánica de zirconio cuyo nombre se atribuye a su lugar de síntesis (Universitetet i Oslo). La estructura cúbica tridimensional se forma a partir del precursor metálico o SBU: $Zr_6O_4(OH)_4$ y el ligante ácido tereftalico (TA o BDC) (Wang et al., 2015). La unidad de construcción secundaria (SBU) posee la forma de un octaedro (como se muestra en la figura 3a en el cual los seis vértices están ocupados por iones metálicos Zr (IV) (Valenzano et al., 2011) y en cada cara triangular de la estructura octaédrica se encuentran alternadamente moléculas de -O y -OH (Cavka et al., 2008). La estructura se une mediante los átomos de oxígeno de 8 ligantes TA a una unidad octaédrica de zirconios. La MOF UiO-66 se ha estudiado en la liberación de moléculas biológicamente activas en distintos medios, en la tabla 1 se presentan los resultados más relevantes al respecto.

Se observa que la UiO-66 se ha modificado con grupos funcionales como $–NH_2$ o bien preparado como material compuesto con Fe_3O_4. La capacidad de adsorción de molécula biológicamente activas reportada para UiO-66, depende de diversos factores como: el tipo de molécula (grupos funcionales, tamaño, polaridad, entre otros), la metodología de adsorción (por inmersión o contacto, en flujo o por síntesis in-situ), es por lo anterior que las capacidades reportadas no son comparables.

La UiO-66 que es una red metal orgánica estable y que ya se ha estudiado con otros fármacos, pero no con penicilina G potásica, el ibuprofeno se determinó como fármaco de referencia. El material se caracterizó por diversas técnicas (DRX, FT-IR, TGA, SEM y adsorción de N_2) para determinar sus propiedades fisicoquímicas y mediante espectroscopia ultravioleta visible se determinó su capacidad de adsorción y de liberación de penicilina G potásica y de ibuprofeno en diversos medios.

Metodología

Materiales

Se utilizaron reactivos de grado analítico de: Zr(OnPr)4 70%wt en 1-propanol, N,N-dimetilformamida (DMF), ácido 1,4-bencenodicarboxílico (TA) y metanol, todos marca Sigma-Aldrich. El método de encapsulamiento de la penicilina G potásica se llevó a cabo por adsorción en solución, para la cual se utilizó penicilina G potásica y etanol de la marca Sigma-Aldrich. Posteriormente, la liberación se realizó en una solución amortiguada de fosfatos, preparada a partir de los reactivos: NaCl, KCl, Na_2HPO_4 y KH_2PO_4, del mismo proveedor.

Síntesis de UiO-66

La síntesis de la UiO-66 fue realizada mediante el método solvotermal, el cual consiste en mezclar dos disoluciones para forma una nueva mezcla, la cual se somete a temperaturas entre 80 y 250°C en un recipiente cerrado.

Este tipo de síntesis cuenta con factores determinantes como la cristalinidad y morfología del producto obtenido, así como también en el rendimiento de la síntesis. La síntesis para este estudio fue utilizando un método previamente reportado por DeStefano et. al (2017). Se usaron como precursores: 0.63 mL de propóxido de zirconio, 12 mL de ácido acético y 21 mL de N,N dimetilformamida (DMF), la mezcla se calentó durante 2 h a 130 °C, trancurrido este tiempo la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se adicionarón 450 mg del ligante, ácido tereftálico (BDC). Esta nueva solución paso a una etapa de sonicación durante 30 s y finalmente se colocó en agitación durante 18 h. Al finalizar el tiempo de agitación la solución se centrifugó a 60 rpm durante 15 minutos. El material resultante se colocó en una mufla a 80 °C durante 12 h. hasta que se eliminó el solvente. Finalmente, el sólido se trituró hasta la obtención de un polvo fino para su posterior caracterización.

Tabla 1. Resumen de las investigaciones de la MOF UiO-66 con fármacos.

Material evaluado	Método de síntesis	Aportación	Fármaco/capacidad máxima de adsorción	Referencia
Fe_3O_4@UiO-66	In-situ	El material presenta buena biocompatibilidad, alta capacidad de carga de medicamentos, liberación sostenida de medicamentos y una eficacia quimioterapéutica efectiva.	Doxorrubicina/ 149.75 m^2/g	Huai *et al*., 2016
UiO-66-NH_2	Sonicación	La MOF NH_2- Uio-66 mostró una alta capacidad de adsorción y afinidad con la sal MTX (Metotrexato), con la finalidad de eliminar adsorbente del MTX en solución acuosa.	Metotrexato/ 1258 m^2/g	Aghajanzadeh *et al.,* 2017
UiO-66-NH_2 UiO-66	--------	Adsorción de ibuprofeno y naproxeno donde se observó una mayor adsorción del ibuprofeno a comparación con el naproxeno.	Ibuprofeno (UiO-66 62.5 mg/g- (UiO-66)/21.7 mg/g (UiO-66-NH_2) Naproxeno 33.6 mg/g (UiO-66), 9.16 mg/g (UiO-66-NH_2):	Sun *et al*., 2019
UiO-66	Impregnación	Encapsulamiento y liberación de fármacos, a partir de redes metal orgánicas.	Cafeína/580 m^2/g	Cunha *et al.,* 2013
UiO-66	--------	Encapsulación y liberación de Alendronato	Alendronato	Zhu *et al.,* 2014

Preparación del medio fisiológico

Se utilizó como medio fisiológico una solución salina amortiguadora de fosfatos con un pH de 7.4 que se preparó con las cantidades de los siguientes reactivos: NaCl: 4.03 g, KCl: 0.11 g, Na2HPO4: 0.58 g, KH2PO4: 0.11g. Los reactivos se mezclaron y se calibró la mezcla con NaOH 1M hasta llegar a un pH de 7.4.

Adsorción de penicilina G potásica

La inserción de la penicilina se llevó a cabo mediante encapsulamiento. Inicialmente se elaboró una curva de calibración PBS-penicilina y agua-penicilina con una concentración inicial de 1000 mg/mL. A partir de la cual, se prepararon diluciones de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 ppm. La capacidad de adsorción se evaluó colocando 0.5 g de la MOF sintetizada en una solución de 1000 mg·L-1 de penicilina G potásica. La solución se agitó por 12 h para garantizar el equilibrio donde el líquido se separó del sólido para su caracterización. La cantidad de MBA retenida en la MOF se determinó mediante la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de penicilina en el líquido.

Liberación

En la primera etapa, se realizó la curva de calibración de penicilina G potásica para determinar la capacidad de retención de las MOF. La liberación se realizó en PBS a un pH de 7.4, para dicho procedimiento se agregaron 0.2 g de la MOF que contiene la penicilina retenida, y se tomaron alícuotas en intervalos de 5 a 10 min, para analizarse mediante UV-Vis y obtener la absorbancia. Finalmente se construyó la gráfica de liberación para su respectivo análisis. Este apartado proveerá de la información suficiente y detallada de métodos utilizados, aquellos que ya estén publicados se deben de indicar por su referencia, resaltando las modificaciones más relevantes.

Tecnicas de caracterización

La UiO-66 se caracterizó empleando las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido. En la difracción de rayos-X (DRX) se empleó un equipo Phillips X-PERT equipado con ánodo de cobre (CuKα= 1.5406 Å). Las muestras se analizaron a alto ángulo, en un rango de 4-50 (2θ) con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso 0.04 s. La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se realizó usando un espectrofotómetro infrarrojo de la marca Perkin Elmer modelo Frontier con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) incorporado. Los espectros obtenidos se reportan en un intervalo de 4000 a 400 cm-1. El análisis termogravimétrico (ATG) se analizó utilizando un equipo de la marca TA Instruments modelo SDT Q600. El análisis se llevó a cabo empleando un incremento de temperatura de 10°C por min hasta alcanzar la descomposición de la muestra a 800°C. La microscopia electrónica de barrido (MEB) se obtuvó con un microscopio electrónico de la marca Zeiss con un voltaje de 2.0 kV.

Resultados y discusión

Propiedades fisicoquímicas de la UiO-66

En la figura 1 se comparan los patrones de difracción de rayos X del material obtenido con el reportado para la UiO-66, con la finalidad de determinar que se obtuvo la estructura deseada. El difractograma 1a corresponde al material sintetizado, mientras que el difractograma 1b es al patrón de difracción obtenido de la base de datos de estructural de Cambridge (CSD por sus siglas en ingles) de la UiO-66, se observan picos en las mismas posiciones 2θ. Cabe mencionar que el resultado que se muestra en el difractograma del material sintetizado (Figura 1a), se le realizaron una serie de lavados por lo que se infiere que ya no contienen el disolvente dimetilformamida (DMF).

Mediante la ecuación de Debye y Scherrer se determinó que el tamaño de cristal del material sintetizado es de 40 nm. El parámetro de red de la UiO-66 obtenida es de 20.6628 Å, que comparado con el parámetro reportado en la literatura por Cavka et al., 2008 (20.70 Å), presenta una diferencia de 0.18 % que se considera dentro del error experimental.

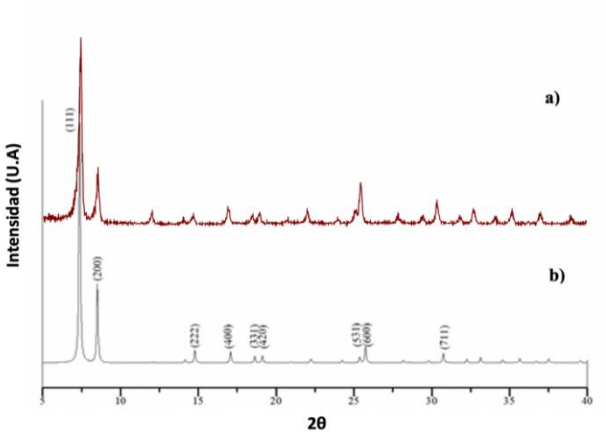
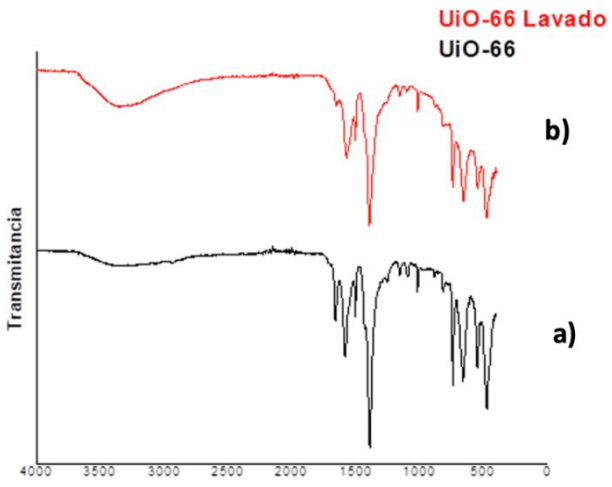


Figura 1. **a)** Difractograma de la UiO-66 obtenida y **b)** Difractogrtama reportado de la UiO-66.

Mediante FT-IR se analizó y se comparó los espectros obtenidos, el material sintetizado y el material con su tratamiento de lavado con metanol, con el fin de observar que la banda del DMF no esté presente en el material, como se indicó en la sección de DRX, ya que este solvente impediría la retención de la penicilina, al alojarse en los poros de la MOF. En la figura 2 se muestran los espectros de ambos materiales, en el espectro 2a se muestra el material sintetizado, mientras que el espectro 2b muestra al material lavado.



Número de onda (cm^{-1})

Figura 2. Espectro FT-IR de la UiO-66: **a)** obtenida en la síntesis, **b)** después del lavado con etanol.

La banda en 3400 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H asociada a las moléculas de agua presente en la MOF. Mientras que las bandas entre 1400 y 1500 cm-1 es debido a los a los enlaces del grupo COO- correspondiente al ligante orgánico utilizado (BDC). La banda en 1500 cm^{-1} es correspondiente al grupo aromático (C=C) que está presente en el ligante. Para la región de 800 y 750 cm^{-1} son las bandas de vibración de deformación de los enlaces O-H y C-H. Por ultimo las bandas situadas en 540 y 650 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de estiramiento de los enlaces Zr-O que están presentes en la estructura. Cabe mencionar que en el espectro 2 b) la banda del DMF situada en 1680 cm^{-1} prácticamente desaparece lo que corrobora la ausencia del disolvente en el material.

En la figura 3 se presentan las mucrografias de la UiO-66, como se puede apreciar la MOF tiene una morfología en forma esférica de tamaño nanométrico. En la Figura 3a, se observa que el material presenta porosidad así como aglomeraciones de nanopartículas en forma esférica, mientras que en la micrografía 3b se presenta dicho material, pero con el respectivo lavado que se le hizo con el metanol.

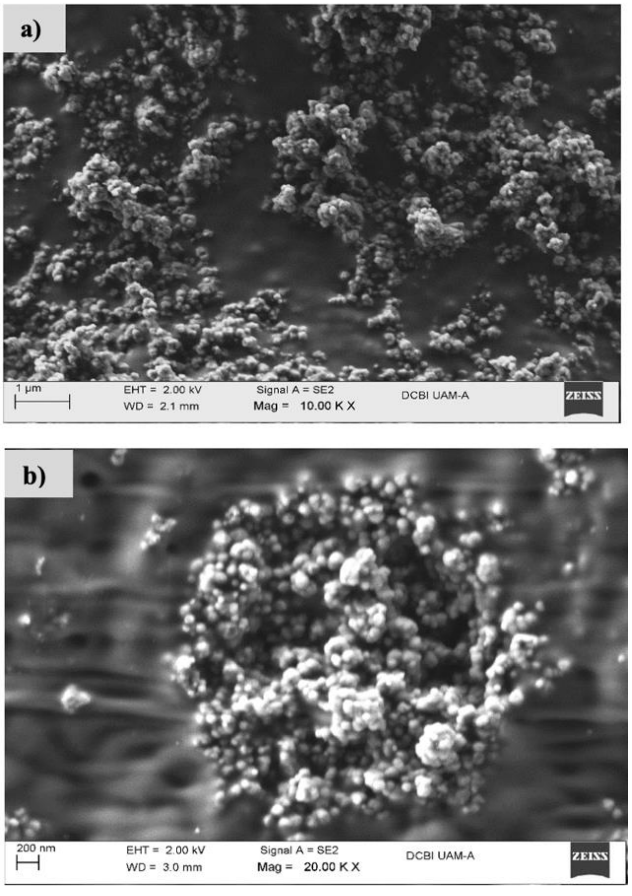


Figura 3. Micrografías de la MOF UiO-66. **a)** UiO-66 sintetizada y **b)** lavado del material con metanol.

En la figura 4 se muestra el termograma de la UiO-66, en este se identificaron los procesos de pérdida de peso del material en función de la temperatura. Se observa cuatro cambios en la pérdida de peso del material; inicialmente hay un proceso de 19 a 120 °C donde existe una pérdida de peso del 12.5 %, debido a la liberación de solvente o agua retenida en los poros.

Posteriormente, hay pérdida de peso 12.75 % en un intervalo de temperatura de 180 a 358 °C donde esto se atribuye a la liberación de la DMF. Para el tercer proceso se registró un cambio del 4% en un intervalo de 358 a 439 °C lo cual se asocia a la pérdida del ligante BDC. Por último, se registró una pérdida de peso del 29.6 %, en un intervalo de 439 a 706 °C lo que se atribuye al colapso de la estructura, es decir indica la estabilidad térmica del material ya que a estas temperaturas se registra la descomposición del material.

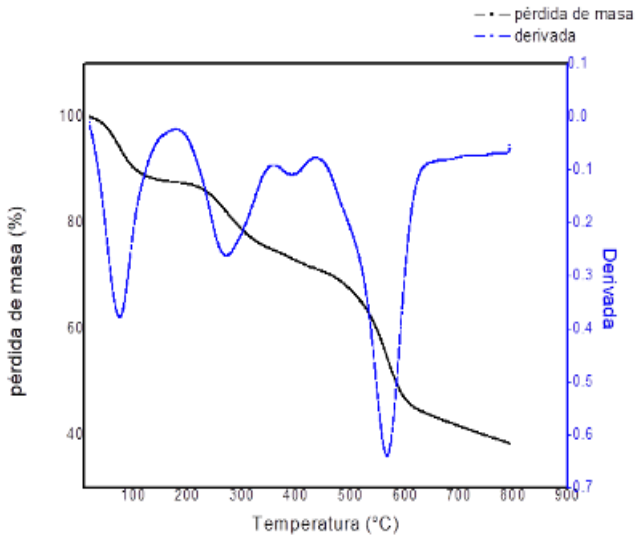


Figura 4. TGA de la MOF UiO-66.

Estabilidad de la UiO-66

La evaluación de la estabilidad de la UiO-66 fue llevada a cabo en agua desionizada (milli-Q) y en solución amortiguadora de fosfatos (pH= 7.4). En la figura 5, se comparan los difractogramas de la UiO-66 que estuvieron en contacto con agua desionizada y solución PBS, con la UiO-66 sintetizada. Se observa que la MOF mantiene su estructura y cuando se puso en contacto con agua solamente disminuye la intensidad relativa de los picos, sin embargo, siguen presentes lo que demuestra que la MOF es estable en medio acuoso. En el caso de la solución de PBS, las intensidades relativas de los picos de difracción aumentaron, es decir la UiO-66 se hace más cristalina y mantiene su estructura.

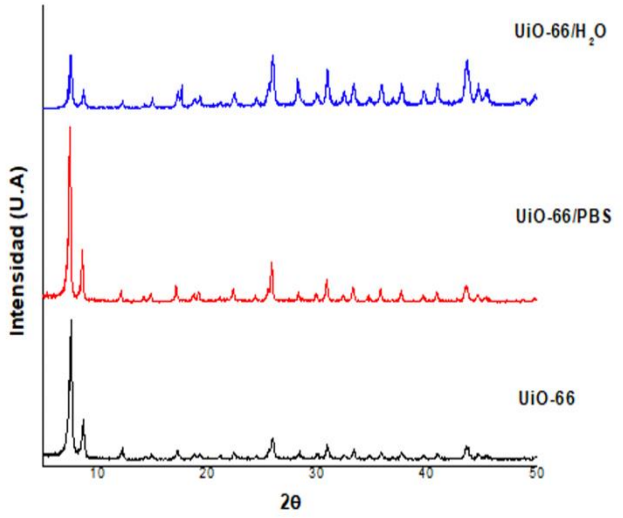


Figura 5. Patrones de DRX de UiO-66, UiO-66 en contacto con agua y UiO-66 en contacto con la solución de PBS.

Adsorción de penicilina G potásica

En la figura 6 se muestra el termograma de la UiO-66 con la incorporación de la MBA (penicilina G potásica).

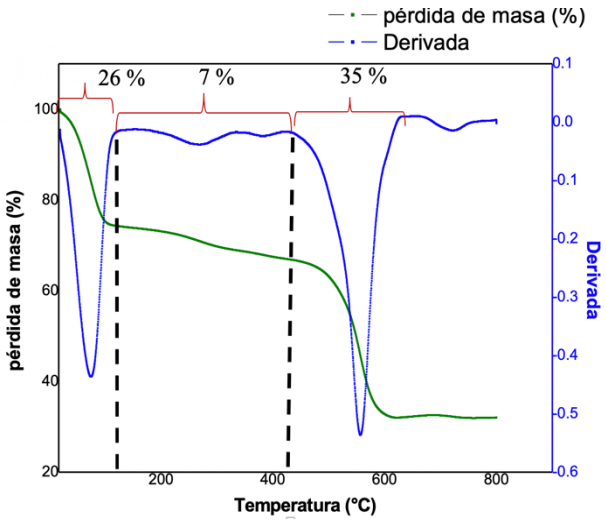


Figura 6. TGA de la MOF con penicilina G potasica.

Donde al igual que en la figura 4 existen cuatro cambios en la pérdida de peso. Inicialmente ocurre la deshidratación tanto del metanol y de agua retenidos en la MOF con una pérdida del 26%. Seguido ocurre la liberación del poco disolvente de DMF y la liberación de ligante BDC con un cambio del 7% en un intervalo de 120 a 431°C. Posteriormente ocurre la degradación del material con una pérdida del 35% hasta los 628°C. Finalmente a temperaturas mayores de 600°C hubo presencia de material inorgánico (ZrO). En esta prueba se considera que la MBA no se libera con la temperatura antes de la destrucción de la red, por lo que existe un aumento de 5.4% de peso en la degradación, lo que incluiría a la MBA. Es importante mencionar que los porcentajes de MBA en los materiales de transporte pueden variar dependiendo del tipo de molécula, es decir tener un porcentaje bajo no implica que el material se ineficiente, lo que se busca es liberar este porcentaje de forma gradual cuando se cambie el pH, posteriormente se puede cambiar el tipo de MBA para eficientizar el proceso.

En la micrografía figura 7 se presenta material hibrido el cual contiene la MBA utilizada para esta investigación, donde se observa que comparado con las micrografias de la figura 3 se conserva la organización morfológica de las nanopartículas en forma esférica así como el aglomerado que presentan.

En cuanto al tamaño de partícula que esta reportado en la literatura para la UiO-66 está en un intervalo de 150 a 500 nm de acuerdo con DeStefano et al., 2017 y de acuerdo con las nanopartículas que se obtuvieron son de tamaños menores a comparación con lo reportado.

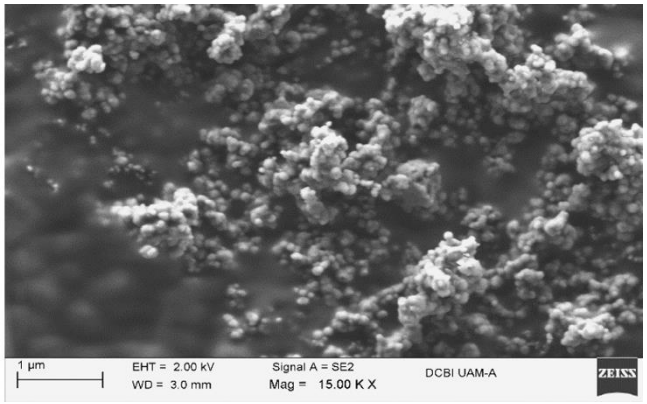


Figura 7. Micrografia del material híbrido UiO-66/P.G.P.

Liberación de penicilina G potásica

La liberación se llevó mediante la técnica de UV-vis, donde se cuantificó la cantidad liberada de la MBA durante 20 h. Cabe mencionar que la banda de absorción máxima de la P.G.P es de 264 nm utilizando como disolvente una solución amortiguadora de fosfatos (PBS). La metodología para cuantificar la liberación de la P.G.P en el equipo de UV-vis, fue mediante filtración de las diferentes alícuotas que se fueron tomando, con el objetivo de eliminar los sólidos que se mantenían suspendidos. En la figura 8 se presenta la curva de liberación y se observa que la concentración de la P.G.P fue aumentando cada vez que transcurría el tiempo. Al cabo de 20 h se observó que la liberación máxima de la MBA resultó de 35.19% de la P.G.P encapsulada.

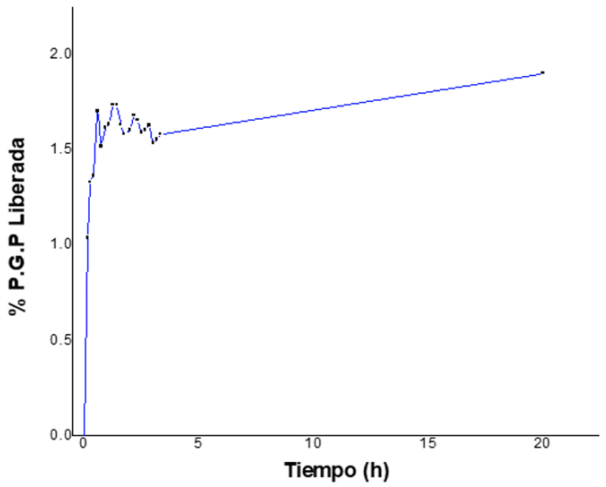


Figura 8. Curva de liberación de la P.G.P con la MOF UiO-66.

Conclusiones

Se logró sintetizar la MOF UiO-66 y se obtuvieron las propiedades fisicoquímicas mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopia electronica de barrido.

Con base a los resultados que se obtuvieron de las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas se corroboró la obtención del material sintetizado. Obteniendo un tamaño de partícula de 40 nm, así como un parámetro de red de 20.6628 Å. Mediante ATG se llegó a determinar que la temperatura a la cual el material alcanza su degradación es pasando los 600 °C y de la misma manera ocurre cuando el material tiene integrada la MBA. Se determinó que la capacidad de retenciñond e la MBA fue del 5.4 %, en las condiciones de estudio, cabe resaltar que el procesod e adsorción se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Por otro lado se realizaron las pruebas de estabilidad de la UiO-66 en dos medios acuosos en agua desionizada (milli-Q) y es solución PBS (pH= 7.4), los resultados obtenidos de estas pruebas arrojan que el material es estable ya que al estar en contacto con el agua desionizada se presenta la disminución de intensidad de los picos pero este cambio no afectó su estabilidad y de la misma manera ocurre al estar en contacto con la solución de PBS por lo que este material no afecta su estructura ala estar en contacto con estos dos medios acuosos. Esta prueba es determinante cuando se piensa usar un material en la dosificaciónd e farmacos, ya que las MOF se caracterizan por no ser estables en agua, esto quiere decir que en el priemer contacto con fluidos en el cuerpo liberaria completamente a la MBA.

Finalmente se realizó la liberación de la penicilina G potásica y se cuantificó cuanto se liberó de dicha MBA durante un tiempo de 20 h. Donde se fue monitoreando y observado, y a medida que trascurría el tiempo la concentración de la MBA aumentaba llegando a una liberación máxima del 35.19 % de la P.G.P encapsulada. Este resultado se establece a condiciones de pH contante y en medio acuoso, es decir la MBA se libera sin necesidad de tener una temepratura especifica o condiciones de pH extremas (ácidas o básicas).

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por los recursos otorgados mediante el proyecto de CB A1-S-31186. Asi mismo J.MC agradece al CONACyT por la beca de maestría.

Referencias

Aghajanzadeh M., Zamani M., Molavi H., Manjili K. H., Danafar H., Shojaei A., (2017), Preparation of Metal–Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution, *J Inorg Organomet Polym.*

Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.

Celis A.V., Loera S.S., Beltrán H.I., Álvarez Z.J.C., Garrido E., Ruiz R.R. (2018). The fungicide effect of HKUST-1 on Aspergillus niger, Fusarium solani and Penicillium chrysogenum. *New Journal of Chemistry*, 42(7), 5570-5579.

Cunha D., Yahia B.M., Hall S., Miller S.R., Chevreau H., Elkaim E., Maurin G., Horcajada P., Serre C. (2013). Rationale of Drug Encapsulation and Release from Biocompatible Porous Metal–Organic Frameworks. *Chemestry of Materials.* 25, 2767–2776.

Gándara F. (2012), Metal-Organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades, *Real Sociedad Española de Química*, 108(3), 190-196.

Huai X.Z., Quan Z., Shao K.S., Chunshui Y., Xuejun Z., Rui J. L., Yan Y.F., (2016), Theranostic metal–organic framework core–shell composites for magnetic resonance imaging and drug delivery, *The Royal Society of Chemistry*, (7), 5294–5301.

Loera S.S., Flores J.L., Navarrete L.A.M., Díaz de L.J.N., Beltrán H.I., (2019). Composites of Anthraquinone Dyes@HKUST-1 with Tunable Microstructuring: Experimental and Theoretical Interaction Studies. *Chemistry A European Journal*, 25, 1-15.

Loera S.S., Ruiz A.J., Flores M.J., Soto P.L. (2012) Protegiendo fármacos con nanomateriales inteligentes. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1) 59-68.

Llewellyn P. ., Maurin, G., evic, T., Loera S.S., Rosenbach N., Serre C., Bourrelly S., Horcajada P., Filinchuk Y., Férey G. (2008). Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 12808.

Medina V.D.Y., Zuniga A.B.Y., Loera S.S., Ortiz E.M., Morales, R.A.J., Carmona T.S., García M.A., Falcony C. (2016). An alkaline one-pot reaction to synthesize luminescent Eu-BTC MOF nanorods, highly pure and water-insoluble, under room conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 352, 1-9.

Sun W., Li H., Li H., Li S., Cao X. (2019). Adsorption mechanisms of ibuprofen and naproxen to UiO-66 and UiO-66- NH2: Batch experiment and DFT calculation. *Chemical Engineering Journal,* 360, 645–653.

Valenzano L., Civalleri B., Chavan S., Bordiga S., Nilsen M. H., Jakobsen S., ... Lamberti C. (2011). Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory. *Chemistry of Materials*, *23*(7), 1700-1718.

Wang T.C., Bury W., Gómez-Gualdrón D.A., Vermeulen N.A., Mondloch J.E., Deria P., ... Stoddart, J. F. (2015). Ultrahigh surface area zirconium MOFs and insights into the applicability of the BET theory. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(10), 3585-3591.

Zhu X., Gu J., Wang Y., Li B., Li Y., Zhao W., Shi J. (2014). Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release. *Chemical Communications*, *50*(63), 8779-8782.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Encapsulación de Ibuprofeno en la MOF de Zirconio UiO-66

Báez García Diana Laura, Loera Serna Sandra, Santana Cruz Alejandra*

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

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

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
MOF,
Zirconio,
ibuprofeno

Keywords:
MOF,
Zirconium,
ibuprofen

RESUMEN

En la actualidad uno de los principales problemas que enfrenta la industria farmacéutica es reducir los efectos secundarios de los fármacos, sin disminuir su eficiencia; idealmente se pretende consumir menor dosis con efecto total en la enfermedad que se desea combatir. Las redes metalorgánicas MOF por sus siglas inglés son algunos materiales con propiedades que pueden ser aprovechadas para la adsorción de fármacos. La MOF de zirconio UiO-66 es utilizada en el presente trabajo como adsorbente de ibuprofeno, la cual es sintetizada por el método no solvotérmico. La caracterización de las MOFs antes y después de la adsorción fue determinada por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido. Finalmente se realizó la evaluación de la liberación de ibuprofeno en un medio simulado del pH de la sangre, donde se observó una liberación gradual durante las primeras 24 h.

ABSTRACT

One of the main issues Pharmaceutical industry is currently facing is to diminish the drug side effect without affecting its efficiency; in this regard, a reduction of the amount of doses is intended to completely fulfill patient needs and medical treatments. Metalorganic frameworks (MOFs) are some of the materials that possessed useful properties for drug adsorption. Zirconium metalorganic framework UiO-66 is being used in the present work as an adsorbent for ibuprofen drug, which is synthesized by non-solvothermal method. MOFs characterization before and after adsorption was determined using X-Ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Thermogravimetric analysis and Scanning electron microscopy. Finally, a test was carried out in order to determine ibuprofen delivery in a pH similar to the blood, in which a controlled release was observed during the first 24 h.

Introducción

La nanotecnología aplicada a la medicina ha experimentado un crecimiento sin precedentes en los últimos años, específicamente en la síntesis de nanomateriales híbridos como liberadores de fármacos. El uso de esta tecnología facilita la administración e incluso la personalización de tratamientos médicos, pues dosifica el principio activo de un fármaco en sitios específicos del cuerpo. De esta forma es posible reducir el número de tomas y minimizar los efectos secundarios de manera eficiente (Lázaro y Forgan, 2019).

En la búsqueda de estructuras estables y biocompatibles se han propuesto materiales porosos como las redes metalorgánicas de zirconio, que resultan ser una alternativa a muchas otras que no son viables debido a su composición metálica. Por tanto, se deben de elegir precursores metálicos y ligantes que no sean tóxicos al momento de degradarse.

La UiO-66 posee características notables, pues se ha demostrado que posee porosidad considerable y gran estabilidad química debido a los fuertes enlaces entre los átomos de Zr(IV) y los oxígenos del grupo carboxilato (Cavka et al., 2008). Esta MOF como matriz portadora de ibuprofeno, es un tema poco estudiado, sin embargo, los resultados reportados a la fecha han sido satisfactorios.

El ibuprofeno es un antiinflamatorio no esteroideo con propiedades analgésicas y antipiréticas. Sin embargo, su administración oral puede causar efectos secundarios, como irritación gastrointestinal (Bejarano, 2006).

En el presente trabajo se estudia la adsorción de ibuprofeno en la estructura de la MOF UiO-66 como potencial dosificador. De esta forma, se desarrolla una metodología para su adsorción y su liberación *in vitro.* El estudio de liberación evalúa la eficiencia del material en un medio fisiologico similar al de la sangre.

Las pruebas realizadas indican que la estructura de zirconio (UiO-66) libera de manera paulatina el ingrediente activo, por lo que esta investigación ofrece una alternativa a la liberación controlada de ibuprofeno.

Metodología

Síntesis de la MOF UiO-66

La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y modificando la relación peso del precursor metálico y el ligante (DeStefano et. al., 2017); de esta forma se obtuvo medio gramo de MOF.

Paso1: En un matraz se adicionaron 0.63 mL de $Zr(OnPr)_4$, 21 mL de N,N-dimetilformamida y 12 mL de ácido acético. La solución se calentó por 2 h a una temperatura constante de 130°C. Después de 1 h de calentamiento se observó una coloración amarilla, característica de la síntesis, la cual se intensificó hasta dar por concluida la reacción. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Paso 2: Se adicionaron 450 mg de ácido tereftálico a la solución. Posteriormente, se sonicó por 30 s y se dejó en agitación a 200 rpm por 18 h. Transcurrido este tiempo se centrifugó por 15 min (6000 rpm) para recuperar el sólido formado.

La MOF se colocó en una mufla a 80°C por 12 h para garantizar su secado. A continuación, se lavó con etanol (12 h) empleando agitación y un sistema de reflujo, con la finalidad de eliminar remanentes de reactivos y disolvente en el sólido.

Finalmente, el sólido se trituró empleando un mortero de ágata para obtener un polvo fino. Se caracterizó el material por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido.

Adsorción de Ibuprofeno en la MOF UiO-66

Se adsorbió el principio activo bajo las condiciones óptimas de impregnación reportadas en la literatura (Cunha et al., 2013), temperatura ambiente y presión atmosférica. Se determinó que la concentración ideal para garantizar la adsorción y el buen desempeño del material es de 5 mg de IBU·mL^{-1} de etanol. Se prepararon 20 mL de esta solución de impregnación y se agregaron 25 mg de UiO-66. En seguida, se colocó esta solución bajo agitación por 24 h. Transcurrido este tiempo, se obtuvo el sistema UiO-66-IBU de interés. El sólido se separó del agua madre por centrifugación, misma que se recuperó para un análisis porterior.

El sistema UiO-66-IBU se dejó secar a temperatura ambiente por dos días. Después se analizó por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, para analizar su cristalinidad y composición química respectivamente.

El agua madre recuperada se analizó por espectrofotometría de UV-Vis para determinar la concentración de principio activo remanente en ella (λ_{max}=264 nm empleando celda de cuarzo). De esta forma se determinó la cantidad de ibuprofeno encapsulado dentro de la MOF.

Liberacíon *in vitro* de ibuprofeno

La liberación de ibuprofeno se monitoreó empleando un espectrofotómetro de UV-Vis. Empleando

nanovolúmenes se determinó λ_{max} en 220 nm para solución PBS (solución buffer de fosfatos).

En un matraz se adicionó una solución de trabajo de 20 mL de PBS, misma que se colocó dentro de una incubadora biológica a 37°C y 120 rpm. Se agregaron 20 mg del sistema UiO-66-IBU a liberar. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo, reponiendo el mismo volumen con solución PBS. Las alícuotas fueron filtradas con un acrodisco de membrana 0.45 µm.

Resultados y discusión

Eficiencia de adsorción de ibuprofeno en la MOF

Para cuantificar la cantidad de ibuprofeno encapsulado se desarrolló un método analítico empleando una celda de cuarzo, figura 1. En este se determinó que existía una linealidad de los datos a una longitud de onda de 264 nm para el ibuprofeno en etanol (matriz de encapsulación).

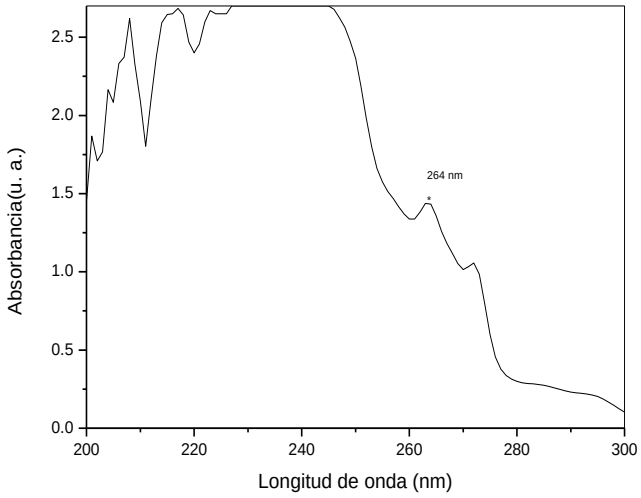


Figura 1. Encapsulación de ibuprofeno. Agua madre.

A partir de la curva de calibración se determinaron las ppm de ibuprofeno remanente en el agua madre. Por diferencia entre la concentración inicial y la residual en el agua madre, se determinó la cantidad encapsulada.

Técnica de liberación *in vitro* de ibuprofeno

La liberación in vitro se lleva a cabo tomando alícuotas al tiempo 0 y posteriormente cada determinado tiempo hasta 24 h. El sistema se mantiene a volumen constante y temperatura homogénea. De acuerdo con la Figura 2, durante las primeras horas ocurre la mayor liberación del analito e interés.

Por el comportameinto de la curva es posible inferir que el sistema UiO-66-IBU tiene la capcidad de dosificar de manera paulatina en el medio fisiológico simulado.

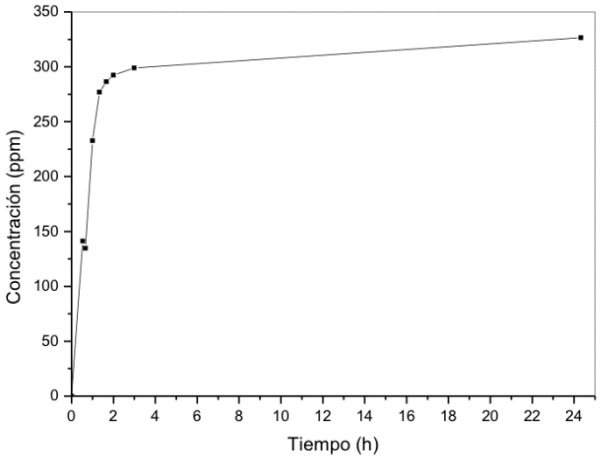


Figura 2. Curva de liberación de ibuprofeno empelando el sistema UiO-66-IBU.

Estabilidad de la MOF UiO-66

Para evaluar la cristalinidad de la MOF como sistema de liberación híbrido, se compararon los difractogramas obtenidos después de la encapsulación y liberación *in vitro,* con respecto al obtenido en la síntesis del material. Esta comparativa se muestra en la Figura 3.

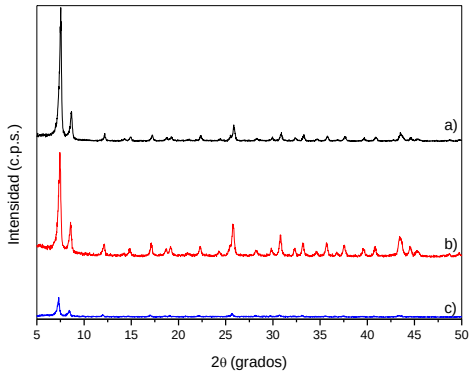


Figura 3. a) Difractograma de la MOF UiO-66 después de la síntesis, **b)** Difractograma del sistema de liberación UiO-66-IBU, **c)** Difractograma del sistema de liberación UiO-66-IBU después de la liberación.

En la figura 3 es posible observar como se conservan los picos principales tanto al encapsular (inciso b) como al liberar el principio activo (inciso c), pero es notoria la pérdida de cristalinidad después de la liberación *in vitro*. Esta pérdida es una consecuencia de someter el material a condiciones favorables para su degradación.

En un intento por comprobar la presencia del principio activo en la UiO-66, se analizó el difractograma de la Figura 3 a un ángulo bajo. Como se muestra en esta, el plano (111) (inciso b) se encuentra ligeramente

desplazado a la izquierda de la línea de referencia denotada con una línea punteada; este aumento en la distancia interplanar supone la presencia de la molécula biológicamente activa.

Este efecto se ha observado también en materiales laminares y adsorción de moléculas y cationes (Cosultchi et. al., 2005).

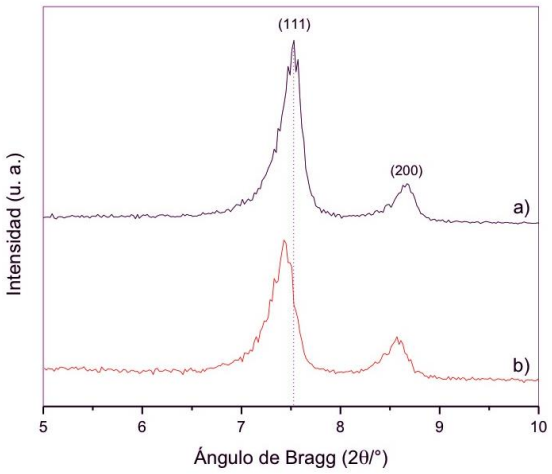


Figura 4. a) Difractograma de la MOF UiO-66 después de la síntesis (referencia), **b)** Difractograma del sistema de liberación UiO-66-IBU.

En cuanto a la composición química de la MOF, el análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) indica que la estructura se mantiene químicamente estable hasta la liberación de 24 h. Esto se puede corroborar en la figura 5.

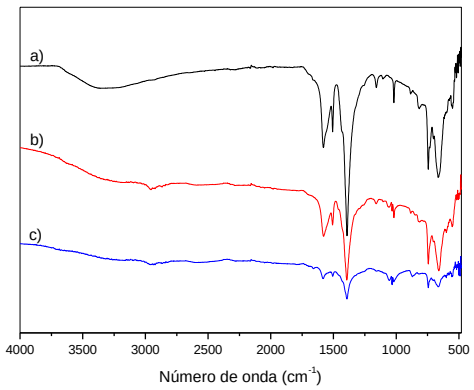


Figura 5. a) Espectro de la MOF UiO-66 después de la síntesis, **b)** Espectro del sistema de liberación UiO-66-IBU, **c)** Espectro del sistema de liberación UiO-66-IBU después de la liberación.

Las bandas de vibración y estiramiento se conservan, asi mismo la zona de la huella digital.

Conclusiones

Mediante las condiciones de síntesis propuestas, es posible obtener 0.5 g de UiO-66 y una excelente cristalinidad para la aplicación que se persigue.

La metodología desarrollada en este trabajo para la cuantificación del analito de interés (ibuprofeno), posee precisión para concentraciones cercanas al límite inferior de cuantificación. Para cocnentraciones superiores, no se garantiza la linealidad de los datos y será necesario emplear un método o técnica diferente.

Con base en las pruebas analíticas, se determinó que el sistema UiO-66-IBU libera de manera paulatina pequeñas dosis de ibuprofeno; además, quedó demostrada la estabilidad química y cristalina de la estructura después de la adsorción y la liberación a pH de 7.4.

Se lograron los objetivos planteados, sin embargo, aún es posible mejorar la técnica de cuantificación para una liberación posterior a las 24 h.

Referencias

Bejarano P. (2006). Ibuprofeno y analgesia. *Revisión Concisa, 5*(1), 39-42.

Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lambert C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(42), 13850-13851.

Cunha D., Gaudin C., Colinet I., Horcajada P., Maurin G., Serre C. (2013). Rationalization of the entraping of bioactive molecules into a series of functionalized porous zirconium terephthalate MOFs. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(8), 1101-1108.

Cosultchi A., Cordova I., Valenzuela M.A., Acosta D.R., Bosch P., Lara V.H. (2005). Adsorption of crude oil on Na+-montmorillonite. *Energy & fuels,* 19(4), 1417-1424.

DeStefano M.R., Islamoglu T., Garibay S.J., Hupp J.T, Farha O.K. (2017). Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites. *Chemistry of Materials*, *29*(3), 1357-1361.

Lazaro I.A., Forgan R.S. (2019). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews, 380,* 230-259.

Polímeros

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

BMB ecológico con carga reciclada

Padilla Ramírez Amando José[1]*, Alonso Blas Rodrigo[2], Meléndez Badillo Ángel Misael[1], Panamá Armendáriz Mauricio Iván[1], Alonso Ojeda Saúl[2], Flores Bustamante Jesús Antonio[1]

[1]Universida Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Área de Construcción, 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: ajpr@azc.uam.mx

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
BMC,
reciclado,
resina

Keywords:
BMC, recycled,
resin

RESUMEN

Para reducir el impacto ambiental, se ha implementado el reciclaje de material de desecho para obtener nuevos productos. En este trabajo, se incorporaron residuos de BMC (bulk molding compound) como carga en materiales compuestos para la fabricación de aisladores eléctricos de media tensión con resina poliéster, carbonato de calcio, BMC reciclado, fibra de vidrio y aditivos. El BMC reciclado (molido a tamaño de 600 micras) se añade hasta un 50% de peso como sustituto del relleno tradicional de $CaCO_3$. En el moldeo de piezas, se observa un llenado por completo, buen flujo del material y buena apariencia cosmética del producto. El producto obtenido con reciclado de BMC cumple con las propiedades mecánicas, esto es, una resistencia mecánica de 121 N-m y descarga eléctrica a 25 Kv y 0,8 amperios, por lo que es factible de elaborar BMC nuevo basado en BMC reciclado y reducir el costo de materiales en alrededor del 3%.

ABSTRACT

To reduce environmental impact, recycling of BMC waste material has been implemented. In this work, plastics industry waste was incorporated as a load of composite materials for the manufacture of insulators for medium voltage applications. Electric insulators were manufactured, with polyester resin, recycled BMC (bulk molding compound) load, fiberglass and additives, Recycling of BMC (milling to a size of about 600 microns) was added up to 50% weight as a substitute for $CaCO_3$ filler. After processing it was observed that the mold was completely filled, it had a good flow and cosmetic appearance of the final product. BMC obtained with BMC recycling meets mechanical properties, i.e. a mechanical resistance of 121 N-m, and passed the electric discharge (at 25 Kv and 0.8 amp).: The results were positive so it is feasible to make BMC based on recycled BMC and reduce material cost by about 3% in the FRP products.

Introducción

En la UAM Azcapotzalco, se ha estado trabajando en el desarrollo de BMC, bulk molding compound por sus siglas en inglés, que es un material para moldeo en masa, particularmente para aplicaciones en la industria eléctrica, con buenos resultados (Padilla et al 2018). Sin embargo, en la fabricación de piezas, durante el proceso de termocompresión se genera un porcentaje de un 2 al 5% de desperdicio, proveniente de rebabas (flash), barrenado y piezas fuera de especificaciones principalmente. Esto llega a representar a lo largo del tiempo un volumen de desperdicio de materiales importante.

Por esta razón, con el objetivo de reducir el impacto ambiental de estos desperdicios mediante su reutilización, esta investigación se orienta al desarrollo de formulaciones usando BMC reciclado y a su evaluación físico-mecánica para ser utilizado en la fabricación de piezas para la industria eléctrica.

Cabe recordar, que el BMC es un material compuesto formado por: resina, cargas minerales inertes, como es el carbonato de calcio, fibras cortas de vidrio como refuerzo y una serie de aditivos entre ellos: desmoldante interno, pigmento e iniciador tipo peróxido.

En este material, la resina funciona como la matriz del compuesto en la que se contienen las cargas o minerales inertes, las fibras de refuerzo y demás aditivos (Faruk 2014; Chapple 2010; Gujjala 2014). Para la fabricación del BMC en este trabajo, se emplean resinas termofijas tipo poliéster

El BMC ecológico desarrollado, nominación debida al uso de material de desecho, se basa en la sustitución de la carga mineral usual, es decir, carbonato de calcio o calcita, por BMC reciclado y molido, en diferentes proporciones, llegando hasta un 50% de sustitución.

El BMC reciclado tiene un color rojo, y es empleado como carga de bajo costo, la cual se estima no sea mayor sea la mitad del costo de la calcita. Al igual que la calcita, el BMC reciclado le confiere una mayor densidad al compósito,

La sustitución de la calcita por BMC reciclado, tiene un efecto en la densidad del compósito, ya que la densidad de este material reciclado es del orden de 1.98 g/cm^3, mientras que el de la calcita es del orden de 2.6 g/cm^3.

Esto permitiría tener un material menos denso y por otro lado, dado que el costo del BMC reciclado y molido es aproximadamente un 50% del costo de la calcita, se podría lograr un ahorro en el costo del BMC ecológico.

Metodología

Caracterización del BMC de desecho o reciclado

El BMC reciclado, proviene de la molienda de los desechos generados, por lo que se requiere de una previa caracterización y selección granulométrica de los desechos molidos, al igual que la determinación de su densidad.

Método para determinación granulometría del BMC molido

La granulometría es la distribución de los tamaños de las partículas de un agregado y se determina mediante el uso de análisis de tamices de acuerdo a la Norma ASTM C 136-05. El tamaño de partícula del agregado se determina por medio de tamices de malla de alambre aberturas cuadradas. En este caso se emplean las mallas 4, 8, 16, 30, 50, 100 y 325 correspondientes a tamaños de abertura de: 4.75, 2.36, 1.18, 0.60, 0.30, 0,15 y 0.045 mm respectivamente.

Módulo de finura

En el ensayo de granulometría, se determina además el llamado módulo de finura (MF), que se obtiene conforme a la norma ASTM C 125-07, sumando los porcentajes acumulados en peso de los agregados retenidos en una serie especificada de mallas y dividiendo la suma entre 100. Esto se representa en la ecuación [1]

$$MF = \frac{\Sigma\ retenidos\ acumulados}{100} \qquad [1]$$

El módulo de finura se basa en los conceptos usados en ingeniería civil en la granulometría de arenas, con el fin de dar una idea del grosor o finura de las partículas del agregado, en este caso el BMC molido (Garcia, 2009). Entre mayor sea el módulo de finura, más grueso será el agregado

Método para determinación de densidad

La densidad de las cargas empleadas: calcita y BMC reciclado es determinada mediante picnometría de acuerdo a la Norma ASTM C127-04.

Diseño de formulaciones

En base a la experiencia se propone el uso solo de las fracciones de BMC molido que pasen la malla 30, es decir las partículas con tamaño medio de 0.60 mm.

Las formulaciones con BMC reciclado y molido, se realizan en base a la una formulación denominada M3, que cumple con los requisitos eléctricos. La concentración de fibra es del 11% en peso y en el caso

del BMC ecológico se emplea la fibra en longitudes de ¼", ½" y 1". La tabla 1 muestra las formulaciones elaborados y evaluadas. En este caso la Formulación A corresponde a formulación base y las Formulaciones B, C y D a las formulaciones con BMC reciclado.

Tabla 1. Composición de BMC testigo y ecologico .

Componentes	A	B	C	D
Resina	24%	24%	24%	24%
Carga	63%	32%	32%	32%
BMC reciclado	0%	32%	32%	32%
Fibra 1/4	0%	11%	0%	0%
Fibra 1/2	11%	0%	11%	0%
Fibra 1"	0%	0%	0%	11%
Desmoldante	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
Pigmento	1%	0.5%	0.5%	0.5%
Catalizador	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
Dispersante	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%

Es importante señalar que el contenido de pigmento rojo se puedo reducir a la mitad, ya que se genera un color muy intenso con el porcentaje usual. El acabado que se logra con la mitad de pigmento es sumamente atractivo. La fotografía de la figura 1 permite apreciar el acabado cosmético alcanzado.

Elaboración de muestras

Las muestras de las formulaciones propuestas y muestras usando BMC comercial se elaboraron por termocompresión, colocando inicialmente, la cantidad requerida para la pieza en el molde. En este caso se emplearon 80 gramos. Las temperaturas en el molde fueron de 130°C y 135°C para el molde inferior y superior respectivamente. El molde es cerrado para formar la pieza por termocompresión y finalmente la pieza se retira del molde mediante un sistema de eyectores El tiempo de curado es de 190 segundos.

Evaluación de formulaciones

Estas formulaciones fueron evaluadas, tanto de vista de la factibilidad en el proceso de termocompresión, es decir, que no se requiriese condiciones especiales para el proceso, así como la evaluación desde el punto de vista de resistencia eléctrica y resistencia mecánica.

La prueba de resistencia eléctrica consiste en una descarga de 25,000 volts con una intensidad de corriente de 1 ampere durante un minuto. 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 D149-97a y ASTM D495-73.

La evaluación mecánica consiste en un ensayo de cantiléver en el que se determina la capacidad de carga del elemento ensayado. La prueba se realiza en un dispositivo especial diseñado por la Empresa EEcore y de acuerdo con su norma interna.

Resultados y discusión

Determinación de densidad de las cargas

La densidad media del BMC molido es de 1.98 g/cm^3., valor inferior a la densidad de la calcita (2.6 g/cm^3) en un 24% aproximadamente. Esto tiene un efecto interesante ya que reduce la densidad del compuesto y puede reducir también el costo.

En este caso, al usar una relación de 1:1 en peso de BMC reciclado y calcita, la densidad media del agregado inerte es de 2.248 g/cm^3, lo que representa una disminución del 14% en la densidad con respecto a la densidad de una carga formada solo por calcita.

Granulometría de BMC reciclado

La figura 1 muestra esquemáticamente la distribución de partículas de BMC de desecho molido. Se puede calcular el módulo de finura en este caso el BMC molido del orden de 6.25 lo que indica un agregado muy grueso.

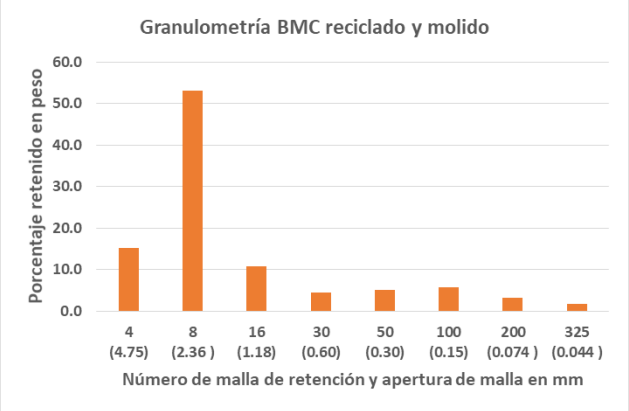


Figura 1. Representación esquemática de la distribución de particulas de BMC reciclado y molido, que abarcan desde partículas de diámetroas de 4.74 mm hasta particulas de díametros de 0.044 mm.

A partir de los resultados de la granulometría del BMC reciclado y molido, y de los requerimientos de acabado de las piezas de BMC por termocompresión, se selecciona el uso de las partículas de MC molido que pasan la malla 30, es decir las fracciones que se retienen en las mallas 50 en adelante. De esta forma es posible utilizar cerca de un 17% del BMC molido.

La granulometria de estas fracciones se presnta en la figura 2, observandose que solo el 15% de ellas estan

dentro de la malla 325. D esta forma el modulo de finuar de las fracciones de BMC molido es de 2.76.

Por otro lado, en la grafica de la misma figura 2, se presenta la granulometría del BMC molido en base a los pesos retenidos y a los volumens retenidos. Esto último, como ya se ha mencionado debido a que este material tiene una densidad menor a la calcita, lo mas conveniente es realizar los análsisi de mconsumos de materiales en términos de volumen.

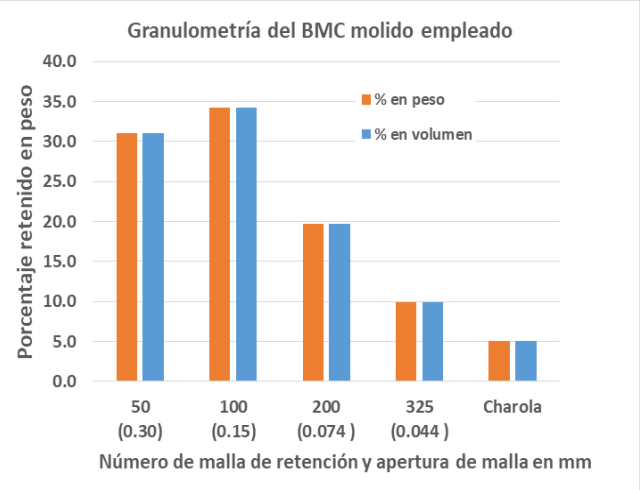


Figura 2. Representación esquemática de la distribución de particulas de BMC reciclado y molido seleccionado para usarse coo carga en la fabricación de BMC.

Granulometría de la mezcla de BMC molido y calcita

Al combinar el agragado de BMC reciclado con la calcita, se modifica no solo la densidad media del agregado total, sino tambié se modifica el tamaño medio del agregado lo que tiene implicaciones en el consumo de resina y en comportamiento reológico del compuesto durante su fabricación y procesamiento en la elaboración de piezas por termoformado.

Dado que ambos tipos de agregados inertes tienen diferente densidad, análisis granulométrico se realiza en base al volumen de material retenido en cada malla.

La figura 3, muestra esta nueva distribución de tamaños de partículas en función a los volúmenes retenidos encada malla.

De esta forma la distribución de las cargas resulta predominante en tamaño de partícula de 0.045 mm (malla 325), prácticamente el 50% del total de las partículas de carga. De esta forma el módulo de finura resultante es de 1.88.

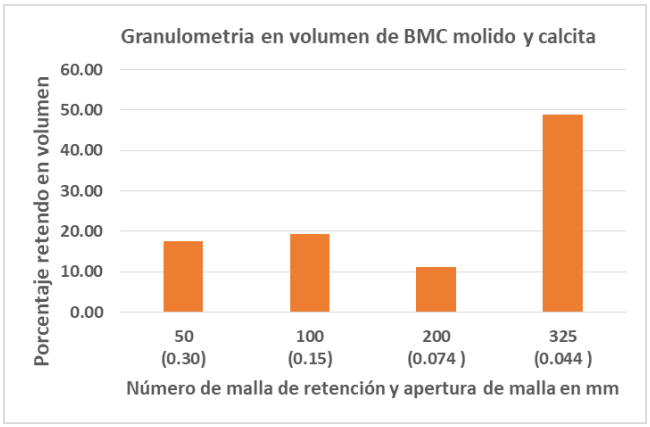


Figura 3. Representación esquemática de la distribución de particulas de BMC reciclado y calcita expresado en volumen retenido.

Ensayos de resistencia eléctrica

De los resultados de comportamiento eléctrico, se encontró, que todas las formulaciones cumplen con los requerimientos dieléctricos, esto es, presentan una alta resistencia a las fallas eléctricas. En la tabla 2, se muestran los valores de voltaje y amperaje alcanzados en cada una de las muestras ensayadas bajo condiciones de una humedad relativa del 53%. La muestra A corresponde al BMC base, las muestras B, C y D corresponden a muestras de BMC ecológico, es decir, con contenido de BMC reciclado y las muestras T corresponden a muestras testigo hechas con BMC comercial. Como se señaló anteriormente, todas las muestras cumplen con los requisitos eléctricos para la aplicación del material en piezas dieléctricas.

Tabla 2. Valores determinados en el ensayo de resistencia eléctrica.

Muestra	Voltaje Aplicado (kV)	Amparaje (amp)	Humedad (%)	Decisión
A1	25.7	0.7	53%	Aceptado
A2	25.6	0.7	53%	Aceptado
A3	25.4	0.7	53%	Aceptado
B1	25.7	0.8	53%	Aceptado
B2	25.5	0.7	53%	Aceptado
B3	25.3	0.7	53%	Aceptado
C1	25.8	0.8	53%	Aceptado
C2	25.2	0.7	53%	Aceptado
C3	25.2	0.7	53%	Aceptado
D1	25.8	0.7	53%	Aceptado
D2	25.2	0.7	53%	Aceptado
D3	25.1	0.7	53%	Aceptado
T1	25.8	0.8	53%	Aceptado
T2	25.4	0.7	53%	Aceptado
T3	25.4	0.7	53%	Aceptado

Ensayo mecánico (cantilever)

Durante el mezclado y el procesamiento las fibras no son orientadas unidireccionalmente, sin embargo, el empleo de fibras cortas mejora las propiedades mecánicas, dandoles un comportamiento ortotropico (Sreenivasan 2015; Yi X 2007). En este caso, las propiedades mecánicas promedio de las formulaciones de BMC ecológico (elaborado con BMC reciclado y molido) se reportan resistencias en un rango entre 4,300 a 4,600 Newtons en el ensayo de cantilever, tal y como lo muestra esquematicamente el grafico de barras de la figura 4, En este mismo gráfico se presentan los valores mínimos y maximos de ensayos realizados con piezas elaboradas empleando BMC comercial, observándose que la resistencia a cantilever del BMC ecológico, independientemente de la longitud de la fibra, esta dentro de del rango de valores del BMC comercial.

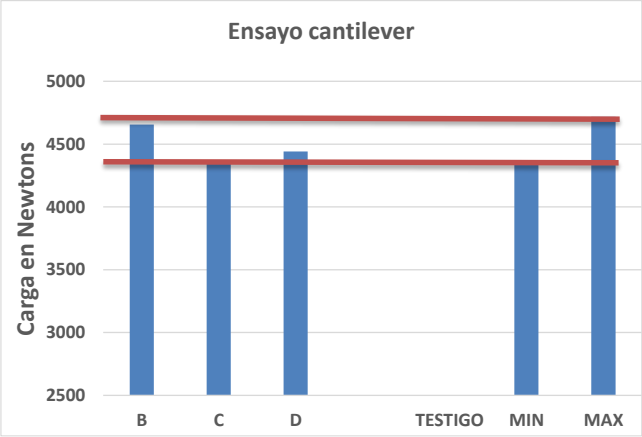


Figura 4. Representación de los valores de resistencia a cantilever de las muestras hechas con BMC ecológico (muestras B, C y D) y los valores extremos observados en muestras hechas con BMC comercial (testigo).

Como se señaló en el diseño de las formulaciones, la diferencia en las Formulaciones del BMC ecológico (B, C y D), es el tamaño de la fibra de vidrio empleada, la cual es de ¼", ½" y 1" para las formulaciones B, C y D respectivamente.

El tamaño de la fibra tiene efecto en el proceso de mezclado, observándose que la fibra de menor tamaño es más fácil de incorporar y humectar y de esta forma permite una mayor homogeneización de la mezcla.

Probablemente esto ocasione que las resistencias mecánicas de cantilever sean las mayores cuando se usa fibra de ¼".

Efecto en el costo del material

La tabla 3, muestra el costo por kilogramo de las formulaciones de BMC ecológico y de la formulación de BMC de referencia (Formulación A).

Los costos en esta tabla 3, están espresados en dolares y como puede observarse,practicamente en todos los rubros los costos de los componentes entre ambas formulaciones son identicos, a excepción del costo global de las cargas (calcita y BMC reciclado) y el costo del pigmento.

El uso de BMC reciclado en permite reducir por un lado el costo de la carga empleada en 0.013 U$D/kg y por otro lado el consumo de pigmento en 0.015 U$D/kg , lo que al final representa un ahorro de practicamente 3% en el costo de materiales.

Tabla 3. Costo por kilogramo en U$D de las formulaciones de BMC ecológico y del BMC de referencia (Formulación A).

Componentes	BMC ecológico	A
Resina	0.630	0.628
Carga (CaCo3)	0.027	0.054
BMC reciclado	0.014	0.000
Fibra	0.149	0.149
Desmoldante Interno	0.020	0.020
Pigmento	0.035	0.050
Catalizador	0.090	0.092
Dispersante	0.011	0.011
Total	**0.976**	**1.005**

Cabe señalar que la resina es el componente de mayor costo unitario y llega a representar el 63% del costo total de la formulación del BMC.

Efecto del tamaño de la partícula y densidad del BMC reciclado

Haciendo un análisis del área superficial, considerando que las partículas son esféricas de 100 cm cúbicos de las cargas de sólo calcita y de la mezcla de carga de calcita con BMC molido, se deduce que, usando exclusivamente calcita, el área total superficial es de 13,600 cm^2 contra 9,300 cm^2 correspondientes a la suma de las áreas de las fracciones de la mezcla calcita BMC molido. Esto representa una reducción del área del 30%. El gráfico de barras de la figura 5, muestra la estimación de las áreas de las diferentes fracciones de la mezcla de calcita y BMC molido.

Por otro lado, haciendo un análisis, del volumen de las formulaciones del BMC ecológico y del BMC de referencia (formulación A), se observa que el volumen generado por 100 gramos de formulación es de: 54.59cm^3 para la formulación del BMC ecológico y de 50.17 cm^3 para el BMC de referencia, por lo tanto, existe un 4.4 cm^3 de volumen excedente en el BMC ecológico. Si se diseña en base a volumen, este excedente del BMC ecológico puede reducirse, en este caso mediante el retiro de resina.

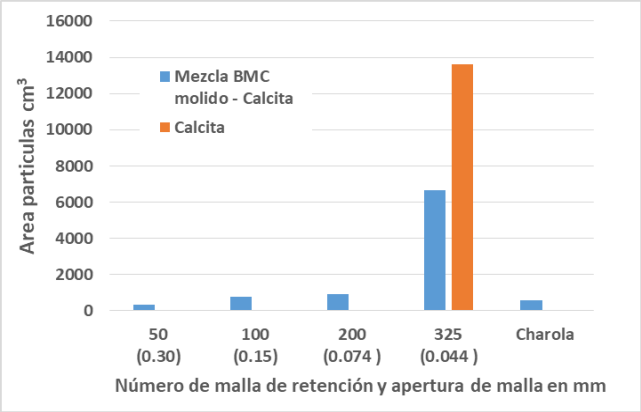


Figura 5. Estimación de las áreas de las particulas de la mezcla de calcita-BMC molido y de la carga de solo calcita. La estimación se realiza considerando un volumen de 100 cm^3 de la carga de solo calcita y de la carga en base a la mezcla calcita-BMC molido.

Los datos de consumo volumétrico de cada componente para las dos formulaciones analizadas, se muestran en la tabla 4.

En principio, al retirar tan solo una cuarta parte del volumen excedente, es decir, 1.1 cm^3 de resina, esto implica bajar el consumo de resina y por lo tanto el costo de la formulación en un 6.9%. Ahora si se logra reducir la mitad del excedente, se podría lograr una reducción del costo de la formulación del 10%.

Tabla 4. Composición en volumen de formulaciones de BMC ecológico y BMC de referencia (Formulación A).

Componentes	BMC ecológico	A
Resina	19.801	19.750
Carga (CaCo3)	12.186	24.308
BMC reciclado	16.675	0.000
Fibra	4.242	4.250
Desmoldante Interno	0.638	0.636
Pigmento	0.376	0.542
Catalizador	0.410	0.418
Dispersante	0.270	0.271
Total	**54.598**	**50.175**

Finalmente, la figura 6 muestra el tipo de piezas por termocompresion para ensayos electrico y mecánicos, que se obtuvieron en este estudio.



Figura 6. Piezas obtenidas por termocompresion para ensayos electrico y mecánicos.

Conclusiones

Si bien el uso de BMC reciclado y molido en la elaboración de BMC para artículos dieléctricos, permite cumplir con los requisitos mecánicos y eléctricos, también se logra una mínima reducción del costo de la formulación del BMC de un 3% y además de que se encuentra una forma de reducir técnica y económicamente los desperdicios industriales de BMC.

Este ahorro es realmente pequeño, pero creemos que la inclusión de la carga de BMC molido, que presenta una menor densidad, y una distribución de tamaños de partículas entre las mallas 30 y 425, podría permitir la reducción de resina en la formulación y por lo tanto el costo de la formulación.

El uso de partículas de mayor tamaño, en principio reduce el consumo del aglomerante, en este caso, la resina, debido a que se reduce el área superficial de la carga y por ende se requiere de menos resina.

La verificación de los ahorros estimados por la modificación de la formulación del BMC ecológico será el siguiente punto de esta investigación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las empresas EECORE, Comercializadora Moreli, AOC, IMATE, KCHEM, OMYA y a la DCBI- Azcapotzalco por las facilidades y suministros, apoyo técnico y económico brindado durante el desarrollo de la presente investigación.

Referencias

Chapple S, Anandjiwala R. (2010). Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. *J. Thermoplast Compos Mater*, 23 (6), 871–93.

Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. (2014). Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng*. 299 (1), 9–26.

García Andreu (2009). Prácticas de Materiales de Construcción – I.T. Obras Públicas, Universidad de Alicante, España. de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10998/5/Pr%C3%A1ctica%20N%C2%BA%205%20_Granulometria%20III.pdf

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.

Padilla Ramírez Amando José, Alonso Blas Rodrigo, Panamá Armendáriz Mauricio Iván, Meléndez Badillo Ángel Misael, Alonso Ojeda Saúl, Hernández Pérez Isaías (2018). Desarrollo y evaluación de BMC para Aplicaciones eléctricas *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química,* 4, (4), 553-559.

Sreenivasan S, Sulaiman S, Baharudin BTHT, Ariffin MKA, Abdan K. (2015). Mechanical properties of novel kenaf short fiber reinforced bulk molding compounds (BMC). *Adv. Mater. Proc. Technol. 1*(1–2), 49–55.

Yi X., Duan HL., Chen Y., Wang J. (2007). Prediction of complex dielectric constants of polymer-clay nanocomposites. *Phys. Lett. A.*372:68–71.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Elaboración de un gel para el diseño de un sistema de acojinamiento auxiliar en la prevención de úlceras por presión

Padilla Ramírez Amando José[1], Reséndiz Hernández Julio[2], Ramos Calzada Alondra[3], Panamá Armendáriz Mauricio Iván[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Ciencias y Artes para el Diseño. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento Fisicoquímica. Facultad de Química, Ciudad Universitaria, C.P. 02200. México.
*Autor para correspondencia: ajpr@azc.uam.mx

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Gel,
carbopol,
poliacrilato de sodio

Keywords:
Gel,
carbopol,
sodium polyacrylate

RESUMEN

Se desarrolló un sistema base gel de acojinamiento usando agua como medio dispersante, a partir de la evaluación de diversos materiales empleados en la formación de sistemas coloidales como son TEA, carbopol, poliacrilato de sodio y empleando adicionalmente por un lado fibras sintéticas (PP) y microesferas de aluminio silicato malla 100 (149 micras) de bajo peso específico (0.31 g/cm^3). Los siete sistemas diseñados muestran un pH entre 5 a 7 estos sistemas se contienen y se sellan dentro de una bolsa plástica a manera de cojín. Seis de estas formulaciones muestran características de maleabilidad y resiliencia similares para ser usados como cojines para reducir la formación de úlceras por presión en personas que permanecen inmóviles por largos periodos. Las formulaciones, no presentan efectos visuales, táctiles y olfativos negativos. Las formulaciones y formación del cojín pueden diseñarse para un rango amplio del peso que deban de soportar, en función de la masa corporal del paciente.

ABSTRACT

A cushion gel base system was developed using water as a dispersing medium, from the evaluation of various materials used in the formation of colloidal systems such as: TEA, carbopol, sodium polyacrilate and using on the one hand synthetic fibers (PP) and aluminum silicate microspheres 100 mesh (149 microns) of low specific weight (0.31 g/cm^3). The seven systems designed show a pH between 5 to 7 these systems are bagged and sealed inside a plastic bag as a cushion. Which are bagged and sealed inside a cushion-like plastic bag Six of these formulations show similar malleability and resilience characteristics to be used as cushions to reduce the formation of pressure ulcers in people who remain immobile for long periods. The formulations do not have negative visual, tactile and olfactory effects. The formulations and cushion formation can design for a wide range of supported weight, depending on the patient's body mass.

Introducción

Las personas con problemas de movilidad requieren de toda una serie de asistencias y equipos, desde ayudas técnicas, prótesis, elementos de apoyo en su vida diaria, que les permitan mejorar su calidad de vida y en consecuencia integrarse de mejor manera a la sociedad.

Las personas con artritis reumatoide, debido a su condición, pasan mucho tiempo acostadas o sentadas, a consecuencia de esto tienden a desarrollar otros problemas de salud como las úlceras por presión (UPP), que de no atenderse de manera integral llegan a ser mortales.

Este trabajo se centró en la obtención de datos a partir del diseño y experimentación en los ámbitos de las propiedades de los materiales que con el apoyo de tecnología permitirán generar una serie de artefactos con el fin de distribuir de manera más eficiente el peso corporal del usuario disminuyendo la posibilidad de generar UPP y contribuyendo a mejorar su calidad de vida. Estos artefactos son sistemas de acojinamiento a base de sistemas coloidales (geles) usando agua como elemento "dispersante" y una serie de productos químicos para producir el sistema coloidal.

Es importante señalar el proyecto tiene su enfoque en el sistema de salud pública nacional, ya que es en estas instituciones donde se han detectado mayores casos de UPP y también es en estas instituciones donde se ha llevado a cabo la mayor parte de la investigación.

Según cifras del Instituto Nacional de Geografía e Informática (INEGI), en 2014 el 6.4% de la población en el país (7.65 millones de personas), reportaron tener al menos una discapacidad.

El acelerado envejecimiento de la población mexicana también es un factor que incide en la situación de la población con discapacidad. De acuerdo con este mismo instituto la mayoría son personas adultas mayores (con 60 años o más), es decir, 52.1% del total de las personas con discapacidad (PCD), equivalente a 3.98 millones de personas, se espera que en el año 2050 se alcance la cifra de 28.7 millones (o 22% de la población total) (Ham, 2011).

La discapacidad motriz fue el principal tipo de discapacidad reportado, la cual abarcó 2.6 millones de personas, esto es 37.32% de las PCD; es decir, en 19.1 de cada 100 hogares vive una persona que presenta alguna dificultad para realizar alguna de las actividades: caminar, ver, escuchar, hablar o comunicarse, poner atención, aprender, atender el cuidado personal y mental, lo que representa el 6.6 % de la población, de los cuales el 47.7% son hombres y el 52.3% son mujeres.

De acuerdo con la Encuesta Nacional de Ingresos y Gastos en los Hogares (ENIGH 2012), del total de la población con discapacidad el 57.5% tiene discapacidad motriz, es decir, presenta alguna dificultad para caminar o moverse, como se muestra en la figura 1.

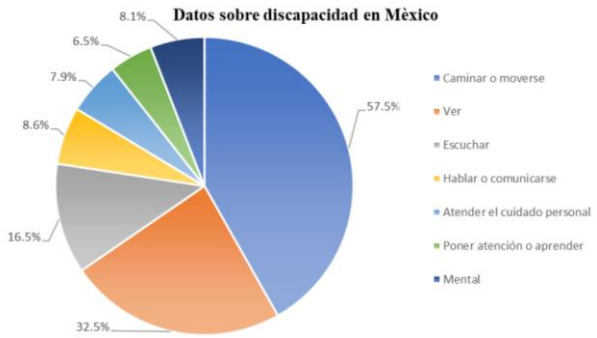


Figura 1. Gráfico de porcentajes de discapacidades en México.

De acuerdo con el INEGI en México, las enfermedades reumatoides afectan a aproximadamente 10 millones de personas, siendo la artritis reumatoide y la osteoartritis las dos más comunes, pues afectan a 1 y 8 millones de personas respectivamente.

Según datos de la Asociación Mexicana de familiares y Pacientes con Artritis A.C. (AMEPAR), las enfermedades reumáticas están dentro de las primeras 10 causas de atención médica ambulatoria, como se muestra en la figura 2.

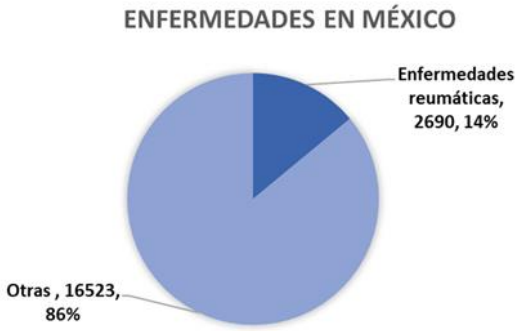


Figura 2. Distribución de enfermedades respecto en México respecto a las enfermedades reumáticas que afectan a la población.

Las estadísticas muestran que del 100% de personas con AR 75% corresponde a mujeres, en edad productiva (entre 25 y 55 años), en tanto que en hombres este porcentaje es sólo del 25%, es decir, tres de cada cuatro personas que la presentan son mujeres.

De acuerdo con el reumatólogo Conrado García García, adscrito al Hospital General de México, además del diagnóstico tardío, es el alto costo de los medicamentos y

tratamientos que requieren los enfermos, pues de acuerdo con un estudio realizado en México en 2009 en el Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), al año los costos ascienden a 2,344 dólares entre costos directos institucionales y gastos de bolsillo IMSS (2009), también representan una pesada carga económica y moral para el paciente, su familia y la sociedad.

Metodología

La investigación consta de cuatro etapas principales. Sin embargo, en este trabajo solo se presentan las dos primeras etapas realizadas.

La primera tiene un enfoque exploratorio centrado en la experimentación con distintos materiales, ello permitirá seleccionar a partir de la observación de una serie de variables como su densidad, su degradación, su deformación, el material más adecuado en la prevención de las UPP. Esta etapa se describe en este trabajo y tiene por objeto definir el sistema coloidal para el acojinamiento. Las formulaciones se evaluaron en sus propiedades de densidad, pH.

La segunda etapa consiste en la elaboración de los primeros artefactos a partir de la selección de los mejores materiales sometiéndolos a una serie de pruebas mecánicas con la finalidad de seleccionar el que mejor reparta el peso del usuario en las diferentes partes de su cuerpo. Se presentan en este documento las construcciones de los primeros artefactos de acojinamiento.

Materiales empleados

Los distintos materiales empleados mismos que se describen adelante, fueron seleccionados precisamente en base a las propiedades que tienen como elementos para formación de geles y su afinidad con el agua. Los materiales son los siguientes:

Trietalonamina (TEA): es un producto químico que es utilizado generalmente como ingrediente para balancear el pH de productos que lleguen a estar en contacto con la piel y el cuerpo humano, como son: cosméticos, para la higiene y en productos de limpieza, debido a que causa menos irritaciones tanto en ojos como en la piel.

Poliacrilato de sodio: el poliacrilato de sodio está formado por diferentes y múltiples cadenas de compuestos de acrilato que poseen una carga aniónica positiva, que atrae moléculas a base de agua para combinarse con ella, lo que hace que el poliacrilato de sodio forme un gel.

Carbopol ultrez 21: sus propiedades, es un modificador reológico, capaz de incrementar la tixotropía y la viscosidad. Produce geles de una claridad brillante o geles y cremas hidroalcohólicos. Sus propiedades de bajo flujo y sin goteo son ideales para aplicaciones tales como geles transparentes, geles hidroalcohólicos, cremas y lociones.

Guata: es un material textil “tejido no tejido” fabricado con filamentos de algodón y fibras de poliéster que se usa principalmente como relleno y aislante térmico. Se utiliza básicamente como carga para aligerar el peso y aumentar el volumen de la mezcla.

Diseño de formulaciones

La tabla 1, muestra las 7 formulaciones que fueron elaboradas para usarse como relleno tipo gel en los acojinamientos. Prácticamente en las formulaciones 1 a 6, el contenido de agua es superior al 90% en peso. Solo una de ellas, formulación 3 contiene la guata para reducir el contenido de agua.

Mención especial debe hacerse en referencia a la formulación 7, que es a base de ácido oleico y TEA para formar un sistema coloidal de bajo peso, pero que presenta algunos inconvenientes como se mostrará más adelante.

Tabla 1. Composición en porcentaje en peso de las formulaciones empleadas.

Formulación	Agua	Ac. Oléico	Poliacrilato de sodio	Carbopol ultrez 21	TEA	Guata
1	95.9%			1.9%	2.2%	
2	90.9%		9.1%			
3	95.7%		1.0%			3.3%
4	95.7%			3.1%	1.2%	
5	94.3%		2.8%	2.8%		
6	98.0%		1.0%	1.0%		
7	50.0%	41.0%			9.0%	

Métodos de evaluación

Las formulaciones fueron evaluadas en su densidad, pH, degradación y costo de la formulación por concepto únicamente de consumo de materiales.

Densidad

La densidad se determinó usando el método de determinación de pesos volumétricos para cargas minerales. En este caso, se usó un recipiente con un volumen de 205 ml, en el cual se deposita el gel, se enrasa,

se determina el peso depositado y con esto datos se calcula la densidad.

pH

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones de hidrógeno presentes en determinadas disoluciones. El valor del pH se mide de forma precisa mediante un potenciómetro, (o pH-metro) que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata) y un electrodo de vidrio que es sensible al ion de hidrógeno, marca Oakton, WD-35614-20.

Resultados y discusión

Los diversos sistemas (formulaciones) de gel diseñados se evaluaron en sus propiedades fisicoquímicas (densidad y pH) así como en el costo de la formulación. La tabla 2, presenta los resultados obtenidos en las 7 formulaciones elaboradas.

Efecto en la densidad

La densidad es una propiedad importante en esta aplicación, por el peso que pueda representar en el artefacto de acojinamiento y por lo tanto en la facilidad o dificultad de su manejo.

La mayoría de las formulaciones a excepción de la formulación 7 (gel a base de ácido oleico y TEA), son superiores a la del agua., por lo que desde el punto de vista mencionado anteriormente, la formulación 7 sería la más adecuada y la menos recomendable sería la Formulación 4.

Tabla 2. Propiedades evaluadas de las formulaciones elaboradas como relleno para el artefacto de acojinamiento.

Formulación	Densidad g/cm³	pH	Costo $/kg
1	1.04	5	31.42
2	1.10	6	15.46
3	1.05	7	3.31
4	1.22	5	50.07
5	1.06	6	50.10
6	1.02	6	17.36
7	0.89	7	27.58

Efecto en el pH

Respecto a este punto, se busca que el pH este lo más cercano al valor de 7, a fin de evitar un factor de riesgo en caso de que el gel llegue a estar en contacto con la piel. Este ensayo muestra que los geles menos recomendados serían los correspondientes a las formulaciones 1 y 5.

Efecto en el costo

Finalmente, el costo es el factor que se dese tenga el menor valor. Desde este punto de vista la formulación 3, a base de poliacrilato y una colchoneta de guata, es la más recomendable.

Análisis global

Considerando los tres factores anteriores, la formulación 3, resulta la más adecuada, por lo que los artefactos para acojinamiento se rellenan con esta formulación.

Construcción de los acojinamientos

La construcción del artefacto de acojinamiento se realizó empleando película de un espesor de 0,4 mm de PVC (policloruro de vinilo) flexible. El sellado de contendor (película plástica) se realiza usando adhesivo a base de PVC disuelto en tetrahidrofurano. Las fotografías en las figuras 3 y 4 muestran el artefacto de acojinamiento.



Figura 3. Fotografía aerea mostrando cabeza de maniqui descansando sobre acojinamiento base.



Figura 4. Fotografía lateral mostrando cabeza de maniqui descansando sobre acojinamiento base.

El acojinamiento se rellena al 75% de su capacidad y posteriormente se sella el boquete de entrada del gel. Con esto se reduce la densidad aparente del acojinamiento en un 20%,

Los primeros ensayos realizados sobre estos acojinamientos han sido sumamente positivos, en el sentido que soportan perfectamente el peso de una persona sentada sobre ellos.

Conclusiones

Los resultados logrados muestran que el artefacto para acojinamiento a base geles usando agua como medio dispersante, pueden ser una buena solución para la prevención de úlceras.

En general los geles desarrollados y evaluados muestran una densidad ligeramente superior a la del agua, un pH prácticamente neutro, y en particular se puede lograr un bajo costo del orden de 3.30 pesos por kilogramo.

En una tercera etapa, se realizará la evaluación de este sistema de acojinamiento en las regiones corporales más susceptibles a generar las UPP (región sacra, talones y omóplatos).

Y finalmente en una última etapa de esta investigación y desarrollo se dará seguimiento y se evaluará la forma y funcionalidad de las propuestas de diseño del sistema de artefactos utilizando el caso de estudio (paciente)

Referencias

Carrilero R.N. (2012). Protocolo de úlceras por presión en unidad de cuidados intensivos complejo hospitalario

Universitario Albacete. SESCAM, Servicio de Salud de Castilla-LaMancha. España.

Comite Español de Representantes de Personas con Discapacidad -CERMI. (Abril de 2005). Ayudas técnicas y discapacidad. 88-98.

Consejo Nacional para prevenir la Discriminación CONADIS. (2010). *Encuesta Nacional sobre la Discriminación en México.* Ciudad de México.

Generalitat Valenciana. (2012). *Guia práctica clínica para el cuidado de personas con úlceras por presión riesgo de padecerlas.* Valencia, España: Generalitat Valenciana. Conselleria de Sanitat.

Pérez Zavala R. (2013). Frecuencia de úlceras por presión en el paciente lesionado medular, su correlación con con el nievl neurologico y escala de ASIA. *Revista Mexicana de Medicina Fisica y Rehabilitación*(19), 16-23.

M.R.P. (2011). Superficies especiales para el manejo de la presión en prevención y tratamiento de úlceras por presión . *Grupo Nacional para el Estudio yAsesoramiento en úlceras por Presión y Heridas Crónicas (GNEAUPP)*.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Simulación de un reactor industrial de copolimerización estireno-acrilonitrilo

Hernández Galván Miguel Angel

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

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

Recibido:
28/feb/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Copolimerización,
reactor,
SAN

Keywords:
Copolimerization,
reactor,
SAN

RESUMEN

Las dos fuentes de problemas encontrados en los procesos de polimerización industrial en fase líquida, son el calor liberado por las reacciones altamente exotérmicas y el gran incremento de la viscosidad del medio reaccionante durante el curso de la polimerización. El calor liberado, así como la baja difusividad térmica de la mezcla reaccionante, pueden provocar "disparos" de temperatura, por lo que el proceso es difícil de controlar. El objetivo de este trabajo es realizar un estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor industrial de suspensión en condiciones no isotérmicas en presencia de iniciación química y térmica e integrando el balance de calor del reactor. Finalmente se desarrolló un programa gráfico para las personas involucradas en el proceso de producción del SAN con el fin de visualizar lo que ocurre con en el reactor, obteniendo excelentes resultados.

ABSTRACT

The problems encountered in the industrial polymerization processes in liquid phase are the heat released by highly exothermic reactions and the increase in the viscosity of the medium during the course of polymerization. The heat released and the low thermal diffusivity of the reactant mixture, can origin temperature "shots", so the process is difficult to control. The objective of this work is to study of free radical copolymerization models and their application to the polymerization of the styrene-acrylonitrile system (SAN) in an industrial suspension reactor under non-isothermal conditions in presence of chemical and thermal initiation and integrating the heat balance of the reactor. Finally, a graphic program was developed for the people involved in the SAN production process, in order to visualize the reactor, getting excellent results.

Introducción

La producción de especies útiles de alto peso molecular no está restringida a la unión de un solo tipo de monómero como es en el caso de la homopolimerización. De hecho, la polimerización simultánea de dos o más monómeros es un importante proceso comercial y poderoso para la creación de polímeros con propiedades hechas a la medida de las necesidades.

Una de las variables más importantes en el proceso de la polimerización es la temperatura, el incremento de temperatura disminuye frecuentemente el grado de polimerización, por tanto, si se tienen grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción se tendrá una distribución de pesos moleculares muy amplia, es decir con una alta desviación estándar, lo cual puede afectar de manera negativa las propiedades mecánicas del polímero.

Por otro lado, el incremento de la viscosidad provoca una disminución de la rapidez de terminación (Odian, 2004), este fenómeno, conocido como Efecto Trommsdorff o "Efecto Gel" (Tulig y Tirrel, 1981,1982) es causa frecuente de reacciones incontrolables debido al aumento excesivo de temperatura y conversión, así como el taponamiento del equipo (Chiu, 1983). Este incremento de viscosidad se presenta debido al carácter creciente de las cadenas de polímero "vivo" (radicales poliméricos), produciendo un fenómeno de disminución de la constante de terminación a consecuencia del dominio de la resistencia por difusión de las cadenas largas.

Se han propuesto diversos modelos para explicar y representar el efecto gel en copolímeros que se producen por radicales libres, unos mejores que otros en el sentido de su capacidad de representación de datos experimentales reales. El modelo escogido para este trabajo es adecuado en el sentido de que es fenomenológico y de su adecuada reproducción de datos experimentales en el sistema de polimerización estudiado. Este trabajo reporta el estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres a altas conversiones y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor de suspensión.

El modelamiento del reactor industrial de SAN en suspensión se tratará de forma similar a la polimerización en masa, considerando las gotas de monómero-polímero como si fueran pequeños reactores intermitentes con enfriamiento, en donde la cinética de reacción no es afectada por el tamaño de la perla ni por el agente de suspensión. Por lo que no se considerará un sistema heterogéneo y la conversión y el peso molecular se calcularan considerando, como se mencionó anteriormente, la gota como un reactor de polimerización en masa y lo que ocurra en esta gota es lo que se presenta en las demás. Esto ya ha sido utilizado con buenos resultados en otros trabajos, polimerización en suspensión de estireno (Vivaldo, 1989, 1993).

Para el modelamiento del reactor industrial de estireno - acrilonitrilo (SAN) en suspensión se realizaron modificaciones al modelo de (Lord, 1984), para poder aplicarlo, estas modificaciones incluyen la ecuación de temperatura como función del tiempo y la ecuación de iniciación térmica que es importante para el estireno, ya que se generan radicales libres durante el calentamiento de la mezcla del reactor con o sin la presencia de iniciador.

Con las consideraciones antes mencionadas se desarrolló un programa que integra numéricamente las ecuaciones diferenciales del modelo de copolimerización e incorpora el balance de materia y energía. El programa cuenta con una interfase gráfica de fácil uso para cualquier persona involucrada en la producción de polimerización de SAN en el reactor industrial y permite visualizar gráficamente las principales variables de interés del proceso para la solución del modelo de polimerización en cada paso de integración propuesto.

Metodología

Modelamiento cinético en un reactor de copolimerización

El propósito de esta sección es describir brevemente las aportaciones y resultados obtenidos por diversos autores en el modelamiento y simulación del mecanismo de copolimerización por radicales libres a altas conversiones e indicar las modificaciones necesarias al modelo empleado, para su utilización en un reactor de polimerización en suspensión, específicamente se seleccionó el copolímero SAN por ser de interés industrial. Pero, el que no se haya seleccionado otro polímero no implica que no pueda aplicarse, sino por el contrario, permite establecer las bondades del modelo y determinar la confianza del mismo, para que con las modificaciones pertinentes aplicarlo requiriendo solamente el conocimiento de los parámetros del modelo.

En el modelamiento de la copolimerización a altas conversiones, es decir el modelo cinético del mecanismo de polimerización por radicales libres, se han propuesto dos importantes modelos de copolimerización que tratan de explicar y simular el efecto gel, estos son el modelo de (Sharma y Soane, 1988) y el de (Lord, 1984), los cuales han proporcionado una excelente reproducción de datos experimentales, en un caso con el copolímero Estireno-Metilmetacrilato y en el otro con el Estireno-Acrilonitrilo.

Estos dos modelos son extensiones de los modelos de homopolimerización del modelo de (Chiu et al., 1983) y de (Marten y Hamielec, 1982) respectivamente, que también han resultado ser modelos satisfactorios en la predicción y reproducción de datos experimentales (Vivaldo-Lima, 1994). En el caso del modelo de Sharma & Soane no se consideró en este trabajo, por presentar un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que presentan problemas de convergencia, debido a la rigidez del sistema de ecuaciones (stiffness), lo que implica el uso de métodos especiales de integración de control de paso, cuya solución involucra tiempos de cómputo grandes, del orden de 30 horas para completar una simulación a altas conversiones, por lo que se optó por no considerar su empleo en este trabajo. Desde un punto de vista físico, la rigidez de los sistemas de ecuaciones diferenciales surge en el modelado de sistemas químicos cuando diferentes procesos en el sistema se comportan, con escalas de tiempo muy diferentes, el tratamiento numérico de estos sistemas suele basarse en algoritmos de integración implícita como el Euler implícito (Gear, 1971), Predictor-Corrector y métodos relacionados (Butcher, 1990 y 2008, Hairer y Wanner, 2010), ya que se sabe que los esquemas de integración explícita pueden requerir una tiempo excesivo de computo cuando se aplica a ecuaciones diferenciales rígidas. (Zapata et al., 2012) proponen un método de integración numérica eficiente para el caso de ecuaciones diferenciales rígidas en reacciones de polimerización.

Para la obtención de los resultados de la figura 1 se procedió a resolver simultáneamente las ecuaciones 3 a 5, las ecuaciones requieren de los valores de propiedades de los monómeros, polímeros, iniciador, agente de transferencia, etc. disponibles en la literatura (un resumen de los valores se dan en la tabla 1); además se requiere de algunos parámetros que aparecen en las ecuaciones de propagación y de terminación los cuales aparecen en la tabla 2 que a continuación se describen y se indica la forma de calcularlos.

$$\boldsymbol{R_{p1}} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}\left(\frac{k_{p11}k_{p22}(r_1[M_1]^2+[M_1][M_2])}{k_{p11}r_2[M_2]+k_{p22}r_1[M_1]}\right) \quad (1)$$

$$\boldsymbol{R_{p2}} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}\left(\frac{k_{p11}k_{p22}(r_2[M_2]^2+[M_1][M_2])}{k_{p11}r_2[M_2]+k_{p22}r_1[M_1]}\right) \quad (2)$$

Donde: $\boldsymbol{r_1} = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$ y $\boldsymbol{r_2} = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$ kt = constante de velocidad de terminación

El conjunto de expresiones que describen el progreso de la copolimerización con respecto al consumo de monómero y cambio de volumen en el reactor de polímero se describe como sigue:

Balance molar del monomero

$$\frac{dN_1}{dt} = F_{1in} - R_{p1} * V - F_{1out} \quad (3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = F_{1in} - R_{p2} * V - F_{2out} \quad (4)$$

Volumen del reactor

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F_{1in}*M_{w1}}{\rho_1} + \frac{F_{2in}*M_{w2}}{\rho_2} - \left(R_{p1}M_{w1}\left(\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_p}\right) + R_{p2}M_{w2}\left(\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_p}\right)\right)V - \frac{F_{1out}*M_{w1}}{\rho_1} + \frac{F_{2out}*M_{w2}}{\rho_2} \quad (5)$$

ρ= densidad

F= variación de la alimentación del monomero con el tiempo

Mw = peso molecular del monómero

p,1,2= subindices de polimero y monomero M_1 y M_2

V= volumen del reactor

En las expresiones de propagación y terminación del modelo **Lord** se aprecia que se requiere de los valores de los volúmenes críticos (V_{fvr}), los cuales indican el punto en donde inicia el efecto gel y el efecto vítreo, además se requiere el valor de los parámetros A y B. Para la estimación de los parámetros A y B que aparecen en las constantes de velocidad de terminación y propagación, Lord utilizó datos experimentales de la cinética a altas conversiones de la polimerización del SAN obtenidos por (García-Rubio, 1980). Los datos experimentales de la copolimerización del SAN, los obtuvo de García Rubio realizando corridas en ampolletas bajo condiciones isotérmicas a 40 y 60°C, con dos diferentes concentraciones de iniciador (0.01 y 0.05 M de AIBN) y composiciones que van de 0.5 a 0.9, en intervalos de 0.1 en fracción mol de estireno. Los valores obtenidos de los parámetros ajustados por Lord, a partir de los datos experimentales de García Rubio se reportan en las tablas 2 y 3.

El modelo de Lord toma en cuenta la terminación y propagación controlada por difusión, la gráfica 1 muestra los resultados, al resolver numéricamente las ecuaciones de 3 a 5, que están representados por la línea continua y los puntos representan los datos experimentales reportados por (García-Rubio, 1985). Al comparar las diferentes líneas con los datos experimentales, se observa que el modelo es capaz de predecir exitosamente la conversión y la fracción mol residual del estireno en un amplio intervalo de condiciones, que como se mencionó anteriormente incluyen diferentes temperaturas, concentraciones de iniciador y fracciones mol de alimentación de monómeros llevado a cabo en

polimerización en masa. En la gráfica también se aprecia que cuando la fracción mol de estireno se acerca al valor de uno (0.8 y 0.9), la representación del modelo con los datos experimentales se aleja un poco a altas conversiones y con los valores de 0.5 a 0.7, lo obtenido con el modelo se sobreponen a los puntos obtenidos a partir de los datos experimentales.

La buena reproducibilidad obtenida del modelo de copolimerización de (Lord, 1984), lo hace adecuado para este trabajo, en la representación de la reacción de copolimerización del Estireno-Acrilonitrilo en masa y por lo tanto en suspensión. Diversos estudios cinéticos indican que la polimerización en suspensión consiste comúnmente de polimerizaciones en masa enfriadas con agua en cada gota de monómero, como si se tratará de pequeños reactores intermitentes con enfriamiento, en general la cinética de reacción parece no ser afectada por el tamaño de perla, ni por el agente de suspensión utilizado. Esto ha sido utilizado con gran éxito en la polimerización en suspensión del estireno (Vivaldo, 1989). Considerando esto se procedió a realizar el modelamiento de la cinética de polimerización en suspensión, de igual forma que la cinética de polimerización en masa, sin modelar la distribución de tamaño de partículas. Cabe mencionar que el efecto de iniciadores y reguladores coincide para las polimerizaciones en masa y suspensión, siempre y cuando estos sean solubles en el monómero (Munzer y Trommsdorff, (1977)).

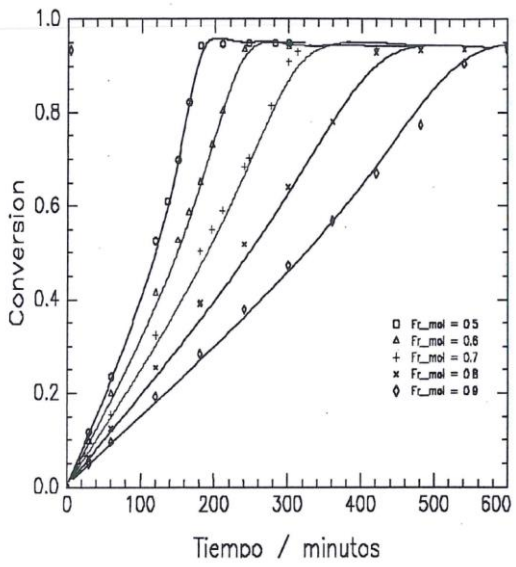


Figura 1. Curva de conversión del SAN a T=60 C y [I]= 0.05 mol/lt (línea continua obtenida con el modelo de Lord).

Como se mencionó anteriormente, no se incluye la distribución de tamaño de partículas para la modelación del reactor industrial de polimerización en suspensión de **SAN**, y solo se calcula la historia de la conversión, del peso molecular y del cambio de composición del copolímero. Para poder llevar a cabo el modelamiento del reactor industrial, se realizaron modificaciones al modelo de Lord con el fin de predecir la conversión del polímero en el reactor como función del tiempo.

Modificaciones al modelo de Lord para la aplicación del reactor industrial de polimerización de SAN

Con base en el modelo del Lord seleccionado, se procedió a incluir las ecuaciones o expresiones que no están consideradas en el modelo original, para poder llevar a cabo la simulación del reactor industrial de polimerización en suspensión del SAN, como son la iniciación térmica y la ecuación diferencial de la temperatura de operación del reactor.

Iniciación térmica

Es importante mencionar que el reactor industrial, trabaja a temperaturas mayores a 100°C por lo que el estireno no sólo polimeriza por la presencia de iniciador, sino que también se produce una polimerización térmica espontánea y a medida que aumenta la temperatura es más importante este fenómeno.

El estireno sin inhibidor, polimeriza a temperatura ambiente y es uno de los pocos monómeros de vinilo en los que se lleva a cabo una rápida polimerización térmica. Los procesos industriales involucran la polimerización del monómero a altas conversiones y temperaturas de 100 a 200°C; (Hui y Hamielec, 1972) reportan un estudio de la cinética de polimerización a altas conversiones en el intervalo de temperatura antes mencionado. (Mayo, 1968a y 1968b) por otra parte, observó que la velocidad de iniciación es de tercer orden en estireno, y sugirió que la generación de radicales involucra la formación de un dímero Diels-Alder que subsecuentemente reacciona con el estireno.

En los modelos se considera la polimerización térmica del estireno con la ecuación de velocidad de iniciación propuesta por Mayo:

$$R_i = k_{im}[M]^3 \qquad (6)$$

donde k_{im} es la constante de velocidad de formación de radicales libres y [M] la concentración del monómero. La expresión de k_{im} como función de la temperatura $k = Ae^{-E/RT}$, donde A= 2.19 x 10^5 y E= 115.2 Kj/mol. Estos valores se encuentran reportados por Hui y Hamielec (1972).

Temperatura del reactor

Del balance de energía del reactor de polimerización, en presencia de los dos monómeros adicionados al reactor,

se obtiene la siguiente ecuación de temperatura como función del tiempo:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho C_p} * \left(\Delta H_1 * M_1 * k_{p11} * P + \Delta H_{21} * M_1 * k_{p21} * Q + \Delta H_{12} * M_2 * k_{p12} * P + \Delta H_2 * M_2 * k_{p22} * Q\right) + \frac{U*Area}{\rho*V*C_p}[T_{ch} - T] \quad (7)$$

donde:

C_p = Capacidad calorífica
ρ = Densidad
p, 1, 2 = Subíndice de polímero, monómero 1 y 2 respectivamente
ΔH = Entalpía de reacción
Área = Área del reactor
V = Volumen del reactor
T_{ch} = Temperatura de la chaqueta
U = Coeficiente de transferencia de calor

Las cantidades P y Q representan las concentraciones totales de los radicales libres en crecimiento con grupo terminal M_1 y M_2 respectivamente y están relacionadas por las siguientes expresiones:

$$P = \frac{k_{p21}M_1}{k_{p12}M_2} Q \quad (8)$$

$$Q = \left\{ \frac{2fk_dI}{k_{t11}\left(\frac{k_{p21}M_1}{k_{p12}M_2}\right)^2 + 2k_{t12}\left(\frac{k_{p21}M_1}{k_{p12}M_2}\right)^2 + k_{t22}} \right\} \quad (9)$$

Proceso de producción de estireno-acrilonitrilo

A causa de la dificultad de procesar el poliacrilonitrilo, el monómero es comúnmente copolimerizado para alcanzar un balance deseable de flujo y propiedades físicas. Los comonómeros típicos en las fibras acrílicas son el acetato de vinilo, el acrilato de metilo y el cloruro de vinilo. Para otras aplicaciones termoplásticas, el mayor volumen es el comonómero de estireno. Los copolímeros de Estireno-Acrilonitrilo son designados por **SAN**.

Los copolímeros de **SAN** son manufacturados principalmente por tres procesos; emulsión, suspensión y masa continua. Durante la reacción de polimerización se libera calor; es muy importante que este calor sea eliminado o controlado, ya que el incremento de temperatura puede ocasionar un "disparo" de la reacción y un producto de baja calidad, si es que se completa la polimerización (Bishop, 1971).

Como se mencionó anteriormente la polimerización en suspensión es un medio excelente de disipar y controlar el calor de polimerización, gracias al agua que suspende a las gotas de monómero-polímero; estas se comportan como pequeños reactores esféricos, en la que la reacción se puede completar sin dispararse. Cuando la reacción termina, las perlas se pueden secar fácilmente obteniéndose un producto de excelente calidad. Las principales ventajas de la polimerización en suspensión son las siguientes:

1. Buen control de temperatura
2. Buena distribución de pesos moleculares debida al rango pequeño de temperatura de polimerización.
3. Facilidad de control del porcentaje de monómero residual, debido al uso de iniciadores y etapas de polimerización a distintas temperaturas.
4. Diversidad de tipos de producción y facilidad para hacer modificaciones, debido a que el proceso es intermitente (reactor "batch").
5. Conversiones altas.
6. Fácil arranque y tiempos muertos cortos.

Por otro lado, se tienen las siguientes desventajas:

1. Calentamiento de agua, lo cual representa un desperdicio energético.
2. Eliminación de agua durante el secado de las perlas, lo cual constituye un desperdicio tanto de agua como de energía.
3. Eliminación del agente de suspensión, en el caso de usar agentes de suspensión inorgánicos, lo cual representa un desperdicio de materias primas.
4. Uso de equipo adicional. Tal es el caso del secador, la centrífuga y el tanque disolvente.
5. Necesidad de extrusión y recalentamiento de las perlas, debido a su forma esférica, la cual dificulta el moldeo.
6. Servicios auxiliares y reactivos costosos.
7. Desventajas inherentes al uso de reactores "batch", como son: existencia de "tiempos muertos", problemas de incrustación, etc.

En los siguientes párrafos se describe un proceso típico de producción de **SAN** vía suspensión (Mark et al., 1988). El medio de suspensión contiene en su mayoría agua, monómeros, pequeñas cantidades de regulador de peso molecular y agente de suspensión.

La figura 2 muestra la sección del reactor en el proceso de suspensión del copolímero **SAN**. El procedimiento para la producción del SAN es como sigue: todos los ingredientes son cargados al reactor (tabla 1), se purga

con nitrógeno para eliminar el oxígeno; la temperatura se mantiene a 128°C durante 3 horas y luego a 150°C por 2 horas. Una vez finalizada la reacción, los monómeros son separados por destilación y la pasta es transferida a una centrifuga para lavado y eliminación de agua. Finalmente, las perlas se secan y se empacan.

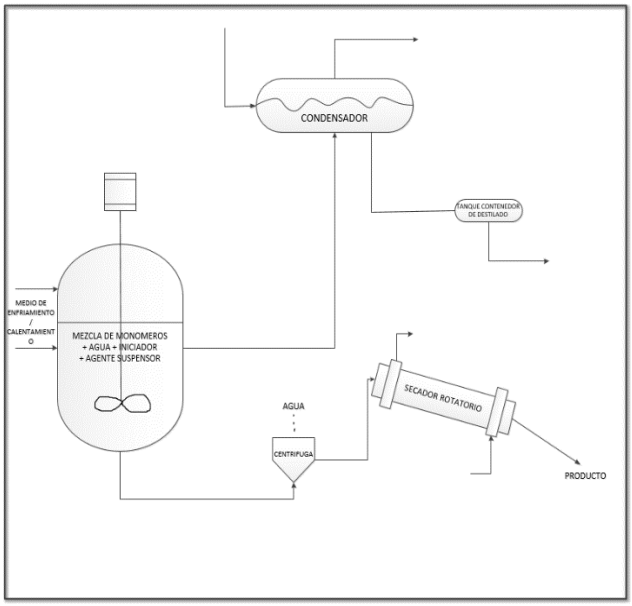


Figura 2. Reactor de Polimerización en suspensión de SAN.

A diferencia del acrilonitrilo en el que el polímero no es soluble en su monómero, el copolímero si lo es en un valor mayor de 0.4 en fracción mol de estireno. Una relación de alimentación típica de monómeros es de 70 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo se acumularán en el reactor, Los copolímeros de **SAN** pueden ser incompatibles cuando sus composiciones varían ampliamente, la incompatibilidad puede conducir a la pérdida de propiedades ópticas y mecánicas. Por lo que se debe de tratar de obtener un copolímero de composición constante y una distribución de peso molecular estrecha.

Esta particular relación de monómeros está cerca de la composición azeotrópica, y la relación no cambia mucho hasta que la conversión ha excedido un 60 %. Si se desea, el exceso de acrilonitrilo puede ser eliminado usando el condensador y el tanque de destilado ya que este tiene una presión de vapor menor a la del estireno. Los monómeros son recuperados del reactor por destilación, las perlas obtenidas son finas y tienen una pequeña superficie de agua y son fáciles de secar. Los copolímeros de **SAN** que son preparados en suspensión son usados en aplicaciones de moldeo y de soplado. Una receta de **SAN** para este uso es como sigue:

Tabla 1. Formulación de la polimerización en suspensión del SAN (Mark et al., 1985).

INGREDIENTES	CANTIDAD/PARTES
Estireno	70
Acrilonitrilo	30
Dipenteno	1.2
Peróxido de di-terbutilo	0.03
Acido acrilico-acrilato de 2 etilhexilo	0.03
Agua	100

Tabla 2. Parámetros estimados de datos experimentales SAN (García-Rubio et al., 1985).

$k_t = 6.78*10^9$ lt/mol s

$E_t = 6335,$

$A = 0.30752$

$B = 1.7255$

$V_{fcr21} = 0.0316226$

$V_{fcr22} = 0.030214$

Tabla 3. Parámetros utilizados en el cálculo del peso molecular (SAN) García-Rubio et al. (1985).

$$k_{f11} = 2.316 * 10^6 exp\left(\frac{-6337}{T}\right) \frac{lt}{mol\ s}$$

$$k_{f11} = k_{p11} * 7.7063 * 10^{-5} exp\left(\frac{-322}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.16}\right)\right) \frac{lt}{mol\ s}$$

$k_{f12} = 6.67$ lt/mol s

$\gamma = 0.538$

El agente de suspensión es un derivado del ácido acrílico, aunque la polimerización en emulsión usa surfactantes a un nivel del 1-5% del peso de monómero, en suspensión se usa surfactantes a un nivel mucho menor que va de 0.01 a 0.05% del peso del monómero.

Estructura del programa

A continuación, se da una descripción de las características del programa que se utilizó para realizar las simulaciones. Para la elaboración del programa de simulación se consideró cuatro aspectos fundamentales:

1).- Requerir un tiempo de cómputo considerable.

2).- Facilidad de uso del programa.

3).- Graficación de Resultados.

4).- Almacenamiento de resultados en archivos.

De los puntos anteriores el primero fue primordial para poder realizarlo en una computadora personal y utilizar las capacidades de este tipo de herramientas, además de considerar su accesibilidad. El modelo desarrollado para la simulación del reactor de polimerización en suspensión del SAN, se realiza en un tiempo menor de 2 minutos.

Para visualizar como se incluyeron los otros tres puntos, a continuación, se describe la estructura del programa utilizando para ello el diagrama Top-Down de la figura 3 en donde se muestra el problema dividido en subproblemas donde cada subproblema es un módulo o subprograma. Los módulos o subprogramas pueden contener llamadas a otros subprogramas que realizan tareas más pequeñas.

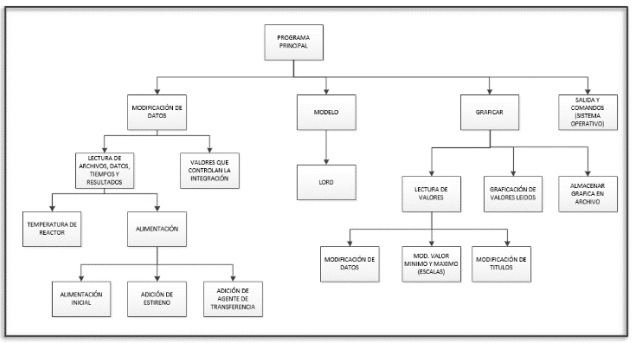


Figura 3. Diagrama Top-Down del programa integrado

Los principales módulos en que se ha descompuesto el problema para cubrir los puntos 2, 3 y 4 mencionados anteriormente son:

1. Modificación de datos
2. Traficación

Un punto muy importante en cualquier programa es la facilidad de uso del mismo, para realizar esto es necesario contar con un programa que sea fácil y flexible en la entrada de datos de las variables del proceso antes de llevar a cabo la simulación, para lo cual se implementó el módulo "Modificación de datos". Para que realizará esto se diseñó una pantalla de entrada de datos donde los valores de las variables involucradas pudieran ser modificados con bastante facilidad, y se diseñaron una serie de preguntas con comentarios al ir avanzando en la ejecución del programa, para contar con un programa interactivo con la idea de utilizar el modelo como una herramienta que permita conocer mejor a los operadores del reactor lo que sucede si se cambian las condiciones de operación, programa de temperatura, etc.

Como se puede apreciar en la figura 3 el módulo "Modificación de datos". se descompone en dos módulos que son: el módulo 1 que lee la información almacenada en los archivos que contiene la temperatura del proceso en el reactor, la alimentación inicial de reactivos a añadir al reactor y el módulo 2, que muestra los valores que controlan la integración de las ecuaciones diferenciales empleadas en el modelo. Los módulos que se encuentran por debajo del módulo "Modificación de datos". No solo permiten visualizar los valores almacenados en los archivos de datos si no permite realizar la modificación deseada.

En el diagrama se observa que el módulo "Alimentación" contiene otros tres módulos que son:

Alimentación inicial. Que contiene la alimentación inicial al reactor, como son el peso del agua, estireno, acrilonitrilo, agente de transferencia e iniciador.

Adición de estireno. Que permite incluir la dosificación tardía de estireno, que está representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el estireno tardío y la velocidad de flujo.

Adición de agente de transferencia. Que permite incluir la dosificación posterior del agente de transferencia para el control del peso molecular y que está representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el agente de transferencia y la velocidad de flujo.

Para visualizar los detalles de que es lo que se realiza dentro del modelo recurriremos a la figura 4. La figura presenta el diagrama de flujo simplificado de la integración y graficación de las ecuaciones de los modelos. La siguiente figura es un diagrama Top-Down del modelo de Lord.

El penúltimo módulo corresponde a la generación de gráficos. Una forma de conocer los resultados generados por el programa y poder analizarlos es mediante el almacenamiento de las variables en forma de archivos de resultados. Pero al almacenar un conjunto de puntos en un archivo es difícil visualizar el comportamiento de las variables involucradas en el proceso, no así si se grafican los valores de estas variables en cada paso de integración. Tomando esto en cuenta se consideró importante la graficación de las variables más importantes en el proceso como son la conversión el peso molecular, temperatura del reactor, de la chaqueta y el volumen en el reactor. Para realizar la graficación de los valores almacenados en archivos se generó el módulo "Graficar" que permite la lectura de los valores, la graficación de los mismos y el almacenamiento de las gráficas en un archivo para la visualización en el momento que se desee, así también para la impresión de las mismas, esto se realizó con los módulos que están por debajo del módulo "Graficar".

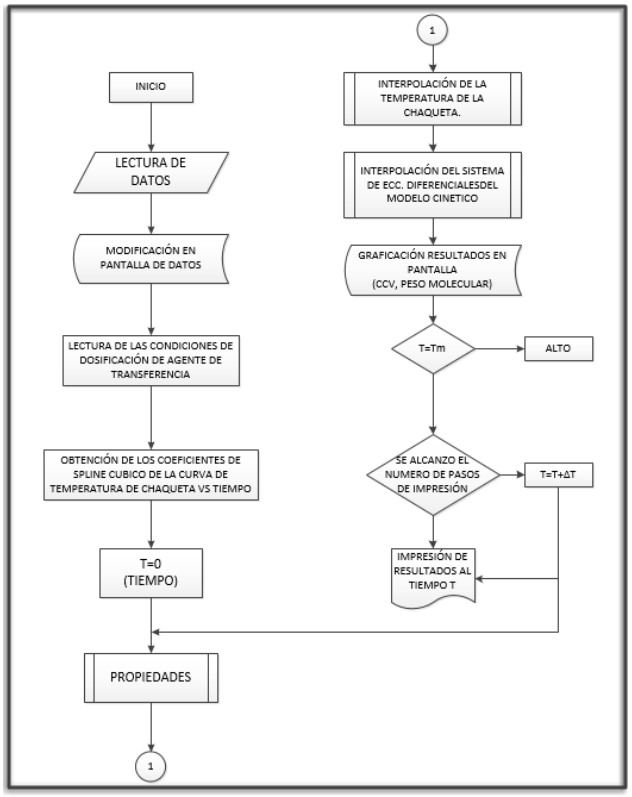


Figura 4. Diagrama de flujo del programa implementado en computadora.

La codificación del programa que tomará en cuenta todos los módulos anteriores fueron escritos en Delphi, por considerar que posee mayor facilidad para llevar a cabo la realización de las ideas presentadas, ser un lenguaje poderoso para la resolución de problemas prácticos, y proveer todas las características necesarias de estructura, al mismo tiempo, contiene gran cantidad de extensiones bien diseñadas y contener una importante colección de rutinas graficas con un relativo fácil uso para la generación de las gráficas.

Una vez concluido el diseño e implementación del programa en una computadora personal, se procedió a realizar las simulaciones necesarias a fin de determinar la reproducibilidad del modelo.

Resultados y discusión

Aplicación del modelo a un reactor industrial de polimerización de SAN con datos de planta

Una vez que se verificó la validez del modelo en un reactor batch isotérmico, se procedió a ampliar el modelo con el fin de aplicarlos al reactor de planta en el que se produce SAN en suspensión. Para comparar las predicciones del modelo, se recolecto la información disponible del reactor de planta, la cual se menciona a continuación:

1. Temperatura del Reactor
2. Temperatura de la Chaqueta
3. Presión del Reactor
4. Alimentación inicial (monómeros, agua, agente de transferencia)
5. Adición de monómeros y agente de transferencia a diferentes tiempos.
6. Tiempos de adición de los monómeros y del agente de transferencia.

Para mostrar la predicción del modelo se plantearon dos estrategias:

A) A partir de la temperatura del reactor calcular la temperatura de la chaqueta.

B) O viceversa dada la temperatura de la chaqueta calcular la temperatura del reactor.

De los términos que aparecen en la ecuación de la temperatura del reactor, todas las variables son conocidas, por lo que es posible la opción B, en donde se comparan las temperaturas; la del reactor predicha con el modelo y la temperatura del reactor en planta (T real). En cambio, para el cálculo de la temperatura de la Chaqueta, si realizamos el balance de energía en la chaqueta se observa que es necesario conocer la temperatura del medio de calentamiento o de enfriamiento, así como los flujos respectivos y el tipo de controlador utilizado, no se pudo obtener dicha información por no realizarse en planta medición de los flujos de calentamiento y de enfriamiento en la chaqueta, por lo que la opción A queda descartada.

Con la información disponible se procedió a calcular la temperatura del reactor con los modelos, para lo cual se requirió de los valores de los calores de polimerización y las capacidades caloríficas de las sustancias que participan y se dan en la tabla 1.

En la figura 5 se muestra la curva de temperatura real del proceso de polimerización en suspensión SAN. En donde a partir de esta figura 5 en adelante, las figuras solo mostraran valores relativos de las variables, no los valores reales del proceso por razones de confidencialidad. Los valores relativos se obtuvieron simplemente de dividir el valor real entre un valor escogido (t/to), las variables a las que se aplicó este procedimiento son: la temperatura, el tiempo, la concentración de iniciador y la fracción peso de la alimentación de estireno.

Los resultados de la temperatura del reactor predicha con el modelo **Lord** que se presenta en la figura 5 en la cual los triángulos son la temperatura real del reactor de SAN que se obtuvieron a partir de la lectura de la carta generada por el registrador de temperatura del reactor industrial; y la línea con cruces es la curva obtenida a partir de la solución del modelo de Lord.

En esta figura se observa una diferencia entre la temperatura real y la temperatura predicha, en donde al inicio los valores de temperatura se sobreponen en la etapa de calentamiento, y cuando inicia la reacción de los monómeros se presenta una considerable desviación, presentándose una desviación máxima de temperaturas del orden del 10%.

El análisis de la diferencia obtenida, se realizó a partir de los factores que propician la presencia de esta discrepancia. A continuación, se enlistan los posibles factores:

1. Precisión y exactitud de los instrumentos de medición de temperatura, también del registrador de temperatura, que varía de 2 a 3 grados.

2. Error en la lectura de la gráfica, generada por el registrador de temperatura del reactor y de la chaqueta. Se considera la variación de 1 a 2 grados.

3. Exactitud en los valores de los calores de polimerización obtenidos de la literatura a una temperatura diferente de la del proceso, también datos de capacidad calorífica, en donde el cp sólo para algunos componentes se consideró como función de la temperatura, para sustancia en donde se contaba con información del cp como función de la temperatura.

4. Incertidumbre en el valor de las constantes cinéticas a las temperaturas del proceso, lo que se refleja en una desviación de la curva de conversión vs tiempo.

5. Valores no precisos de los parámetros del reactor (coeficiente de transferencia, volumen del reactor).

6. El haber considerado la capacidad calorífica de la mezcla del reactor como la suma de las contribuciones de las capacidades caloríficas en función del número de moles presentes de los elementos que participan (estireno, agua, acrilonitrilo, copolímero). Sin tomar en cuenta las desviaciones, como sería el calor de mezclado.

De las posibles fuentes de error el tercer factor es el que posiblemente nos proporciona mayor desviación. El cuarto factor, el de las constantes cinéticas, resulta ser muy importante por tener una dependencia exponencial con la temperatura.

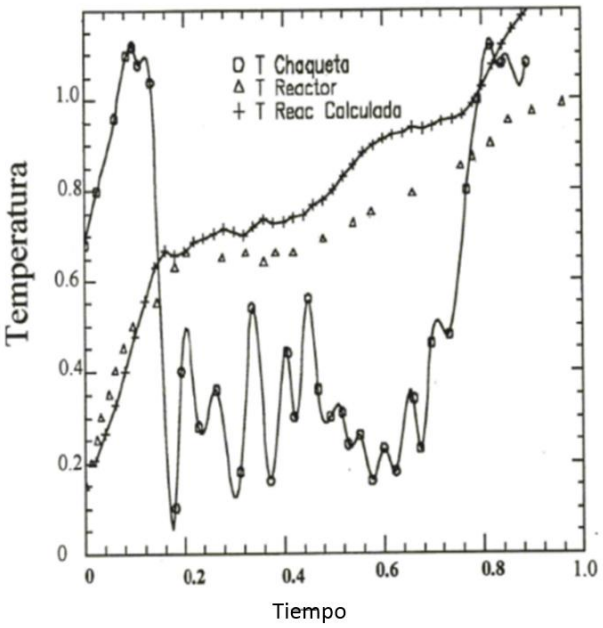


Figura 5. Curvas de temperatura de la chaqueta y del reactor del proceso SAN utilizado en el modelo de LORD.

De los resultados que se obtienen, en la figura 5 se observa que la temperatura de la chaqueta permanece gran tiempo por debajo de 0.4 en la escala de temperatura relativa y es en donde se produce la mayor diferencia entre la curva de la temperatura del reactor real y la calculada; ya que al inicio las curvas se podría decir, que se sobreponen. Lo que nos indica posiblemente un posible error atribuido a los calores de polimerización o a un valor de conversión del polímero menor a la predicha por el modelo, lo que en cualquiera de los dos casos, se produce una mayor generación de calor de reacción y por lo tanto se obtiene con el modelo una mayor temperatura del reactor.

Es importante señalar que las curvas de conversión predichas con el modelo de Lord son adecuadas, ya que en el tiempo de reacción señalado en el proceso de producción del SAN se alcanza una conversión cercana al 100%, lo que nos indica que cualitativamente las predicciones son razonables.

Los resultados obtenidos indican que el modelo utilizado y las modificaciones realizadas van en la dirección correcta y que el programa que simula la polimerización del SAN puede ser empleado para simular cambios en las condiciones de operación y es posible obtener un

polímero de composición constante y peso molecular deseado.

Variación de las condiciones de operación y alimentación

Una vez que se observó una concordancia entre lo predicho con el modelo y lo valores de planta se procedió a realizar simulaciones en donde se presentan cambios en las condiciones de operación y de alimentación.

En esta sección se analizan los cambios cualitativos y cuantitativos al variar las condiciones de alimentación u operación en las propiedades del producto como son: composición y conversión. Las figuras 6 a 8 muestran el efecto en las propiedades al variar la concentración inicial de iniciador, la composición de alimentación y la temperatura con respecto a las condiciones reales del proceso.

Con los modelos enriquecidos se procedió a realizar las simulaciones. Para realizar esto, ahora la temperatura real del reactor está como función forzante, en terminología de control (Luyben, 1999) y por tanto reemplaza a la ecuación 7; y la temperatura de la chaqueta no interviene.

Y para realizar la integración de las ecuaciones diferenciales de los modelos ahora se requiere conocer la temperatura del reactor real en cada paso de integración, la cual va a ser interpolada por el método de interpolación por splines cúbicos en el tiempo indicado.

Al variar la concentración de iniciador manteniendo el mismo perfil de temperatura y las demás condiciones de alimentación del proceso real; aparecen en la figura 6 el efecto de la variación de la concentración inicial de iniciador.

Como se puede apreciar, el comportamiento general de las reacciones indica que a medida que se incrementa la concentración del iniciador disminuye el tiempo de reacción, es decir se alcanza la conversión final más rápidamente, que es lo que se presenta en la figura.

De la misma manera que en la escala de la temperatura aquí se reportan valores relativos de concentración de iniciador; que se obtuvieron dividiendo la concentración de iniciador entre la concentración del iniciador de la formulación con que se realizó para la validación del modelo.

Es conveniente señalar que el aumento en un factor de 7.5 en la concentración de iniciador no presenta un cambio significativo con el obtenido con un factor de 2.5, y que es poco significativo si se compara con la variación en la curva de conversión que se tiene al variar ligeramente la temperatura.

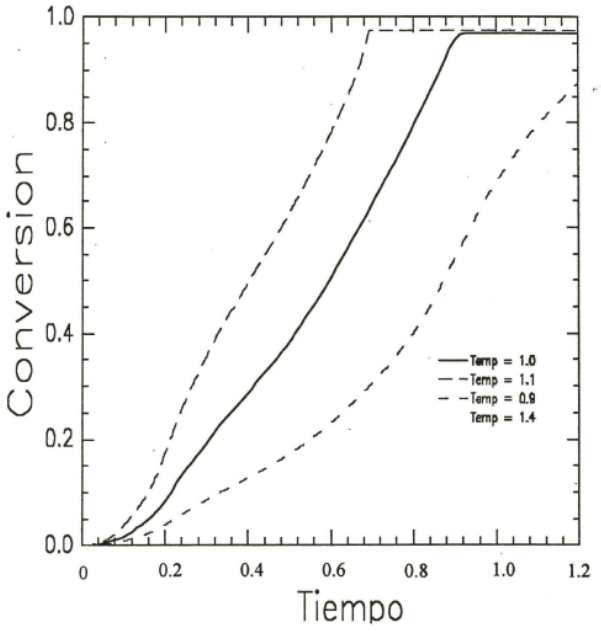


Figura 6. Curvas de conversión en el reactor SAN al variar la concentración del iniciador.

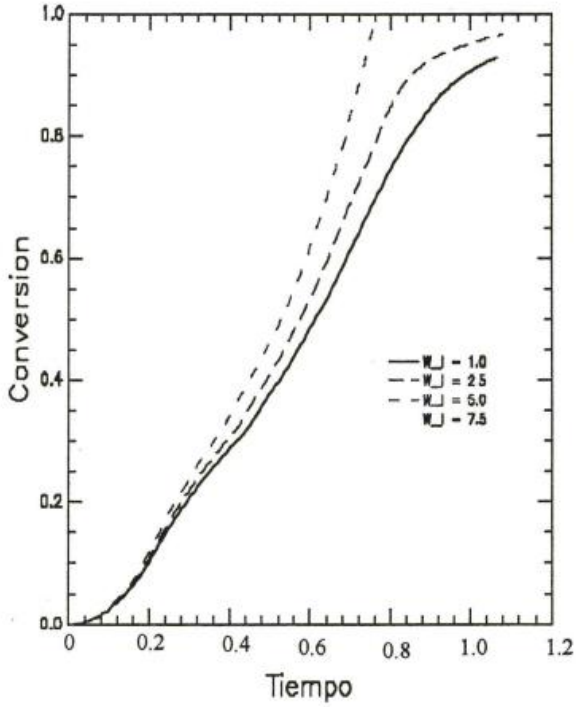


Figura 7. Efecto de la variación de la temperatura SAN sobre la conversión del SAN.

La figura 7 muestra el efecto del cambio en el programa de temperatura del reactor sobre la historia de la conversión.

A diferencia del cambio producido por variaciones en la concentración de iniciador, aquí se produce una marcada diferencia entre los efectos correspondientes para los diferentes valores de temperatura. El efecto cualitativo es claro, a mayor temperatura la reacción se acelera y se alcanza la conversión final en menor tiempo.

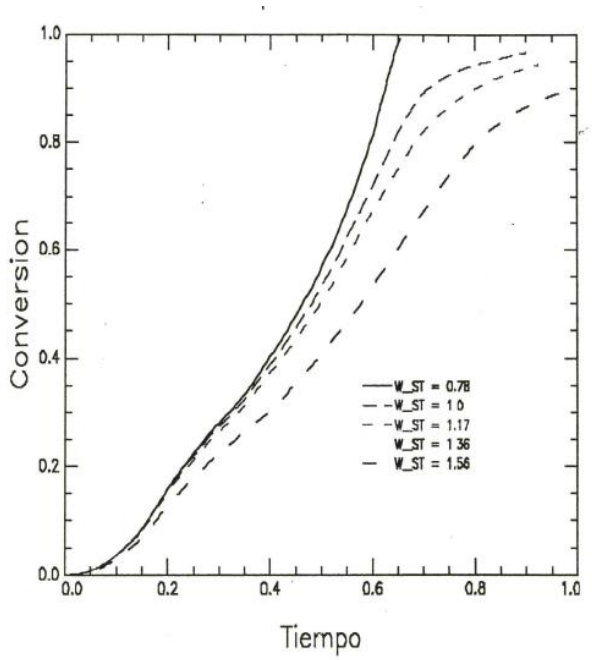


Figura 8. Curvas de conversión al variar la composición de alimentación en el reactor SAN.

La figura 8 muestra el efecto del cambio de alimentación de los monómeros sobre la historia de la conversión. La diferencia del cambio en la composición de alimentación produce una no tan marcada diferencia entre los diferentes valores de composiciones simulados. El efecto cualitativo es a mayor composición de acrilonitrilo la velocidad de polimerización es mayor, debido en este caso a una constante de velocidad de propagación de mayor magnitud a la del estireno, los mismos resultados se obtuvieron en el modelo de Lord para un reactor batch e isotérmico para este mismo sistema.

Conclusiones

Se implemento un programa de computadora con el modelo de Lord, que incluyen el efecto difusional de las cadenas poliméricas en los procesos de propagación y terminación de las reacciones de polimerización por radicales libres, para simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio del copolímero estireno - acrilonitrilo.

La aportación de este trabajo es la aplicación y la ampliación del modelo de Lord que fueron previamente probados obteniendo una gran reproducibilidad de los datos experimentales. La ampliación del modelo consistió en aplicarlo a un reactor de polimerización en suspensión en condiciones no isotérmicas (con un programa de temperatura) en presencia de iniciación química y el considerar la iniciación térmica que fue muy importante en la conversión y el resolver el balance de calor del reactor, que no aparece en el modelo original. La validación del modelo resultó ser correcta, al obtener una curva de temperatura muy semejante a la del proceso real. No sólo se obtuvieron tendencias adecuadas, sino que se reprodujeron satisfactoriamente los datos experimentales del proceso industrial.

El programa de simulación de copolimerización del SAN, no solo puede ser utilizado para obtener tendencias del proceso sino información confiable de la polimerización por radicales libres del reactor de polimerización en suspensión del SAN. Además, el programa es fácil de usar y puede ser utilizado por los operadores del reactor u otras personas sin importar si se tiene conocimientos del modelamiento del reactor, ya que cuenta con un menú que permite la selección de la operación a realizar y ayuda para la misma y también cuenta con una representación gráfica del proceso de las principales variables de interés del reactor al irse llevando a cabo la solución del modelo.

Referencias

Bishop RB. (1971). *Practical Polymerization* for *Polystyrene,* Cahners, Boston, Massachusetts,

Butcher J.C., Cash J.R. (1990). Towards Efficient Runge-Kutta, Methods for Stiff Systems, SIAM. *J. Numer. Anal*. 3, 1990, 753–761.

Butcher J.C., (2008). Numerical Methods for Ordinary Differential Equations, 2nd ed., Wiley, Chichester, West Sussex.

Chiu W.Y., Carratt G.M., Soong (1983). Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, *16* (3), 348–357.

Garcia-Rubio L., (1980). *Thesis*, Mc Master University, Hamilton Ontario, Canada.

Garcia-Rubio L. H., Lord M.G., MacGregor J.F., Hamielec A.E., (2013). Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile: Experimental Kinetics and Mathematical Modelling. *Polymer (Guildf).* 1985, *26* (13), 2001.

Gear C.W. Algorithm (1971). 407: DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations [D2]. *Commun. ACM*, *14* (3), 185–190.

Hairer E., G. Wanner, York (2010). Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems, 2nd ed., Springer, New.

Hui A.W., Hamielec A.E. (1972). Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. *J. Appl. Polym. Sci. 16* (3), 749–769.

Lord M.G. (1984). M. Eng. Thesis, Mc Master University, Hamilton, Ontario.

Luyben W.L. (1990). Process modelling, simulation, and control for chemical engineers.

Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G. (1986). Encyclopedia of Polymer Science and Enginerring, Wiley & Sons.

Mayo F.R. (1968). Free-Radical Autoxidations of Hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.*, *1* (7), 193–201.

Mayo F.R. (1968). The Dimerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc. 90* (5), 1289–1295.

Marten F.L., Hamielec A.E. (1982). High-Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene. I. *J. Appl. Polym. Sci. 27* (1), 489–505.

Munzer M.E. (1977). Trommsdorff, ‘‘Polymeriza tions in Suspension,’’ Chap. 5 in Polymerization Processes, C. E. Schildknect, ed. (with I. Skeist), Wiley-Interscience, New York.

Odian G. (1982). Principles of polimerization; Mc, Graw Hill.

Sharma D.K., Soane D.S., (1988). High-Conversion Diffusion-Controlled Copolymerization Kinetics. *Macromolecules*, *21* (3), 700–710.

Tulig T.J., Tirrell M. (1982). On the Onset of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules*, *15* (2), 459–463.

Tulig T. J., Tirrell, M., (1981). Toward a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules*, *14* (5), 1501–1511.

Vivaldo L.E., (1989). Simulación del proceso de polimerización de estireno vía suspensión, Tesis Facultad de Química UNAM.

Vivaldo-Lima E., Hamielec A.E., Wood P.E. (1993). Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. a Comparison of the Ccs and Mh Models.”. *Polym. React. Eng. 2* (1-2), 17–85.

Vivaldo-Lima E., Saldivar-Guerra E. (1993). Digital Simulation of Bulk and Suspension Polymerization of Styrene, Using Non-Linear Regression for Curve Fitting the Kinetic Parameters. *J. Reinf. Plast. Compos. 12* (7), 800–812.

Zapata-González I., Saldívar-Guerra E., Flores-Tlacuahuac A., Vivaldo-Lima E., Ortiz-Cisneros J. (2012). Efficient Numerical Integration of Stiff Differential Equations in Polymerisation Reaction Engineering: Computational Aspects and Applications. *Can. J. Chem. Eng.*, *90* (4), 804–823.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Obtención y caracterización de un biopolímero a partir del alga (*Sargassum sp*.) para elaborar empaques de un solo uso en combinación con celulosa y almidón

García Martínez Katia[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1], Salazar Cano Juan Ramón[2], Gómora Herrera Diana Rosa[3], Santana Cruz Alejandra[4]*

[1]Departamento de 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]Departamento de Biofísica, 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.
[3]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.
[4]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

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

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
25/octubre/2020

Palabras clave:
Sargazo,
alginato,
biopolímero

Keywords:
Sargassum,
alginate,
biopolymer

RESUMEN

La llegada de grandes cantidades del alga *Sargassum spp* a playas del Caribe mexicano, y la problemática de generación de residuos por el uso desmedido de polímeros sintéticos traen consigo serios problemas ambientales. En este sentido, este trabajo propone la obtención de un polímero compostable mediante síntesis química proveniente de esta alga, el cual funja como materia prima en la elaboración de empaques de un solo uso y, que, junto con celulosa y almidón se pueda fortalecer su resistencia mecánica. Se obtuvo alginato a partir del sargazo, para realizar mezclas de alginato, celulosa y almidón y obtener empaques, los cuales fueron sometidos a diferentes pruebas térmicas y mecánicas, y de compostabilidad. Se encontraron las características físicas y químicas del empaque, además se encontró que se degradó en menos tiempo que uno comercial.

ABSTRACT

The arrival of large quantities of the algae *Sargassum spp* on the beaches of the Mexican Caribbean, and the problems of waste generation due to the excessive use of synthetic polymers bring with them serious environmental problems. In this sense, this work proposes obtaining a compostable polymer through chemical synthesis from this algae, which functions as a raw material in the preparation of single-use packaging and, which, together with cellulose and starch, can strengthen its resistance mechanics. Alginate was obtained from *sargassum*, to make alginate, cellulose and starch mixtures and to obtain packagings, which were subjected to different thermal and mechanical tests, and to compostability. The physical and chemical characteristics of the packaging were found, and it was also found that it degraded in less time than a commercial one.

Introducción

En el verano del 2018, la aparición masiva del alga *Sargassum natans* sp. en varias playas del caribe mexicano provocó serios problemas ambientales y sociales. De junio a septiembre del 2018 para retirar el alga de las playas, el gobierno ha invertido más de 322.5 millones de pesos (Varillas, 2019). Además de la recolección del sargazo, se requiere tener una propuesta de valorización del sargazo.

Diversos trabajos durante el 2019, han dado una propuesta de aprovechamiento de sargazo tales como zapatos, bloques de construcción y libretas (Arce, 2019). En el presente se le da uso como biopolímero para elaborar empaques biodegradables. La introducción de biopolímeros se está convirtiendo en una alternativa viable para tratar de disminuir el problema de contaminación ambiental, ya que se ha logrado obtener polímeros naturales de diferentes fuentes como el almidón, la celulosa, las proteínas, las fibras y derivados que están siendo empleadas en la elaboración de plásticos biodegradables que habrán de sustituir los plásticos convencionales (Ojeda, 2013).

Los biopolímeros, o bioplásticos, tienen las mismas aplicaciones que el plástico que ya conocemos; pueden usarse como contenedores para guardar alimentos, material de embalaje y se pueden fabricar bolsas de plástico para uso desechable, teniendo la ventaja de que si este tipo de plástico se combina con basura orgánica y se envía a un sistema de composta, el biopolímero será degradado biológicamente por los microorganismos presentes y no se tiene el impacto ambiental dañino que tienen los plásticos convencionales (Ojeda, 2013).

La introducción de los bioplásticos se ha planteado como una solución para ayudar a reducir tanto las emisiones de dióxido de carbono como el calentamiento global. Mientras que la producción de plásticos comunes requiere una introducción neta de carbono en la ecósfera, el CO_2 liberado por los bioplásticos originalmente provienen de la biomasa, y por lo tanto es potencialmente de carbono neutral en su ciclo de vida (Ojeda, 2013).

El método para elaborar el biopolímero se basa en un contexto científico en el cual, se tienen antecedentes de los cuales se han obtenido polímeros de diferentes materias primas como lo son a partir de la cutícula de agave (Arteaga y Zabala, 2018), de celulosa (Gallur, 2010), de almidón de yuca (Meneses et al., 2007) y algunas especies de algas (Madera et al., 2011), sometiendo estas materias primas a diferentes tratamientos químicos.

Este trabajo propone elaborar un biopolímero usando como materia prima *Sargassum* sp. Con este nuevo material se está contribuyendo al aprovechamiento de esta materia prima, además se reduciría el impacto ambiental generado por la acumulación de empaques elaborados de polímeros sintéticos.

Metodología

La metodología utilizada en este trabajo se desglosa en dos vertientes; la primera es sobre la obtención de alginatos de sodio a partir del alga sargazo y de su caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), y la segunda aborda la elaboración de los empaques (platos) a partir de celulosa y almidón. El polímero obtenido a partir del alaga fue mezclado en diferentes proporciones de celulosa, almidón y agua, para obtener los empaques mediante un moldeado de la mezcla en forma de plato.

Ya que la muestra de plato muestre las condiciones buscadas, físicas y mecánicas, este fue llevado a una lombricomposta con el fin de cuantificar la cinética de degradación. A continuación, se explica cada vertiente.

Primera vertiente:

Obtención de alginatos de sodio a partir del alga sargazo

Se divide en 6 etapas, que se muestran a continuación.

1.- Etapa de obtención y pre-ambientación del alga
Los pasos son la obtención de la materia prima (*Sargassum* sp.) de playa del Carmen, lavar, secar, triturar y por último caracterizar la muestra utilizando FTIR.

2.- Etapa de ambientación del alga
En esta etapa se lleva a cabo la separación de la arena del sargazo, se trituró, se realizó un ablandamiento con formol y se agitó, se lavó con agua.

3.- Etapa de extracción ácida
La muestra se lleva a pH de 4 con HCl, 1M, se realizó un lavado con agua y se agitó, para finalizar se adicionó agua y se llevó a un calentamiento.

4.- Etapa de extracción del alginato
Adición de Na_2CO_3, 1M, hasta un pH de 10 y se agitó, posteriormente se somete un filtrado al vacío y se llevó a un secado únicamente de la fase sólida.

5.- Etapa de conversión de alginato de calcio a ácido algínico
Se realizó un lavado con HCl, se retiró la fase líquida, y la fase sólida se dejó secar. Posteriormente, a la muestra seca se le agregó etanol y se agitó a 200 rpm. Esto con el

fin de quitar el ion calcio de la estructura molecular, y que así el ácido algínico quede carente de carga para posteriormente adicionar el ion sodio.

6.- Etapa de conversión de ácido algínico a alginato de sodio

En la última etapa se retiró el etanol y se agregó Na_2CO_3, hasta alcanzar un pH 8 y se agitó, se realizan 3 lavados con etanol, de cada lavado se toma una muestra y se dejó secar. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante a espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

A continuación, se presenta la segunda vertiente:

Obtención de los ejemplares de moldes a partir de celulosa, almidón y agua.

- Obtención de la celulosa a partir del cortado y molienda de hojas de reúso
- Elaboración de mezclas de almidón a partir de diferentes proporciones
- Mezclado de la celulosa, la mezcla de almidón y los alginatos obtenidos anteriormente
- Moldeado y secado

Ya que se obtuvieron las muestras de los platos, estos se sometieron a diferentes pruebas físicas y mecánicas, y se probó su compostabilidad en una lombricomposta casera a temperatura de 26°C y un pH de 7, las cuales son condiciones óptimas para que los microorganismos se desarrollen, esto con el fin de cuantificar la cinética de degradación y poder compararla con la de un plato comercial.

Resultados y discusión

Espectros obtenidos del alginato de sodio obtenido.

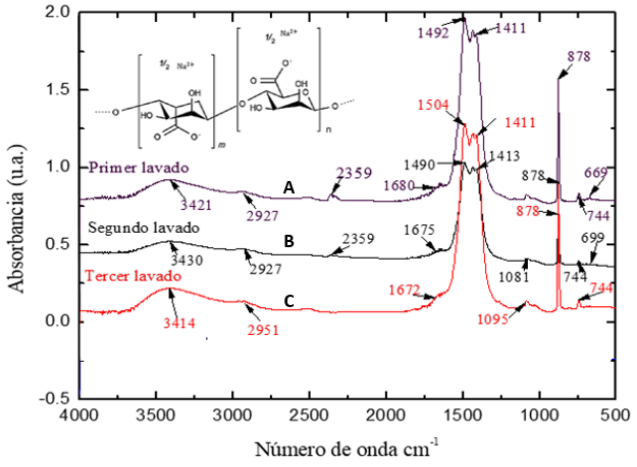


Figura 1. Espectros obtenidos por someter la muestra a espectrometria FTIR; **A.** Primer lavado, **B.** Segundo lavado, **C.** tercer lavado.

Después de someter la muestra a un espectrofotómetro NICOLET Protege 460, registrándose en el rango de 400–4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}, se llevó acabo el estudio del espectro. Se muestran los picos bien definidos e intensos que aparecen en las muestras a lo largo de los lavados, presentan bandas a ~3400 cm^{-1}, una banda a ~2900 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de C-H de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$, conjuntamente, una banda en 2359 cm^{-1} va desapareciendo conforme a los lavados, la cual puede deberse a materia orgánica presente en el material sin lavar, a 1490-1504 cm^{-1} y ~1411 cm^{-1} , se deben a $-COO_{asim}$ y $-COO_{sim}$, respectivamente, los cuales corresponden al complejo formado entre el alginato y el sodio (Alg-Na). Así, se deduce que los lavados de las muestras son importantes para elucidar las bandas características del alginato de sodio (Alg-Na). Se intensifica la banda de los carbonatos, la formación de este grupo se puede deber a reacción del grupo OH presente en el agua del alga con el CO_2 atmosférico.

Consecuentemente, los espectros para alginato de sodio producidos a partir del Sargazo fueron similares a los reportados por (Mohammed et al., 2018), quienes obtuvieron alginato de sodio y compararon sus resultados con una muestra comercial de este compuesto. Por lo tanto, esto confirma aún más la presencia de alginato de sodio en las muestras extraídas.

Elaboración de los empaques, y prueba de degradación

Los polímeros obtenidos fueron mezclados con diferentes proporciones de celulosa, almidón y agua, estas mezclas fueron colocadas en un molde en forma de plato, el resultado obtenido se muestra en la Figura 2.

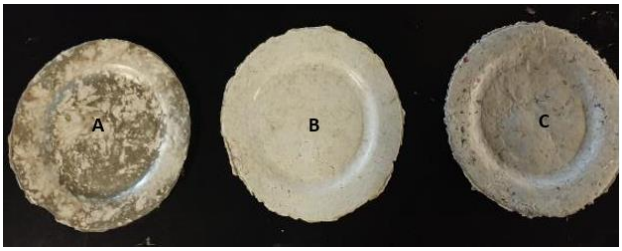


Figura 2. Platos obtnidos a partir del modelado de las mezclas antes descritas. **A.** Plato con mayor propocion de almidón, **B.** Plato con las mismas proporciones, **C.** Plato con mayor cantidad de celulosa.

Se aprecia que las características generales de los platos obtenidos son muy similares a los platos comerciales, al ser elaborado a partir de un molde de plato comercial, este cuenta con las mismas medidas, el color es blanquecino, y la dureza es proporcional al plato comercial.

El plato B, es el que contiene las características mas similares a los de un plato comercial, referente a su dureza, apariencia, flexibilidad, maleabilidad y tamaño. Por lo que este plato fue sometido a una composta casera de condiciones conocidas con el fin de observar los cambios ocurridos a través del tiempo, y poder cuantificar el tiempo total de degradacion. Este mismo procedimiento se realizó con un plato comercial de carton, con el fin de poder comparar cualitativamente la degradación con respecto al tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparacion de la cinetica de degradacion para el plato experimental y el plato obtenido experimentalmente.

Tiempo de evaluación	Plato obtenido	Plato comercial de cartón
Día cero		
Segunda semana		
Tercera semana		
Quinta semana		
Sexta semana	Ya no había ningún residuo	

Se observó que el plato de cartón convencional que venden en cualquier supermercado, tarda en degradarse más que el plato elaborado en el laboratorio, el plato comercial no presentó ningún cambio en la primer semana, a partir de la segunda semana se observan cambios en la estructura del plato.

Sin embargo, son mínimas, se observa un cambio de color sin existir aun alguna biodegradación del mismo, caso contrario de lo que ocurría con el plato elaborado en el laboratorio ya que desde la primer semana se observó la biodegradación en algunas áreas del plato.

Por otro lado el plato comercial dentro del rango de 32 a 38 días que es el tiempo de biodegradación total del plato obtenido experimentalmente, se observa que aún existe una estructura completa del mismo, aun al día 42 (sexta semana), sigue existiendo una gran área del mismo.

Por lo que, en esta comparación el plato obtenido experimentalmente presentó una mayor velocidad en su biodegradación.

Conclusiones

Se logró obtener, el polímero buscado (alginato de sodio), mediante la síntesis química del *Sargassum* sp., se obtuvo un material para uso de platos desechables con una dureza superior a la de un palto comercial; derivado de la cinética de biodegradación de los materiales evaluados se encontró que el material propuesto en la presente investigación, que contiene celulosa, almidón, agua y alginato obtuvo una mayor velocidad de degradación

El material desarrollado, plato, posee viabilidad comercial tomando en consideración los costos de producción debido a sus características técnicas y de biodegradación

Como recomendaciones se menciona el poder optimizar el proceso de síntesis con el fin de aumentar la eficiencia de la reacción y disminuir el consumo de reactivos, someter a espectrometría de masas, diferentes muestras a lo largo del proceso para identificar la etapa en la cual existe una pérdida de producto (alginato de sodio), estandarizar el proceso de elaboración de platos comerciales a partir de polímeros naturales, someter el material obtenido a más pruebas tanto mecánicas como de degradación y en el análisis de costos incluir aquellos que son variables, con el fin de determinar de manera precisa el costo de producción.

Agradecimientos

Katia García Martínez agradece a las doctoras; Cinthia Erika Sánchez Fuentes, Diana Rosa Gómora Herrera y Alejandra Santana Cruz por toda su ayuda moral y técnica en el laboratorio, además a los doctores; Juan Ramón Salazar Cano y Samuel Alejandro Martínez Montejo por las facilidades financieras y de espacio. Gracias a todos ellos.

Referencias

Arce L. (2019). Sargazo un mar de oportunidades. El Sol de México. Sitio Web: https://www.elsoldemexico.com.mx/doble-via/ecologia/sargazo-caribe-mexicano-reciclaje-zapatos-viviendas-cambio-climatico-3791920.html

Arce L. (2019). Sargazo un mar de oportunidades. El Sol de México. Recuperado el 5 de marzo del 2019, de https://www.elsoldemexico.com.mx/doble-via/ecologia/sargazo-caribe-mexicano-reciclaje-zapatos-viviendas-cambio-climatico-3791920.html

Arteaga L., Zavala S. (2018). Fabricación de plásticos biodegradables a base de pectina-alginato y polímeros de Agave para su utilización en la industria alimentaria, pp. 680-682. México. Recuperado el 10 de febrero del 2019, de http://www.fcb.uanl.mx/IDCyTA/files/volume3/4/10/112.pdf

Avedaño R., López A., Palou E., (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos, p.p 90-95. México. Recuperado el 25 de noviembre del 2018, de http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/acym/ALGINATOS_I.pdf

Casas M., Hernández H., Marín A., Águila R.N., Hernández, C.J., Sánchez, I. (2006). El alga marina Sargassum (Sargassaceae): una alternativa tropical para la alimentación de ganado caprino. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola,* 90-94.

Gallur M., (2010). Presente y futuro de los biopolímeros como material de envase, pp. 1-51. Barcelona. Recuperado el 10 de octubre del 2018, de https://docplayer.es/12440952-Presente-y-futuro-de-los-biopolimeros-como-material-de-envase.html

Hernández E., López G.Y.R., García P.A., (2005). Evaluación de derivados carboximetilados del alginato de sodio como superadsorbente. *Revista Cubana de Química*. Vol. XVII.3:239-240.

Madera-Santana T.J., Robledo D., Freile K. (2011). Physicochemical Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol–Agar Films from the Red Algae *Hydropuntia cornea*. *Mar Biotechnol* 13, 793–800.

Meneses J., Corrales C., Valencia M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Revista EIA. ISSN 2463-0950.

Ojeda E. (2013). Estudio teórico de polímeros biodegradables sustituyentes de polímeros sintéticos para un mejor ecosistema. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Valero F., Ortegón Y., Uscategui Y.,(2013). Biopolymers: progress and prospects, pp. 115-118. Colombia. Recuperado el 12 de octubre del 2018, de http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v80n181/v80n181a19.pdf

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto de los parámetros de electrohilado en la morfología de las fibras de PVDF y PS

Montes Malagón Luz Amanda[1*], Sánchez Cepeda Ángela Patricia[1], Gómez Pachón Edwin[1], Pineda Triana Yaneth[2]

[1]Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales. Av. Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, C.P. 150003. Colombia.
[2]Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales. Av. Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, C.P. 150003. Colombia.

*Autor para correspondencia: amandajemes2094@gmail.com

Recibido:
21/marzo/2020

Aceptado:
14/octubre/2020

Palabras clave:
Morfología,
electrohilado,
PVDF

Keywords:
Morphology,
electrospun,
PVDF

RESUMEN

La morfología de las fibras electrohiladas permiten dilucidar características a nivel macro en filtros para tratamiento de aguas. En este estudio se utilizó un equipo de electrohilado de aguja y un colector plano, se variaron los parámetros: concentración, distancia aguja-colector y voltaje, para las soluciones poliméricas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poliestireno-magnetita PS@Fe_3O_4. Posteriormente se determinó la morfología de las fibras y la porosidad a partir de micrografías obtenidas por MEB. En los resultados de PVDF se evidencia que la concentración del polímero influye en la formación de fibras homogéneas y que al aplicar un voltaje de 20.0KV, mantener una distancia aguja-colector de 10.0cm y una velocidad de 0.60ml/h se obtiene una disminución en el diámetro de más de un 20.0% en relación con las fibras obtenidas a la mitad de este voltaje, incidiendo en la alta porosidad de la membrana y por ende en la efectividad del filtro.

ABSTRACT

The morphology of electrospun fibers makes it possible to elucidate characteristics at a macro level in filters for water treatment. In this study, a needle electrospinning equipment and a flat collector were used, the parameters were varied: concentration, needle-collector distance and voltage, for the polymeric solutions of polyvinylidene fluoride (PVDF) and polystyrene PS@Fe_3O_4. Subsequently, morphology and porosity were determined from micrographs obtained by SEM. The PVDF results show that the polymer concentration influences the formation of homogeneous fibers and that when applying a voltage of 20kv, maintaining a needle-collector distance of 10cm and a speed of 0.6ml/h, results in a decrease in diameter of more than 20% in relation to the fibers obtained at half this voltage, directly affecting the high porosity of the membrane.

Introducción

Las membranas de fluoruro de vinilideno (PVDF) son ampliamente usadas en sistemas de filtración, se caracterizan por la estabilidad mecánica que puede proveer a cualquier compuesto fabricado por la técnica de electrospinning, además, presenta características de hidrofobicidad, alta resistencia química y térmica y es auto extinguible (Tijing et al., 2015). El PS es un polímero versátil, extremadamente liviano, que tiene una apariencia parecida al algodón, también, presenta propiedades de flotabilidad e hidrofobicidad, además, logra combinarse de manera efectiva con la magnetita, la cual juega un rol importante en aplicaciones de filtros (Aliabadi, 2016). Al obtener membranas electrohiladas de las soluciones poliméricas de PVDF y PS se obtienen filtros que pueden captar aceite e incluso metales pesados (Tijing et al., 2015).

La técnica electrohilado o electrospinning se ha convertido en una de las técnicas más efectivas en la construcción de fibras a escala nanométrica y micrométrica, que se basa en un principio físico básico pero importante como lo es el campo electrostático generado por una diferencia de potencial entre dos electrodos, una aguja metálica por donde se eyecta el polímero diluido y un colector metálico ubicado de frente a cierta distancia, que arrastra la solución polimérica entre los electrodos, al romper la tensión superficial de esta (Sánchez et al., 2016).

Los parámetros más influyentes en la construcción de membranas electrohiladas son: la concentración del polímero, el voltaje electrostático aplicado, el cual es del orden de los kilovoltios, la distancia aguja-colector y la velocidad de eyección del polímero por la aguja. Existen otros parámetros importantes como lo son: viscosidad, conductividad, tensión superficial, temperatura y humedad.

Actualmente, existen diversos estudios para evaluar el efecto de los parámetros en la obtención de nano y microfibras de muchos polímeros. Los efectos se reflejan en la porosidad de la membrana, la cual, esta directamente relacionada con la capacidad de adsorción del filtro, ya que, a medida que el diámetro de la fibra disminuye el volumen de los espacios libres aumenta, obteniendo una alta porosidad, beneficiando a la adsorción de partículas suspendidas en un medio acuoso, además, el hecho de que la fibra sea delgada disminuye la resistencia al paso del fluido(Gaviria et al., 2020).

Las particularidades del presente estudio se basan en la influencia de los parámetros más importantes de electrohilado para los polímeros PVDF y PS reforzado con magnetita, que se puede emplear con potenciales aplicaciones como filtros de agua (Tijing et al., 2015). En esta investigación se evidencia la influencia del cambio de parámetros de concentración (c), voltaje (v), distancia aguja-colector (d) y velocidad en la morfología de membranas electrohiladas de PVDF y PS reforzado con magnetita (PS@Fe_3O_4).

Metodología

Materiales

EL poliflururo de polivinilideno (PVDF) de marca Alfa Aesar se disolvió en dimetilformamida (DMF 98.9%) de la marca Emsure® y acetona de marca PanReac AppliChem. El poliestireno (PS) de uso general-inyección de marca Dexton se diluyó tetrahidrofurano (THF 98.9%) de marca Emsure® y (DMF 98.9%). La magnetita Fe_3O_4 usada fue de Sigma (50.0-10.0nm).

Obtención de solución polimérica PVDF y PS@Fe_3O_4

La solución PVDF al 15% y al 17% (w/v) se obtuvo en DMF/acetona (7/3). La solución polimérica PS@Fe_3O_4 se alcanzó disolviendo el PS en DMF/THF (3/1). Las dos soluciones se disolvieron por 12h en la plancha de agitación magnética a 50.0°C y temperatura ambiente respectivamente. A la solución PS se añadió las nanopartículas NPs de magnetita Fe_3O_4 con concentraciones de 7% (w/w). Se sometió por 30 minutos a irradiación ultrasonica en el sonificador (Inteligent Ultrasonic Processor) a temperatura máxima de 30°C y frecuencia de 120.0watts para evitar a precipitación de la magnetita en la solución PS.

Fabricación de las membranas PVDF y PS@Fe_3O_4 por electrohilado.

En este estudio se utilizó un equipo de electrohilado de aguja y un colector plano recubierto con papel de aluminio, mostrado en la figura 1. Las soluciones de PVDF y PS@Fe_3O_4 fueron introducidas en jeringas de 10 mL (BD). Para el proceso de elaboración de las fibras, recubierto con papel de aluminio.



Figura 1. Colector plano recubierto con papel de aluminio y membrana de PS@Fe_3O_4 electrohilada.

Para la obtención de las membranas electrohiladas de PVDF y PS con diferentes parámetros se tuvo en cuenta el siguiente diseño experimental (Tablas 1 y 2 respectivamente).

Tabla 1. Parámetros de eletrospinning para PVDF.

Muestra	Polímero y concentración	Voltaje (kv)	Distancia aguja-colector (cm)	Velocidad ml/h
M1	PVDF 15%	20	10	0.6
M2	PVDF 17%	20	10	0.6
M3	PVDF 15%	10	10	0.6
M4	PVDF 17%	20kv	15	0.6

Tabla 2. Parámetros de eletrospinning PS.

Muestra	Polímero y concentración	Concentración de la magnetita	Voltaje (kv)	Distancia aguja-colector (cm)	Velocidad ml/h
M5	PS 18%	7%	20	10	0.3
M6	PS 18%	7%	20	18	0.3

Caracterización morfológica

Las imágenes de las membranas electrohiladas fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Zeiss. Todas las imágenes capturadas se realizaron a 10 aumentos (kx) con el fin de identificar morfología superficial, defectos como beads o perlas, las fibras lisas y rugosas. El diámetro de la fibra y la porosidad se realizó a través del software ImageJ.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica

Las imágenes MEB de las membranas electrohiladas de PVDF correspondientes a las muestras M1 y M2 se presentan en la figura 2.

En la figura 2 se aprecia que el aumento de concentración del polímero de 15% a 17% influye en el diámetro de la fibra, al 15% el diámetro en promedio es de 326nm, mientras que al 17% este se incrementa casi en un 50% (615nm), manteniendo todos los demás parámetros constantes de acuerdo a la tabla 1, además en este último se acumula material presentado menor grado de homogeneidad. Según (Ramakrishna, 2005) entre mayor concentración la viscosidad aumenta.

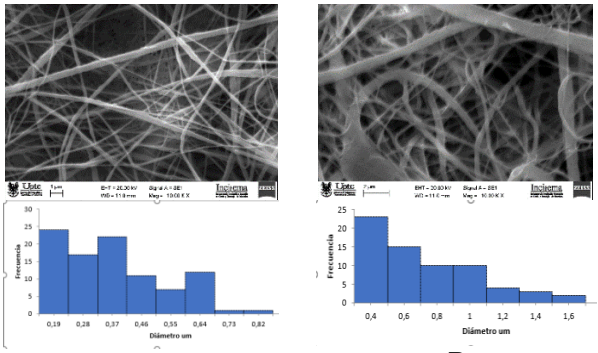


Figura 2. Micrografías MEB a 10kx de PVDF **A.** Concentración de 15% (M1). **B**. Concentración de 17% (M2).

En la figura 3. Se muestran las micrografías cuando se mantienen los parámetros de concentración, distancia aguja-colector y velocidad de salida del polímero (tabla 1), variando únicamente el voltaje de 20kv a 10kv.

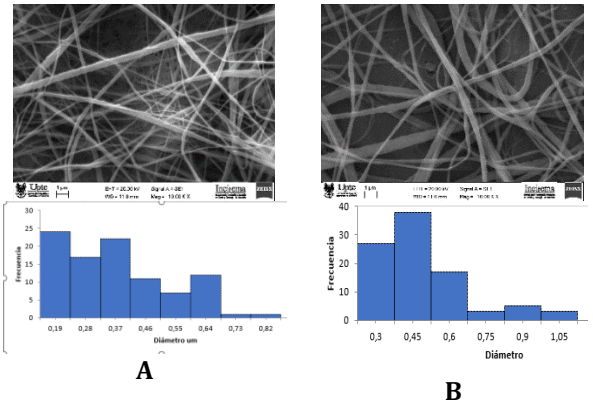


Figura 3. Micrografías MEB a 10kx de PVDF (15%) **A.** Voltaje 20kv(M1). **B**. Voltaje 10kv (M3).

En la figura 3 se evidencia la matriz polimérica al fondo de la micrografía sin electrohilar, debido a que el voltaje de 10kv no logra romper la tensión superficial y son pocas fibras las que se forman en comparación con el voltaje de 20.0KV.

En la figura 4 los parámetros de concentración (17%), voltaje y velocidad de eyección del polímero se mantienen constantes, en esta ocasión el único parámetro que varía es la distancia aguja-colector.

En la figura 4 se evidencia que con la concentración del 17%, se presentan fibras rugosas y beads, ahora con una distancia de 15cm, 3 cm más lejos que A, no hay formación de muchas fibras, se evidencia en la micrografía que la solución queda en el fondo sin hilar, esto se presenta por la viscosidad de la solución ya que la concentración es del 17%.

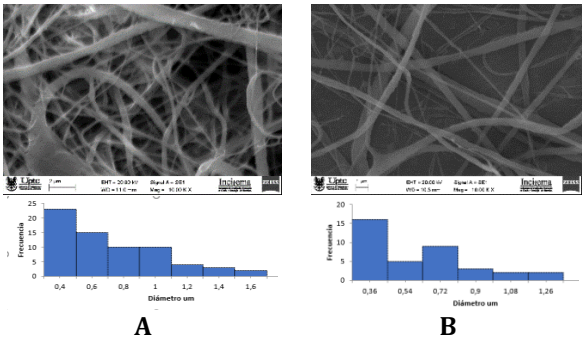


Figura 4. Micrografías MEB a 10kx de PVDF (17%) **A.** Distancia aguja-colector 10cm (M2). **B**. Distancia aguja-colector 15cm (M4).

Por último, se presenta en la figura 5 la influencia que tiene el parámetro distancia aguja-colector en la fabricación de membranas PS con los parámetros consignados en la tabla 2. En las muestras M5 y M6 se aprecia la incorporación de la magnetita a la fibra. Las fibras formadas a 18 cm (B) presentan mayor homogeneidad, las dos muestras tienen diámetro de fibra similares y el porcentaje de área de poro es en ambos casos de aproximadamente. En la tabla 3 están los valores de los diámetros de poros de las todas las muestras.

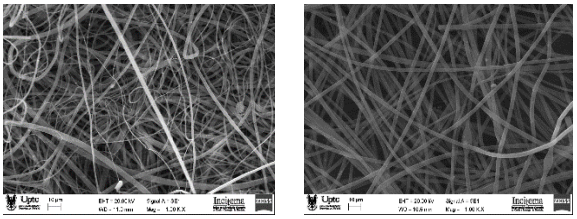


Figura 5. Micrografías MEB a 1KX de PS (18%) **A.** Distancia aguja-colector 10.0cm (M5). **B**. Distancia aguja-colector 18.0 cm (M6).

Tabla 3. Resultados de Porosidad y diámetro de fibra por muestra.

Muestra	Polímero o compuesto			Parámetros de electrohilado			SEM		
	PVDF	PS	Fe_3O_4	kv	Distancia (cm)	velocidad ml/h	Aumentos	Porosidad % área	Diámetro de fibra (nm)
M1	15%			20	10	0. 6	10kx	59.1	326
M2	17%			20	10	0.6	10kx	23.5	615
M3	15%			10	10	0.6	10kx	32.1	424
M4	17%			20	15	0.6	10kx	92.3	515
M5		18%	7%	20	10	0.3	1kx	9.8	2007
M6		18%	7%	20	18	0.3	1kx	10.3	3209

Conclusiones

Los efectos en la morfología y la estructura de las fibras electrohiladas pueden llegar a ser manipulados ajustando la concentración del polímero y los parámetros de voltaje y distancia colector, esto es evidente a la luz de la caracterización a través de SEM.

El efecto de un voltaje alto aplicado para el PVDF, comparando las micrografías de la figura 3, genera un aumento en la densidad de nanofibras por unidad de área, esto se atribuye a que el voltaje es suficiente para romper la tensión superficial de la solución polimérica.

Los diámetros de las fibras de PVDF fueron significativamente inferiores a los diámetros del PS, mientras que para las fibras PVDF oscilaron en el orden de los cientos de nanometros, en las muestras PS se tuvieron diámetros del orden de los micrometros, esto podría estar relacionado con la velocidad de flujo ya que para el PVDF se empleó una velocidad de 0.60ml/h, la cual es el doble que la velocidad empleada para el PS.

Las membranas obtenidas fueron altamente porosas, especialmente las de PVDF, esto se debe a que los diámetros de las fibras fueron en promedio delgados aumentando el volumen de espacios vacíos. Para el PS se evidencia a través de las micrografías que se depositaron capas de fibras hiladas sobre aquellos espacios vacíos que se encontraban al fondo del compuesto.

Agradecimientos

Agradecimiento al grupo de investigación DANUM de la UPTC y al Instituto de Materiales, Incitema de la UPTC.

Referencias

Aliabadi M. (2016). Removal of Pb(II) and Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan/Cobalt Ferrite Nanofibrous Adsorbent. *Fibers and polymers*.

Gaviria A., Lotero L., Jaramillo-Quiceno N., Restrepo-Osorio A. (2020). Influencia de los parámetros de electrohilado en la morfología y tamaño de fibras de fibroína de seda. *Materia*.

Ramakrishna S. (2005). Basics Relevant to Electrospinning. En S. Ramakrishna, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers* (pág. 69). USA: World Scientific.

Sánchez Cepedaa Á., Vera-Graziano R., Muñoz-Prietoc E., Gómez-Pachón E., Bernad-Bernad M., Maciel-Cerda A. (2016). Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia en Desarrollo*, 133-151.

Tijing L., Jiang Z., Amarjargal A., Park C. H., An K.-J., Kyong Shon H., Sang Kim C. (2015). Removal of oil from water using magnetic bicomponent composite nanofibers fabricated by electrospinning. *Composites*.

Química Inorgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis y caracterización del dodecatungstosilicato de caprolactamo con fórmula $(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$

Stepnova Anna Fedorovna[1], Kaziev Zaxárovich Garry[1], Holguín Quiñones Saúl[2], Morales Sánchez Leticia Andrea[3], Barrera Pérez Fabiola Montserrat[2], Ramírez Cossio Lorena[2]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa
[2]Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco), Av. San pablo 180, 02200, CDMX
[3]Instituto Politécnico Nacional, México

*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:
27/enero/2020

Aceptado:
15/octubre/2020

Palabras clave:
heteropolicompuestos,
tungsteno,
caprolactamo

Keywords:
heteropoly compounds,
tungsten,
caprolactamo

RESUMEN

Fue sintetizado el compuesto 12-tungstosilicato de caprolactamo $(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}].6H_2O$, por reacción de soluciones acuosas de caprolactamo y ácido 12- tungstosilícico en relación molar 3:1. El precipitado cristalino fue filtrado, lavado y recristalizado. El hetopolicompuesto fue analizado por espectrometría de masas laser y el nitrógeno por el método de Kjeldahl; difracción de rayos X, RMN ^{1}H, ^{13}C y ^{29}Si ; espectroscopía IR y ATG y DTA

ABSTRACT

The compound caprolactam 12-tungstosilicate $(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}].6H_2O$ was synthesized, by reaction of aqueous solutions of caprolactam and 12-tungstosilicic acid in 3:1 molar ratio. The crystalline precipitate, was filtered, washed, and recrystallized. The heteropoly compound was analyzed by laser mass spectrometry, and nitrogen by the method of Kjeldahl; X-ray diffraction; RMN ^{1}H, ^{13}C and ^{29}Si; IR spectroscopy, ATG and DTA

Introducción

Los heterepolicompuestos han sido objeto de diversos estudios en los campos de la química, física, bioquímica etc. Este tipo de compuestos constituyen un tipo peculiar de compuestos de coordinación de poliligandos (Kaziev et al., 2003; Hargmann et al., 1999; Agawa et al., 1998; Rull et al.,1998).

La simulación, síntesis y estudios estructurales de nuevos materiales híbridos son campos fértiles para el estudio de heteropolicompuestos, por su alta resistencia mecánica.

Hoy en día se ha prestado atención a estructuras de nanopolímeros con arquitectura macromolecular compleja formados por iso y heteropolicompuestos de vanadio, molibdeno y tungsteno con cationes inorgánicos y orgánicos en la esfera externa.

El carácter discreto, la alta simetría de los heteropolianiones, la gran área superficial y la densidad de carga negativa relativamente baja, su organización a nivel nano así como su polifuncionalidad son factores que determinan las propiedades peculiares de los heteropolicomouestos y el interés por la preparación de nuevos compuestos con propiedades preestablecidas. Cabe mencionar que los heteropolicompuestos son ácidos fuertes y sus propiedades reductoras son comparables con los reactivos iniciales.

Algunos de los autores del presente trabajo han sintetizado heteropolicompuestos hibiridos con polianiones tipo Keggin tales como tungstofosfato de anilinio (Kaziev et al., 2005), dodecamolibdofodfato de hexacaprolactamo (Kaziev et al., 2016), dodecamolibdosilicato de tetracaprolactamo (Stepnova 2018), dodecatungstoborato del ácido piridin-3-carboxilico (Kaziev et al., 2016), y dodecatungstosilicato de sodio y caprolactamo (Stepnova et al., 2017) dodecatungstosilicato de 1,2- fenilendiamina protonada (Stepnova et al., 2018), dodecatungstofosfato del ácido piridin-3-carboxilico protonado Kaziev et al., 2014], dodecatungstosilicato del Di(1, 3, 7 – trimetilpurina – 2 ,6 – diona) (Kirichenko O.A. 2012), dodecatungstofosfato de 3, 7 – trimetlpurina, 2, 6 – diona (Kutanova O. A. 2009), dodecatungstofosfato de metalfenilendiamina y amonio (Holguin Q. S. et al 2007), dodecatungstofosfato de dihidrocuercentina aminometilada (Kaziev et al 2008).

El presente trabajo está dedicado a la síntesis y caracterización del dodecatungstosilicato de caprolactamo con fórmula $(C_6H_{11}NO)_3\ H_4\ [SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$.

Metodología

Considerando el carácter tetraprótico del ácido $H_4\ [SiW_{12}O_{40}]$ y la posibilidad de intercambio los cuatro protones por cuatro moléculas de caprolactamo, se tomaron soluciones acuosas de caprolactamo y ácido dodecatungstosilicato en relación molar 3:1 y 4:1. Cada solución resultante se dejó evaporar a 40°C, formándose un precipitado cristalino incoloro, separado por filtración y lavado, disuelto enseguida en medio acuoso a 50°C y recristalizado por evaporación a esta temperatura para ambas síntesis. Por el aspecto externo, los cristales son semejantes. Los difractogramas de rayos X (Figura 2) muestran que se trata de la misma sustancia, concluyendo posteriormente que la relación molar caprolactamo: $H_4\ [SiW_{12}O_{40}]$ es 3:1.

El análisis elemental se efectuó en un espectrómetro de masas laser EMAL-2. El contenido de hidrógeno se calculó por diferencia, encontrándose que la relación molar de caprolactamo: HPC= 3:1.

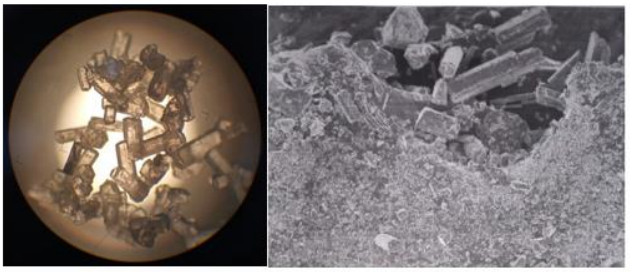
El análisis químico elemental muestra que los datos obtenidos coinciden con la fórmula propuesta; para el del heteropolicompuesto híbrido es

$C_6H_{11}NO)_3\ H_4\ [SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$. Tabla 1, Figura 1.

Los resultados del análisis se citan a continuación:

Tabla 1. Composición química del compuesto sintetizado

$(C_6H_{11}NO)_3\ H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	C	N	O	Si	W	H
Teórico %	6.51	1.26	23.61	0.85	66.27	1.49
Experimental %	6.49	1.35	23.03	0.84	66.83	1.50



a) *b)*

Figura 1.- a) Fotografía al microscopio óptico y **b)** al microscopio electrónico de barrido

Los espectros de rayos X se registraron en un difractómetro SIEMENS D-500 con radiación de cátodo de Cu.

Comparando los espectros de rayos X de los cristales obtenidos por relación molar 3:1y 4:1 entre los reactivos, se observa que en ambos casos las posiciones e intensidades de los picos son iguales, lo que permite inferir que ambos son isoestructurales y que se trata del mismo compuesto.

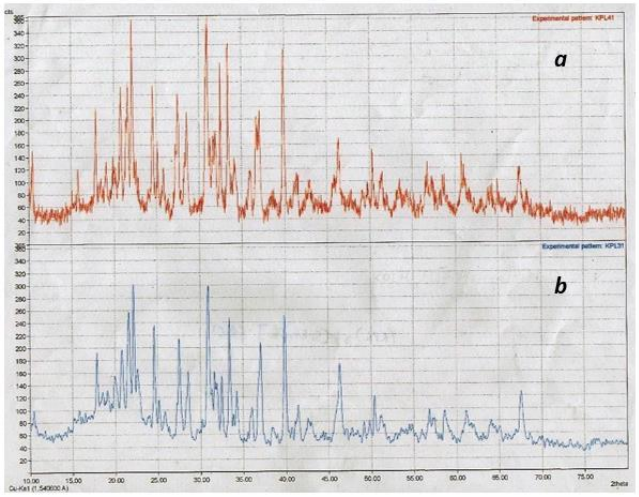


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de los cristales obtenidos donde la relación molar de los reactivos del caprolactamo: H_4 [$SiW_{12}O_{40}$] es a) 3:1 y b) 4:1

Los espectros NMR ^{1}H, ^{13}C y ^{29}Si fueron registrados en dimetilsulfóxido deuterado D-DMSO en un espectrómeto JEOL J NM-EX C400.

Los espectros NMR ^{1}H y^{13}C presentan las señales esperadas del fragmento orgánico (Tabla 2).

Tabla 2. Desplazamientos químicos NMR del compuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ H_4 [$SiW_{12}O_{40}$] · $6H_2O$

Grupo	δ_C, ppm	δ_H, ppm
C^1O	178.18	-
C^2H	36.37	2.46
C^3H	30.38	1.60
C^4H	23.28	2.31
C^5H	29.30	1.46
C^6H	42.13	3.05
N^1H		7.71
N^1H^2		10.28
O- H · · · O		11.50

El espectro NMR ^{29}Si confirma que el átomo de ^{29}Si del heteropolianión con estructura Keggin se presenta siempre como un singulete δ = 85 ppm independientemente del carácter y tipo del catión de la esfera externa. La presencia de una línea sugiere la existencia de sólo una forma de heteropolianión en la solución. (Kazanskii L. P. 1987)

En el heteropolianión $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ cada átomo de oxígeno del tetraedro central esta enlazado en la esfera de coordinación (Figura 3), El blindaje del átomo de ^{29}Si da como resultado un desplazamiento de las líneas NMR^{29}Si a valores mayores TSM y es de 74.6 ppm, mientras que para el ion SiO_4^{4-} en solución $\delta = 73.6$ ppm, es decir, una diferencia entre los desplazamientos químicos de 1.0.

Comportamiento similar se observa en espectros RMN ^{31}P para heteropolianiones isoestructurales tipo Keggin de molibdeno y tungsteno (Kazanskii 1987).

La estructura general del catión orgánico, al interactuar con el heteropoliácido, se conserva. Sin embargo, el espectro NMR^{1}H del heteropolicompuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ $H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$ tiene sus propias características. Por lo tanto, junto con la señal N- H a 7.71 ppm del caprolactamo libre, hay una señal ampliada con un desplazamiento δ = 11.50 ppm presumiblemente se deba a la protonación del átomo de oxígeno del caprolactamo originándose un puente de hidrógeno.

El espectro NMR^{13}C también muestra un desplazamiento de campo bajo de la señal del átomo de carbono ^{13}C en ~ 3 ppm en comparación con la del caprolactamo inicial. Probablemente se deba a la formación de un enlace o puente de hidrógeno entre dos restos de caprolactamo.

Los espectros infrarrojos de los cristales se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer versión 10.43 confirmándose que para ambas síntesis la posición de las bandas es la misma.

Se procesó el espectro IR del heteropolicompuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ H_4 [$SiW_{12}O_{40}$] · $6H_2O$ utilizando el software OMNIC comparando con el espectro IR del caprolactamo puro. Para moléculas complejas como son los heteropolicompuestos, el análisis de las vibraciones normales resulta casi imposible, por lo que las bandas fueron asignadas bajo el supuesto de vibraciones grupales, siguiendo los métodos desarrollados para análisis de espectros vibracionales de compuestos complejos (Nakamoto K. 1963).

La estructura Keggin (Keggin J.F. 1987) del heteropolianión $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ contiene 12 enlaces terminales W= O_t, 12 enlaces seudolineales W – O – W y 12 enlaces angulares W – O – W, así como 4 enlaces O – Si donde el átomo central silicio se coordina tetraédricamente con cuatro átomos de oxígeno, cada uno de los cuales se enlazan con tres átomos de tungsteno de la triada W_3O_{13} (Figura 3).

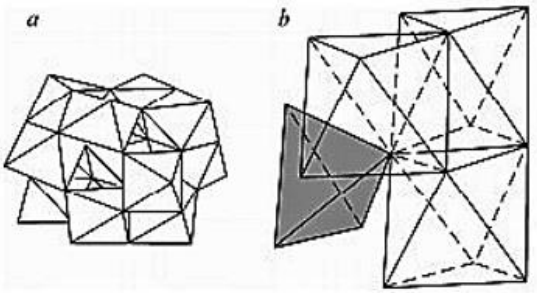


Figura 3. Estructura del heteropolianión tipo Keggin: a) vista general, b) estructura del fragmento W_3O_{13} y tetraedro central SiO_2.

De acuerdo con la figura 4, puede apreciarse que los espectros infrarrojos de los cristales obtenidos, donde la relación molar de los reactivos caprolactamo: H_4 [$SiW_{12}O_{40}$] es 3:1 y 4:1, son iguales.

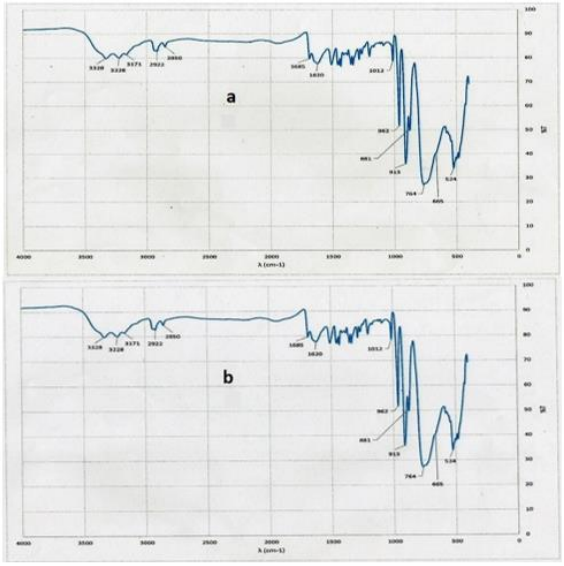


Figura 4. Espectros Infrarrojos de los cristales del 12-tungstosilicato de caprolactamo, donde la relación molar de los reactivos caprolactamo: H_4 [$SiW_{12}O_{40}$] es a) 3:1 y b) 4:1

Tabla 4. Datos de espectroscopía IR del compuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ $H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$

Asignación	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Asignación	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}
$_{Cis}$ – W = O_t	1012 962	O – H	3328 1685
W – O – W ($\tilde{\nu}_{as}$ angular)	913	N – H	3288 3171
W – O – W ($\tilde{\nu}_{as}$ pseudo-lineal)	962	(CH2)n	2922 2850
W – O – W ($\tilde{\nu}_{s}$ angular)	764	C = O	1617
W – O – W ($\tilde{\nu}_{s}$ pseudo-lineal)	881	C – NH – C	1198
		Polianión	525

Las bandas a los 1080 y 593 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tetraedro SiO_4

El análisis térmico se efectuó en un analizador térmico SHIMADZU DTG-60 a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

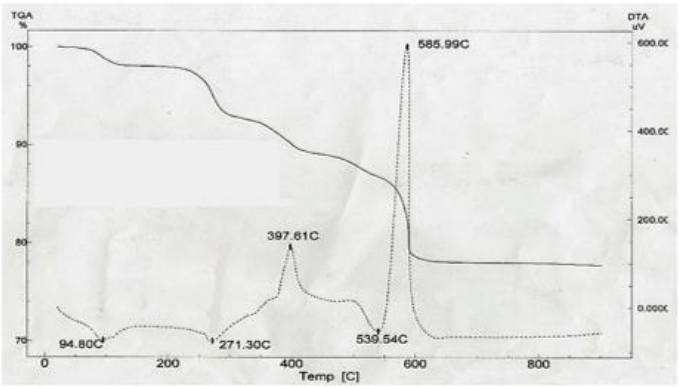


Figura 5. Curvas de pérdida de masa TGA y diferencial de pérdida de masa DTG del compuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ $H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$

La escasa pérdida de masa observada a los 95°C sugiere que sólo 2 moléculas de agua de cristalización se eliminan. A 271.30°C e justifica por la pérdida de masa, consecuencia de la ebullición del caprolactamo

(270.8°C) y eliminación de cuatro moléculas de agua de cristalización. El efecto exotérmico a 397.6°C se justifica por la autoignición del caprolactamo (395°C) mientras que en el intervalo 539°C - 590°C se eliminan dos moléculas de agua, fenómeno acompañado del efecto exotérmico consecuencia de la recristalización de la muestra amorfizada.

$$(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{95°C} (C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$$

$$\xrightarrow[-4H_2O]{271°C} (C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}] \xrightarrow[\text{del caprolactamo}]{395°C\ \text{Autoignición}} H_4[SiW_{12}O_{40}] \xrightarrow[-2H_2O]{585°C-640°C\ \text{recrist.}} SiO_2\cdot 12WO_3$$

Conclusiones

Fue sintetizado el compuesto 12-tungstosilicato de caprolactamo $(C_6H_{11}NO)_3H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$ observándose que solo 3 de los cuatro protones del ácido 12-tungstosilicato son intercambiables.

El espectro RMN^{29}Si confirma que el átomo de ^{29}Si del heteropolianión se presenta siempre como un singulete δ= 85 ppm, independientemente del carácter y tipo de

catión de la esfera externa. La presencia de una sola línea sugiere la existencia de sólo una forma de heteropolianión en la solución.

La curva de descomposición térmica ATG y DTA del compuesto $(C_6H_{11}NO)_3$ $H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$ muestra pérdida de masa por etapas, apreciándose dos efectos, el endotérmico a 271.8°C coincide con la ebullición del caprolactamo, mientras el efecto exotérmico a 397.6°C se adjudica a la autoignición del mismo. El pico a 586°C, acompañado de pérdida de masa responde a la recristalización de la muestra amorfizada.

Referencias

Awaga K., Coronado E., Drillon M., (2000). Hybrid Organic/Inorganic Magnets. *MRS Bull,* 25, 52.

Baker L.C.W., Glick D.G., (1998). Present general status of understanding of heteropoly electrlytes and a tracing of some mayor highlights in the history of their elucidation. *Chem. Rev., 98,* p. 327.

Hargmann J.P., Hargmann D., Zubieta J., (1999). Bull. Organic–Inorganic Hybrid Materials: From "Simple Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. Angew. *Chem. Int. Edvol. 38*, p. 2638.

Holguín Q.S., Kaziev G.Z., De Ita A., Koroteev A.M., Zavodnik V.E., Kutanova O. A. (2007). Synthesis and Study of Acid Ammonium Metaphenyleneamine Dodecatungtenphosphate $(C_6H_4(NH_2)(NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}].8H_2O$. *Russian Journal of Coordination Chemistry, 33*, 9, 648-652.

Kaziev G.Z., Dutov A.A. Quiñones S.H. Koroteev A.M. Belskii V.K. Stash A.I. Kuznetzova N.V. (2005). X-ray diffraction Study of Acid Anilinium Dodecatungstenphosfate. *Russian Journal of Coordination Chemistry,* 31, 4, 253 – 259.

Kaziev G.Z., Holguín-Quiñones S., Koroteev A.M., Tripol'skaya T.A., Kutanova O.A., Borisenko E. A. (2008). "Synthesis and study of Aminomethylated Dihydroquercetin Dodecatungstophosphate". *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53, 4, 560-564.

Kaziev G.Z., Karamanov M.A., Dutov A.A., Quiñones S.H, Bel`ski V.K., and Stash A.T. (2003). An X- ray Structural Study of Indium Dodecatungstosilicate(IV), *Russian Journal of Inorganic Chemistry. 48*, 5, 693.

Kaziev G.Z., Kirichenko O.A., Stepnova A.F., Holguín Quiñones S., Morales Sánchez L. A., Nguyen Van Bang. (2016) "Síntesis y estudio del dodecatungstoborato ácido del ácido piridin-3-carbónico $(C_6NO_2H_6)_2$ $H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$". *Journal Sciences of Europe, 5,* (5), 100-105.

Kaziev G.Z., Kirichenko O.A., Stash A. I., Quiñones S.H., Soloveva E. A., Chen Y. S. (2014). Study of Acid Pyridine-3-carboxilic Acid Dodecatungstenphosphate of the Composition $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}].2H_2O$. *Journal of Structural Chemistry, 55*,4, 674-681.

Kaziev G.Z., Stepnova A.F., Dorovatovskii P.V., Quinones S.H., Zubavichus Ya V., Khrustalev V.N., Vasyanina L.K. (2016). Síntesis y estudio de (hexacaprolactam) trionium dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)_6$ $H_3[PMo_{12}O_{40}]$. *Journal of General Chemistry, 86*,7, 1641 – 1646.

Kazanskii L.P. (1987). Heteropolycomplexes. Molecular, protonic, and electronic structure. [In Russian].Doctoral Dissertation,

Keggin J.F. (1934). The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. *Proc. R. Soc. London, Ser. A., 144*, 75-100

Kirichenko O.A., Kaziev G.Z., Holguín Quiñones S., Ivanov S.A., Koroteev A.M., Solov'eva E.A., De Ita Torre A. (2012). Synthesis and Physicochemical Study of Di (1,3,,7-trimethylpurine-2,6-dione) 12-Tungstosilicate $(C_8N_4O_2H_{11})_2H_2SiW_{12}O_{40}$" *Russian Journal of General Chemistry, 82,* 2,175-179.

Kutanova O.A., Kaziev G.Z., Holguín Quiñones S., Lobanov N.N., and Morales Sánchez L.A. (2009). Synthesis and study of 1, 3, 7-trimetihylpurine-2, 6-dione hydrogen dodecatungstenphosphate of composition $(C_8N_4O_2H_{11})_2HPW_{12}O_{40}$. *Russian Journal of General Chemistry. 70*, 6, 1063-1066.

Nakamoto K. (1963), Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley

Rhule J.T., Hill C.L. Judd, D.A. and Schinazi R.F., (1998). Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev. 98*, p. 327

Stepnova A.F, Kaziev G.Z., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya. V., Holguin Quiñones S., Nguen Van Bang, Khrustalev V.N. (2018). Study of Acid (Tetracaprolactam) Dodecamolybdosilicate of the composition $(C_6H_{11}NO)_{4.5}$ $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. *Journal of Structural Chemistry. 59,* 3, 627 – 634

Stepnova A. F., Kaziev G.Z., Holguin Quiñones S., Khrustalev V. N., Shlyakhova M. A. (2018). Hydrated Dodecatungstosilicate Complex with Protonated 1,2-Phenylendiamine $C_6H_9N_2)_3(H_2O)[SiW_{12}O_{40}].8H_2O$: Synthesis and Crystal Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry, 63,* 7, 894-898.

Stepnova A.F., Kaziev G.Z,. Nguyen B.V., Khrustalev V.N,. Holguin Quinones S., Perminova V.A. (2017). Synthesis and investigation of crystal structure of hydrated complex of dodecatungstensilicate with sodium and caprolactam fragments composition $(H_3O)_4[Na_6(C_6H_{10}NO)_6][SiW_{12}O_{40}]$". Herald of Tver State University, *Russia. Series: Chemistry, 4*, 7-12. biosensors. *Biosens. Bioelectron*., 22: 1197–1204.

Manilla P.E., Poggi V.H.M., Chávez G.B., Esparza G.F., Barrera C.J. (2004). Evaluación del funcionamiento de un tambor rotatorio aplicado a la biorremediación de un suelo contaminado con hidrocarburos. Interciencia 0378-1844, 29 pp. 515–520. Venezuela. Recuperado el 1 de abril del 2012, de http://www.redalyc.org/pdf/339/33909608.pdf

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno

González García María Del Rosario[1], Medina Velázquez Dulce Yolotzin[2], Márquez Rueda María del Consuelo[1], Serrano Rivera Silvia Aymee[2], Ruiz Guerrero María del Rosario[3], Pérez Sánchez Grethell Georgina[2]

[1]Universidad Tecnológica de Tecámac, División de Procesos Industriales, Carretera Federal México-Pachuca Km 37.5, CP 55740, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, CIITEC, UPALM S/N Col. Lindavista, Gustavo A. Madero Cd. de México C.P. 07738, México.

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

Recibido:
25/febrero/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Luminiscencia, lantánidos, híbridos

Keywords:
Luminiscence, lanthanides, hybrids

RESUMEN

La finalidad de este proyecto es obtener materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno para aumentar la emisión de los lantánidos en sus respectivas longitudes de onda (verde y rojo). Los sistemas orgánometálicos estudiados fueron Terbio: Tenoltrifluoroacetona y Europio: Tenoltrifluoroacetona en una proporción de [1:3] respectivamente. Una vez realizada la síntesis se hizo un análisis de luminiscencia, con el objetivo de comparar la emisión de los orgánicos con y sin la incorporación de óxido de grafeno. Posteriormente se sintetizó el óxido de grafeno por el método de Hummer modificado y se caracterizó por Difracción de Rayos X para verificar la fase estructural. Para la formación del material hibrido se añadió el óxido de grafeno al material orgánico antes de la precipitación de este. Finalmente, se hicieron caracterizaciones de Luminiscencia, Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier de los materiales híbridos.

ABSTRACT

The purpose of this project is to obtain hybrid materials from rare earth and graphene organic metal networks to increase the emission of lanthanides in their respective wavelengths (green and red). The metalorganic systems studied were Terbio: Thenoyltrifluoroacetone and Europium: Thenoyltrifluoroacetone in a proportion of [1: 3] respectively. Once the synthesis was performed, a luminescence analysis was carried out, with the aim of comparing the emission of the organics with and without the incorporation of graphene oxide. Graphene oxide was subsequently synthesized by the modified Hummer method and characterized by X-ray Diffraction to verify the structural phase. For the formation of the hybrid material, graphene oxide was added to the organic material before its precipitation. Finally, characterizations of Luminescence, X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the hybrid materials were made.

Introducción

Recientemente, el estudio de compuestos luminiscentes ha crecido debido a la gran cantidad de áreas en las que se pueden aplicar estos materiales (óptica, medicina, electrónica, etc.).

Se presta especial atención a los materiales dopados con lantánidos debido a su alto rendimiento cuántico, emisión espectral estrecha y vida útil prolongada, que dependen del anfitrión y del campo cristalino alrededor de los iones lantánidos (Medina et al., 2019).

Existe una gran variedad de centros luminiscentes debido a su amplia banda prohibida y su estabilidad térmica y química (BaI et al., 2006; (robindro et al., 2008).

Este es el caso de los iones de tierras raras, que se ha encontrado que ofrecen excelentes rendimientos de luminiscencia cuando se incorporan a esta matriz anfitriona, presentando emisiones radiativas asociadas con procesos de recombinación dentro de sus propios niveles de energía electrónica (BaI et al., 2006; Robindro et al., 2008; Chang, 1963; Mukherjee et al., 2008).

El efecto de la luminiscencia es la emisión de luz que genera un material apropiado el cual ha absorbido energía de una fuente (UV, IR, rayos-X, un haz de electrones, reacciones químicas etc.).

Dicha energía absorbida lleva a los átomos del material a un estado excitado, y entonces, debido a que los estados excitados son inestables, el material experimenta otra transición, regresando a su estado base, y la energía absorbida en un principio ahora es liberada en forma de luz (Ropp, 2004).

Entre las muchas áreas de investigación de los materiales luminiscentes, el estudio de ligantes orgánicos dopados con tierras raras (como las β-dicetonas) está creciendo rápidamente, ya que es posible aumentar considerablemente la intensidad de emisión de los compuestos debido al llamado "efecto antena" y la transferencia de carga del sistema de niveles singulares y triples (T) (S) a niveles internos del ion de tierras raras (Litsis et al. 2015; Reddyet al., 2009).

A partir de estos materiales, el TTA es un material orgánico luminiscente muy prometedor, que muestra excelentes propiedades de fluorescencia sobre la base de la transferencia de energía desde el ligando orgánico a los iones centrales de tierras raras (Liu et al., 2010).

Para estudiar el aumento en la intensidad de la emisión de los lantánidos se trabajó con materiales orgánicos como agentes quelantes, y por el efecto antena.

En este caso tenoltrifluoroacetona y fenantrolina debido a la conformación de las moléculas integradas por Flúor; Un elemento importante dentro de la luminiscencia. De esta manera se buscó un material que presentará propiedades mecánicas prometedoras, como la alta resistencia y de fácil obtención, el más accesible fue el óxido de grafeno, un material que ha estado en constante análisis por los resultados que han obtenido para los dispositivos optoeléctricos.

Los materiales que se obtuvieron fueron metal orgánicos (tenoltrifloroacetona anclado a los lantánidos) y metales híbridos (tenoltrifluoroacetona, fenantrolina, lantánidos y óxido de grafeno).

Se realizaron diversas caracterizaciones como Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y luminiscencia.

Las redes metálicos-orgánicos con iones de lantánidos ofrecen un gran potencial en el área óptica porque pueden proporcionar propiedades de flexibilidad, baja densidad, síntesis de métodos de bajo costo e insolubilidad en el agua, lo que les da ventaja sobre los materiales a base de fósforos tradicionales (Konstantin et al., 2019).

Metodología

Las propiedades fotoluminiscentes del material hibrido metal orgánico de tierras raras y grafeno, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X, se utilizó un difractómetro X´Pert Pro de la marca Phillips en un rango de 3.8-80 de 2θ a un voltaje de aceleración de 45Kv y un amperaje de 40 Ma , con una longitud de onda de CuKα=1.5418 . Todos los difractogramas obtenidos se registraron con un tamaño de paso de 0.02 θ y 0.4 s, respectivamente.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía, se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo Supra 55 PV de la marca Zeiss, con el software Oxford Instruments. Las muestras se analizaron sin recibir algún tratamiento previo.

Para realizar la síntesis de los materiales híbridos se comenzó pesando los reactivos, 0.01 g de óxido de grafeno (GO), 0.6760 g de Tb (NO3)3*5(H2O), 0.2279g de

EuCl3*6(H2O) y 15 ml de la solución preparada de TTA: fenantrolina (Phen).

Para la obtención de polvos de las redes metal-orgánicas, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 5g. de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua desionizada y el ligando orgánico en etanol colocados en agitación constante, después mezclar ambas soluciones, agregar bicarbonato de sodio de tal forma que el pH se regulara a 7, centrifugar y recoger el polvo para introducirlo a una estufa a 80°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

Resultados y discusión

Para el análisis de resultados de los sistemas orgánicos se utilizó el compuesto Tenoltrifluoroacetona y las tierras raras a una proporción de [1:3] respectivamente.

Previamente a la síntesis, se realizaron cálculos estequiométricos para obtener la cantidad teórica en gramos de cada reactivo, teniendo así a los lantánidos como precursores. A continuación, se muestra la tabla 1 correspondiente a los cálculos con respecto a los sistemas TTA:Ln.

Tabla 1. Datos de concentración y masa atómica de los reactivos utilizados en cada síntesis.

Reactivo	Masa Atómica	Concentración	
		TTA	Ln
$EuCl_3.6(H_2O)$	366.41 g/mol	1.55mmol	0.516mmol
$Tb(NO_3)_3$*5(H_2O)	434.931g/mol	1.55mmol	0.516mmol
$C_8H_5F_3O_2S$	222.18g/mol	1.55mmol	0.516mmol
$C_{12}H_8N_2$	180.21 g/mol	----	----

Además, en la síntesis de los materiales metal orgánicos y de los híbridos se obtuvo el pH neutro en todas las reacciones.

Es importante mencionar que el pH desempeña un papel vital en el estudio del entorno local del lantano-ion en el complejo diseñado. La intensidad de fotoluminiscencia está altamente influenciada por el pH de la solución.

La dependencia del pH de los espectros de emisión de fluorescencia de los complejos en solución revela que la intensidad de emisión aumentó con un pH hasta 7.0 y disminuyó disminuye con un pH diferente a neutro, ver tabla 2.

Esto puede deberse al hecho de que los nitrógenos de los ligandos de la fenantrolina utilizados para la arquitectura de los complejos son sensibles a la protonación, por lo que la intensidad de emisión disminuyó significativamente con el aumento del pH más allá del intervalo neutral (Threjo et al., 2019).

Tabla 2. Datos de peso y pH de los reactivos utilizados en la obtención de los materiales híbridos.

Reactivos	Peso (g, ml)	pH_0	pH_f
$EuCl_3$ * 6 (H_2O)	0.2279 g	2.09	7.34
$Tb(NO_3)_3$ * 5 (H_2O)	0.6760 g	3.47	7.01
Solución TTA-phen	15 ml		
GO	Eu:0.01 g y Tb:0.01 g		
$NaHCO_3$	0.2 g		

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales híbridos (TTA:Phen:Eu:GO; TTA:Phen:Tb:GO) y orgánicos (TTA:Eu; TTA:Tb) las siguientes gráficas 1 y 2 son correspondientes de la caracterización de luminiscencia

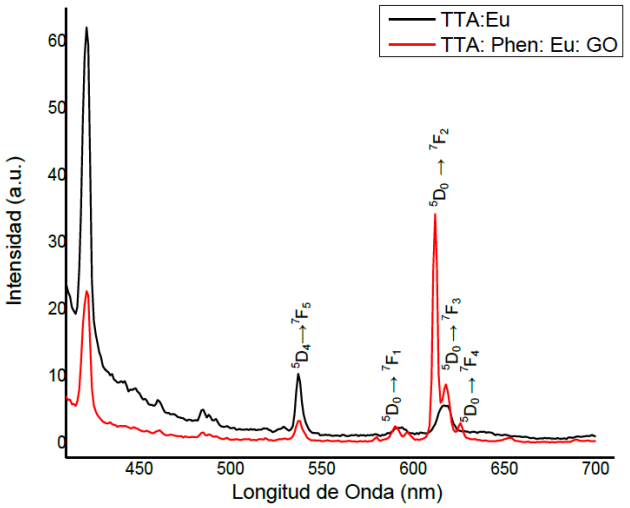


Figura 1. Gráfica comparativa de Luminiscencia del TTA:Eu y el material híbrido.

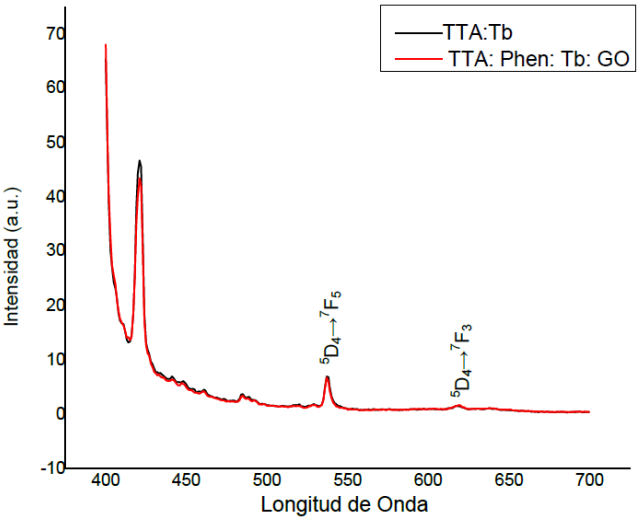


Figura 2. Gráfica comparativa de Luminiscencia del TTA:Tb y el material híbrido.

En las gráficas anteriores se mostró la comparación de los sistemas estudiados, tanto orgánicos como híbridos, teniendo al TTA: Ln en color negro y al TTA:Phen:Ln:GO en color rojo.

En los resultados de luminiscencia del europio apareció un pico característico de la emisión a una longitud de onda de 613-614 nm pero a baja intensidad, correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 nm y 614 nm) (Threjo et al., 2019).

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es una transición hipersensible, lo que implica que su intensidad está mucho más influenciada por la simetría local del ion Eu^{3+} y la naturaleza de los ligandos. La intensidad de la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se usa a menudo como una medida para la asimetría del sitio Eu^{3+} (Threjo et al., 2019).

Una característica importante de los espectros de emisión de ambos complejos en estado solvatado es que la alta intensidad de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Threjo et al., 2019).

También muestro otros picos menos intensos a 592nm asociado a la transición $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, a 618nm correspondiente con la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y a 628nm asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Dhoble et al., 2016).

A menos de los 450 nm el pico característico del compuesto orgánico (TTA), este ligando realizo el efecto antena proporcionando su energía para aumentar la intensidad de la emisión del lantánido, al igual que el uso de la fenantrolina para la adherencia del óxido de grafeno y el pico correspondiente a los 613-614nm.

Se observó claramente una mayor intensidad, teniendo en conjunto un material híbrido con mejores propiedades luminiscentes emitiendo en rojo. Por efectos de contaminación en la gráfica del europio apareció el pico correspondiente al terbio en 542nm.

Para el otro lantánido (Tb) no es tan notorio el cambio de emisión ni de intensidad, sin embargo, mostro los picos de emisión correspondientes basados en las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (619 nm) a muy baja intensidad.

En la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (619 nm) se observó los iones Tb^{3+} y en la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ es hipersensible a 542 nm la cual fue predominante en el pico de emisión. Los espectros de emisión mostraron que el complejo Tb emitió en color verde (Qisong, et al., 2017).

En la caracterización mediante Difracción de rayos-X (DRX), se obtuvieron los difractogramas de la figura 3 correspondientes para cada uno de los materiales híbridos.

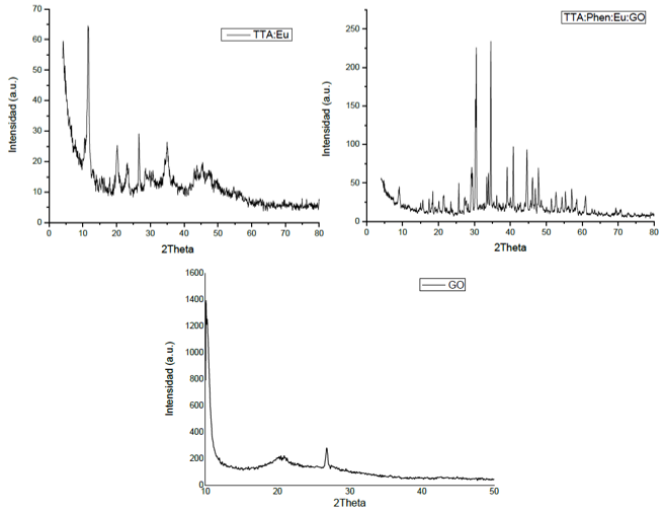


Figura 3. Difractogramas de los materiales híbridos TTA:Eu, TTA-phen-Eu-GO y GO, respectivamente.

La figura 4 superior izquierda es correspondiente a los resultados de rayos x del compuesto metal orgánico TTA: Eu mostro picos no tan definidos ni intensos lo que quiere decir que es un compuesto amorfo en comparación con el material híbrido.

En la figura 4 superior derecha se observó el comportamiento cristalino del compuesto híbrido TTA: Phen: Eu: GO donde se confirmó a partir de los picos 20°, 21°, 21.6°, 27°, 28° (Manjusha et al. 2018), y la presencia de óxido de grafeno de acuerdo con el patrón DRX del GO.

El pico de difracción característico se observó aproximadamente a 2θ = 10.6° correspondiente a la figura 4 inferior que se asocia al espacio de 0.83 nm y la presencia de un pico a baja intensidad característico del grafito aproximadamente a 2θ= 27º.

De esta forma fue representativo en las gráficas correspondientes al material híbrido de los dos lantánidos (Eu y Tb) con una variación en la cristalinidad de los polvos.

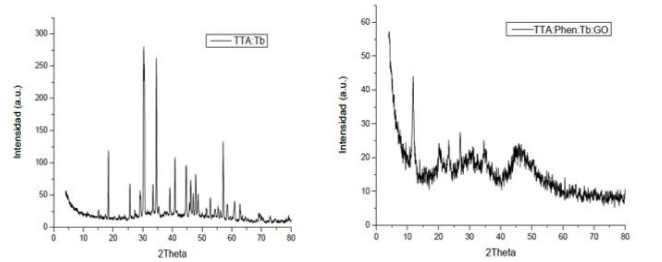


Figura 4. Difractogramas de los materiales híbridos TTA:Tb y TTA-phen-Tb-GO, respectivamente.

Para estudiar la estructura de los materiales metal orgánicos e híbridos en conjunto con el terbio, se realizó DRX.

En la figura 5 izquierda se mostraron los resultados obtenidos de los polvos TTA:Tb, como se observó, la muestra es cristalina, en comparación de la figura 5 derecha correspondiente al material híbrido la cual mostro una naturaleza amorfa.

Lo que sugiere que la presencia del óxido de grafeno en conjunto con la fenantrolina promueve un bajo proceso de cristalización.

Esto puede ser debido al hecho de que, a mayores contenidos de dopaje, la longitud de coherencia (el tamaño mínimo de un agregado en dirección fuera del plano) disminuye significativamente y, por lo tanto, los agregados con mayor contenido de lantánido (Tb) serían más grandes.

Otra observación interesante es que la intensidad de los picos varía enormemente, lo que podría indicar un cambio morfológico dependiendo del contenido de Tb^{3+} (medina et al., 2019).

Para este proyecto se realizó la caracterización de FTIR a las muestras obtenidas del europio metal orgánico e híbrido.

Esta espectroscopía realiza su trabajo cuando la radiación IR pasa a través de una muestra y parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte pasa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra.

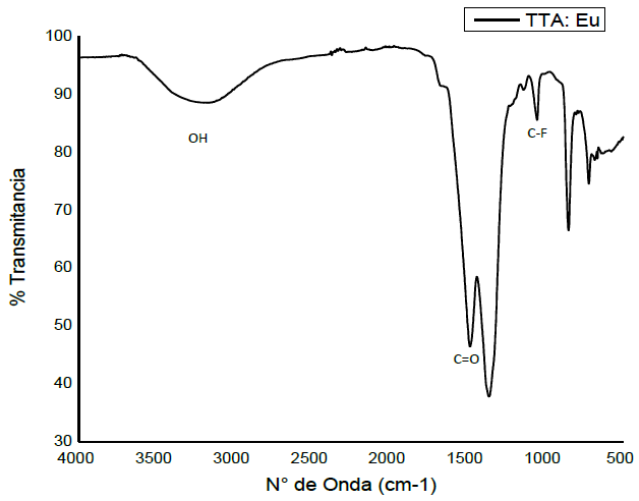


Figura 5. Espectro de la muestra de TTA: Eu.

En la figura 6 se muestra la gráfica de los resultados obtenidos por la caracterización de FTIR, en la cual se observó una banda ancha en el rango de 3600–3000cm^{-1} que es atribuible a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) que surgen del agua químicamente y adsorbido físicamente en los polvos.

Los enlaces C-F no reaccionados presentes en TTA son observados en un rango de los 1202 y 1142 cm^{-1} lo cual se atribuyen a lo asimétrico y simétrico de la vibración.

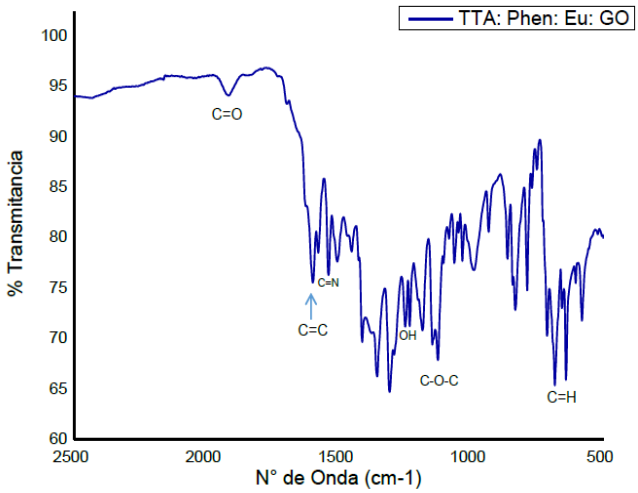


Figura 6. Espectro de la muestra de TTA:Phen:Eu:GO.

El espectro de la muestra del material híbrido del europio mostró una banda en un rango de los 3600-3000cm^{-1} correspondiente al grupo funcional OH en la cual se observó un estiramiento asimétrico debido a la presencia de agua entre las capas del grafeno.

Además, tiene otras bandas relacionadas con el estiramiento del grupo C=C aproximadamente a 1631cm^{-1}, el estiramiento del grupo C–O–C en un rango de 1117-1215 cm^{-1} y también una banda de baja intensidad del estiramiento del grupo C=O (1741 cm^{-1}). Este resultado indico la presencia de algunos grupos funcionales en la estructura del grafito.

La señal alta de C=O indico la introducción de grupos de oxígeno en esta estructura debido a la formación de alcoholes, carboxílicos ácidos, aldehídos, cetonas, éteres y epóxidos. Según la literatura, la oxidación del grafito introduce grupos funcionales oxigenados a la estructura, produciendo el GO.

También se observó el estiramiento vibrante del pico del enlace C=N en la fenantrolina que se desplazó a 1601 cm^{-1} y el pico del enlace de C-H desplazado a 724 y 843 cm^{-1} esto se debió a que la fenantrolina participó en la coordinación con Eu^{3+}.

Se realizó un estudio de microscopia electrónico de barrido a una muestra de un material metal orgánico (TTA:Ln) y a otro híbrido (TTA:Phen:Ln:GO).

En este caso como se observó en la figura 7 los polvos del material metal orgánico mostraron una especie de placas porosas con la incorporación del TTA en cada una de ellas; a comparación de la figura 8 correspondiente al material híbrido con la incorporación del óxido de grafeno se observó una forma específica y una especie de película delgada que le provocó una superficie lisa y más definida.

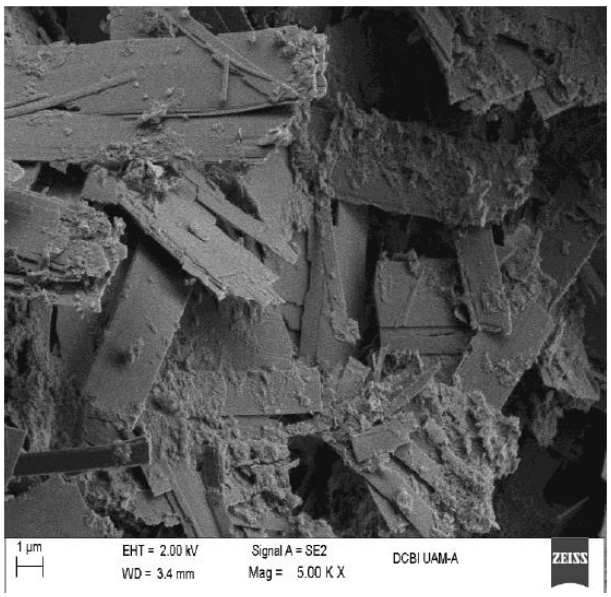


Figura 7. Micrografía del metal orgánico TTA:Ln.

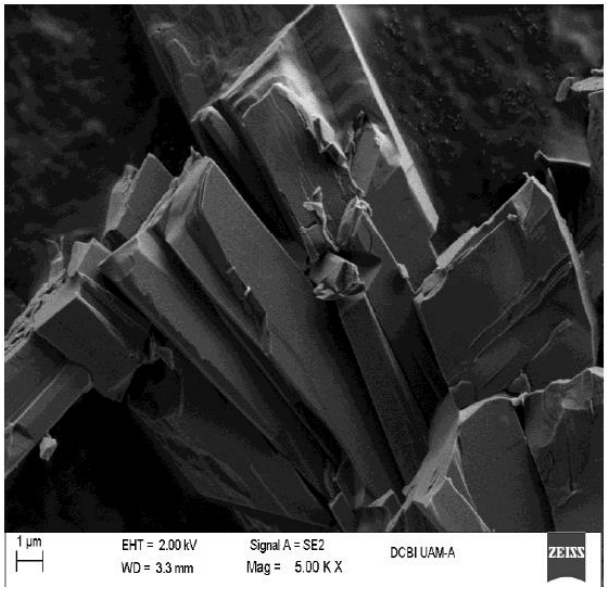


Figura 8. Micrografía del material híbrido TTA: Phen: Ln: GO.

Conclusiones

Una vez realizado todo el proceso se concluye que efectivamente el compuesto orgánico tenoltrifluoroacetona realiza la función de un agente quelante y al momento de combinarse con los lantánidos, produce el efecto antena proporcionando su energía para que emita en sus respectivas longitudes de onda, en el infrarrojo y ultravioleta.

Por lo tanto, son materiales con mejores propiedades luminiscentes que pueden ser utilizados en aparatos optoeléctricos proporcionando una mayor intensidad y estabilidad.

Del mismo modo, el haber trabajado con óxido de grafeno que fue un material obtenido de la reducción del grafito fue ocupado dentro de la reacción anclado a la molécula con la ayuda de la fenantrolina, generando que la mayoría de los materiales híbridos emitan con mayor intensidad.

Trabajar con un pH neutro en todas las reacciones resulta eficiente, debido a que implica directamente con la luminiscencia del material, mantener una reacción acida durante todo el proceso resultaría solo iones en solución.

Para futuras investigaciones se realizarán más caracterizaciones de los materiales para observar la vida media de cada uno de los lantánidos estudiados y de qué forma podrían generar más energía a menos costo. Además, tener la base de este trabajo para obtener una aplicación.

Se recomienda continuar trabajando con el TTA, phen, GO o algunos otros compuestos orgánicos de la misma familia con tierras raras que tengan pocos niveles de energía para emitir y generar polvos de estos materiales a diferentes concentraciones o pH para discutir la intensidad de emisión.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto 254280 y del programa “Programa de Becas Nacionales”.

Referencias

Bai X., H. Song G. Pan Z. Liu S. Lu W. Di X. Ren Y. Lei Q. Dai L. Fan (2006). Luminescent enhancement in europium-doped yttria nanotubes coated with yttria. *Appl. Phys. Lett.,* 143104, 88.

Chang N.C. (1963). Fluorescence and stimulated emission from trivalent europium in yttrium oxide, *J. Appl. Phys,* 34, 3500-3504.

Dhoble, Dipti Chitnis N. Thejo Kalyani S.J., (2016). Optik, Portrayal of structural, thermal and optical properties of pH Eu(TTA)$_3$bipy hybrid organic complex for OLEDs. *International Journal for Light and Electron Optics*.

Konstantin P.Z., Łukasz M., P. Gawryszewska, Vera I. Tsaryuk, Valentina A. Kudryashova, (2019). Europium and terbium pyrrole-2-carboxylates: Structures, luminescence, and energy transfer, *Inorganica Chimica Acta*.

Litsis O.O., V.A. Ovchynnikov, V.P. Scherbatskii, S.G. Nedilko, T.Y. Sliva, V.V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, V.I. Davydov, P. Gawryszewska, V.M. Amirkhanov, (2015). Lanthanide mixed-ligand complexes of the [Ln(CAPh)$_3$(Phen)] and [La$_x$Eu$_{1-x}$(CAPh)$_3$(Phen)] (CAPh = carbacylamidophosphate) type. A comparative study of their spectral properties. 35, Dalton Trans, 44, 15508-15522.

Liu Q., D.M. Wang, Y.Y. Li, M. Yan, Q. Wei, B. Du., (2010). Synthesis and luminescent properties of Eu(TTA)$_3$*3H$_2$O nanocrystallines. *Luminescence*, 25, 307-310.

Manjusha P.D., Sangeeta G. I., Subhash B. K., Deoram V. N., Pankaj K. (2018). Photoluminescent electrospun europium complex Eu(TTA)$_3$phen embedded polymer blends nanofibers, 440033, India, Department of Physics, Rashtrasant Tukadoji Maharaj Nagpur University, Nagpur.

Medina D.Y., Caldillo U., Morales R.A., Reyes M.J., López R. E., Escudero R., Ruiz G.R., Morales P.M. (2019). Synthesis of luminescent terbium-thenoyltriflouro acetone MOF nanorods for green laser application, *Optical Materials*.

Medina-Velazquez D.Y., U. Caldiño, A. Morales-Ramirez, J. Reyes-Miranda, R.E. Lopez, R. Escudero, R. Ruiz-Guerrero, M.F. Morales Perez, (2019). Synthesis of luminescent terbium-thenoyltriflouro acetone MOF nanorods for green laser application. *Optical Materials,* 87, 3-10.

Mukherjee S., V. Sudarsan, R.K. Vatsa, S.V. Godbole, R.M. Kadam, U.M. Bhatta, A.K. Tyagi, (2008). *Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions on the luminescence properties of Eu^{3+}co-doped Y$_2$O$_3$:Tb nanoparticles.*Nanotechnology, 19, 325704.

Qisong Shi, Yuxuan Zhao, Bin Hu, Yilei Fu, Yongri Liang, Yingluan Xie, (2017). Electrospinning preparation and properties of Tb (TTA)$_3$(TPPO)$_2$/PANI/ PVP electrical-luminescence bifunctional nanofibers. 102617, Beijing, *College of Materials Science and Engineering,* Beijing Institute of Petrochemical Technology.

Reddy M.L.P., A.H. Cowley, K.V. Vasudevan, S. Biju, (2009). 3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolonate complex of Tb^{3+} doped into poly-[small beta]-hydroxybutyrate matrix as a promising light-conversion molecular device. 29, *J. Mater. Chem.,* 2009, 19, 5179-5187.

Robindro L., R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. Dorendrajit, G.K. Dey, S.K. Kulshreshtha, (2008). Luminescence study on Eu^{3+} doped Y$_2$O$_3$ nanoparticles: particle size, concentration and core–shell formation effects. *Nanotechnology,* 19, 055201.

Ropp R.C. (2004). Luminescence and the Solid State. U.S.A: Warren U.S.A.

Threjo K.N., Dipti C., Dhoble J.S., Judd-Ofelt (2019). Analysis on pH sensitive Eu(tta)$_3$bipy and Eu(dmh)$_3$phen hybrid organic complexes in various organic solvents for solution processed OLEDs. *Materials Science for Energy Technologies,* 2, 589-599.

Zubair Ahmed, Khalid Iftikhar, (2019). Blue to Near infra-red Photoluminescence from distorted SAP (C4V) tris(hexafluoroacetylacetonato)Ho(III) and Tm(III) complexes with Indazole, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Análisis estructural y luminiscente de redes metal orgánicas de tenoltrifluoroacetona tridopadas con tierras raras

Pérez Carrasco Christian, Medina Velázquez Dulce Yolotzin, Garfias García Elizabeth, Colín Luna José Antonio, Barrón Meza Miguel Angel, Reyes Miranda Joan

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

*Autor para correspondencia: christianpc_esc@hotmail.com

Recibido:
25/febrero/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Luminiscencia, lantánidos, tenoltrifluoroacetona

Keywords:
Luminiscence, lanthanides, thenoyltrifluoroacetone

RESUMEN

Los iones lantánidos unidos con ligandos orgánicos como el Tenoltrifluoroacetona (TTA) ofrecen un gran potencial en el área óptica, sin embrago, la investigación en síntesis y propiedades del lantánido, las estructuras luminiscentes de metal orgánico (LMOF) se limitan a un solo ión de tierras raras lo cual limita sus propiedades y rendimiento a la emisión monocromática. En este trabajo se reportan los resultados de DRX, MEB y EDS, y luminiscencia de las síntesis exitosas de Tenoltrifluoroacetona dopado con tierras raras de Europio, Terbio y Disprosio a la misma red metal orgánica a temperatura ambiente haciendo una reacción en un recipiente con los nitratos de los lantánidos y precursores de Tenoltrifluoroacetona. También se realizó la comparación entre las síntesis dopadas individualmente con los centros de tierras raras como centros activadores luminiscentes al ligando orgánico TTA y la síntesis dopada con los tres centros metálicos. A partir de los estudios de DRX, se encontró que las estructuras cristalinas son similares para cada una de las síntesis.

ABSTRACT

Lanthanide ions with organic ligands such as Thenoyltrifluoroacetone (TTA) offer great potential in the optical area; however, research on synthesis and properties of lanthanides, luminescent structures of organic metals (LMOF) is limited to a single rare earth ion which limits its properties and performance to monochromatic emission. In this work the results of XRD, SEM and EDS, and the luminescence of the successful synthesis of Thenoyltrifluoroacetone doped with rare earths of europium, terbium and dysprosium are reported to the same network of organic metals at room temperature making a reaction in a container with lanthanide nitrates and Thenoyltrifluoroacetone precursors. The comparison between the synthesis doped individually with the rare earth centers as luminescent activating centers for the organic ligand TTA and the synthesis doped with the three metal centers was also presented.

Introducción

Luminiscencia es el nombre que se le da a la emisión de luz por parte de un material, debido a la prevención de la energía de absorción y no por el desarrollo térmico, razón por la cual, en la actualidad los materiales luminiscentes se han utilizado ampliamente en la industria optoelectrónica. Tal como se ha visto en el desarrollo de la tecnología en dispositivos optoelectrónicos, sistemas de iluminación, diodos emisores de luz (LED) (Aldabergenova, et al. 2002; Bünzli & Eliseeva, 2011; Cavalcante, 2007).

Recientemente, el estudio de los compuestos luminiscentes ha crecido debido a la gran cantidad de áreas en las que se pueden aplicar estos materiales (óptica, medicina, electrónica, etc.). Se presta especial atención a los materiales dopados con lantánidos debido a su alto rendimiento cuántico, su escasa emisión espectral y su larga vida útil, que dependen del huésped y del campo de cristal que rodea los iones lantánidos. Para el diseño de nuevos materiales luminiscentes, los sistemas con centros de activación de tierras raras han presentado las mejores eficiencias, debido a su estrecha banda de absorción y emisión originada por las transiciones electrónicas intraconfiguracionales del tipo 4f → 4f y por estar perfectamente separados y multipletes localizados (Buijs,et al., 1987; Medina 2018)

Las redes metálicos-orgánicos con iones de lantánidos ofrecen un gran potencial en el área óptica porque pueden proporcionar propiedades de flexibilidad, baja densidad, síntesis de métodos de bajo costo e insolubilidad en el agua, lo que les da ventaja sobre los materiales a base de fósforos tradicionales (Konstantin et al., 2019).

Sin embargo, es importante tener en cuenta que los procesos electrónicos asociados con la luminiscencia están directamente relacionados con la cristalinidad de la matriz, lo que lleva a la temperatura de síntesis en materiales inorgánicos para obtener buenas eficiencias cuánticas entre 700 y 1100 ° C, lo que aumenta los costos de estos materiales.

A partir de estos materiales, el Tenoltrifluoroacetona (TTA) es un material orgánico luminiscente muy prometedor, que muestra excelentes propiedades de fluorescencia sobre la base de la transferencia de energía del ligando orgánico a los iones de las tierras raras centrales (Konstantin et al., 2019).

Las aplicaciones potenciales de los compuestos de coordinación de lantánidos en diversos campos de la ciencia y la tecnología tales como dispositivos de electrónica molecular, sensores para especies químicas y biológicas, sensores de daños mecánicos, materiales de conversión de luz y materiales magnéticos moleculares, requieren la optimización de sus principales características. Una de ellas es un alto rendimiento cuántico de luminiscencia. Las estrategias para el diseño de compuestos de lantánidos altamente luminiscentes incluyen pasos que suprimen los mecanismos de la degradación de la energía de excitación causada por la relajación y migración de varios tonos, la transferencia de energía desde los estados Ln^{3+} 4f hasta el triplete de ligando, apagando a través del ligando de baja energía; tal como se definen a los estados de transferencia de carga de metal (LMCT) (Tetonio, et al., 2010)

El gran interés en la investigación sobre los compuestos de coordinación luminiscentes basados en los iones lantánidos trivalentes, Ln (II), como los centros emisores, se debe principalmente a las propiedades fotofísicas únicas presentadas por este tipo de iones metálicos, incluidas las estrechas bandas de descomposición de las emisiones que surgen. A partir de las transiciones intraconfiguracionales 4f→4f y el triple tiempo de vida excitado prolongado (en el orden de milisegundos). Las situaciones: las estrechas bandas de emisión de los iones Ln (II) son necesarias para conferir niveles puros (o colores altamente monocromáticos) para aplicaciones en pantallas de energía, mientras que sus largas vidas proporcionan considerables intensidades para aplicaciones prácticas en el tiempo (Rocha, et al., (2004).

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos de la tabla periódica (escandio, itrio y la serie de lantánidos). La serie de los metales lantánidos está formada en el boque f por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínidos como metales de transición interna. Las tierras raras tienen propiedades que se encuentran estrechamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas [Xe]4f n, que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos $^{5}s_2$ y $^{5}p_6$, y por consecuencia presentan el efecto del campo del cristal sumamente bajo, resultado de la interacción con los iones circundantes (Medina et al., 2015), que justifica las propiedades ópticas y magnéticas características que presentan estos elementos, así como los compuestos de los que forman parte. Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $^{6}s_2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $^{6}s_2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa 4f es adicionalmente removido (Medina et al., 2018), Los iones Ln^{3+} (lantánidos o tierras raras) presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel 4f, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de apantallamiento. La mayoría de los

Ln^{3+} producen luminiscencia eficiente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición 4f n *→4f n en la región visible a infrarroja.

El comportamiento de los iones lantánidos, tales como Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} entre otros, depositados en matrices sólidas, en particular, vidrios a base de fosfatos y de boratos, fueron estudiados e investigados por Messaddeq Y. y col., debido a su uso potencial en dispositivos ópticos de alta eficiencia (Hadjichristov et al., 2009). Estudios realizados han demostrado que el ion Tb^{3+} es uno de los iones más eficientes para la generación de emisión de luz verde.

Metodología

Para la formación de polvos de Tenoltrifluoroacetona dopados con iones Eu, Tb y Dy, se utilizaron como precursores cloruro de europio, nitrato de terbio, nitrato de disprosio, como ligando orgánico el compuesto 2-tenoltrifluoroacetona y como disolventes etanol y agua des-ionizada.

Para la obtención de polvos de las redes metal-orgánicas, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 5g de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua des-ionizada y el ligando orgánico en etanol colocados en agitación constante, después mezclar ambas soluciones, agregar bicarbonato de sodio de tal forma que el pH se regulara a 7, centrifugar y recoger el polvo para introducirlo a una estufa a 80°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

Las propiedades fotoluminiscentes de los vidrios, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X, se utilizó un difractometro X´Pert Pro de la marca Phillips en un rango de 3.8-80 de 2θ a un voltaje de aceleración de 45Kv y un amperaje de 40 Ma, con una longitud de onda de (CuKα=1.5418). Todos los difrectogramas obtenidos se registraron con un tamaño de paso de 0.02 θ y 0.4 s, respectivamente.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía, se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo Supra 55 PV de la marca Zeiss, con el software Oxford Instruments. Se empleó cobre como elemento de optimización. Las muestras se analizaron sin recibir algún tratamiento previo.

Resultados y discusión

El MOF de TTA-Eu, Tb, Dy fue caracterizado por espectroscopia luminiscente, obteniendo el espectro de excitación en la figura 1.

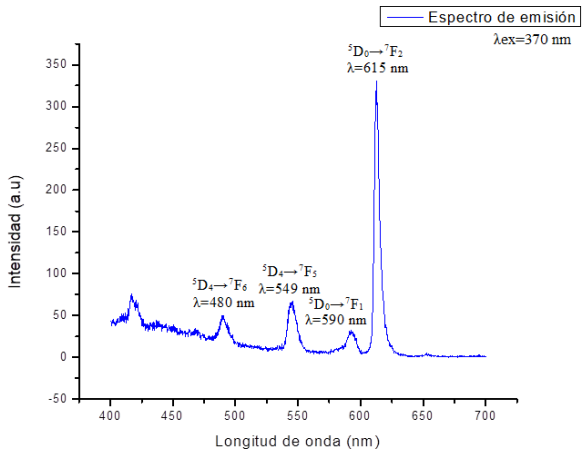


Figura 1. Espectro de excitación (con λem: 615nm) y emisión (con λex: 370nm), del MOF TTA-Eu, Tb, Dy.

El espectro de excitación se realizó en un rango de 200-400nm, donde la mayor excitación se obtiene a 370nm, para una emisión en λem=615nm.

El espectro de emisión de la síntesis de TTA impurificada con los tres iones metálicos de Europio, Terbio y Disprosio, donde se puede observar que en el espectro de emisión se dieron las transiciones correspondientes a los iones de Terbio y Europio.

La banda más intensa se encontró bajo $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a λ = 615 nm, proporcionando una intensidad relativa muy intensa, que se le atribuye al Europio ya que al momento de colocar el polvo bajo luz UV el color que emite es rojo que es característico de ese ion metálico. También se encontró una banda menos intensa en $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a λ=590 nm. Para las transiciones características del Terbio, se encontró una banda intensa bajo $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a λ=549 nm y otra con menor intensidad en $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ a λ=480 nm. Además se observa una transición adicional en λ=420 nm que se amerita al ión de disprosio. Todas las transiciones que se dieron en la emisión del polvo TTA-Eu, Tb, Dy, son correspondientes a una longitud de excitación de λ_{ex}=370 nm.

La emisión de este polvo fue de color naranja-rojizo y esto se amerita a que los iones de Tb^{3+} y Dy^{3+} ceden su energía al ion de Eu^{3+}.

Para la síntesis de TTA impurificada con el ion metálico de Europio, se puede observar en la figura 2, que la emisión con la banda más intensa se encontró bajo $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a una transición del Europio a λ=620 nm;

proporcionando una intensidad relativa muy intensa. Otra banda menos intensa se dio en $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a λ=590 nm; con una intensidad relativa intensa, ambas emisiones en correspondencia con una longitud de onda de excitación a λ_{ex}=374 nm.

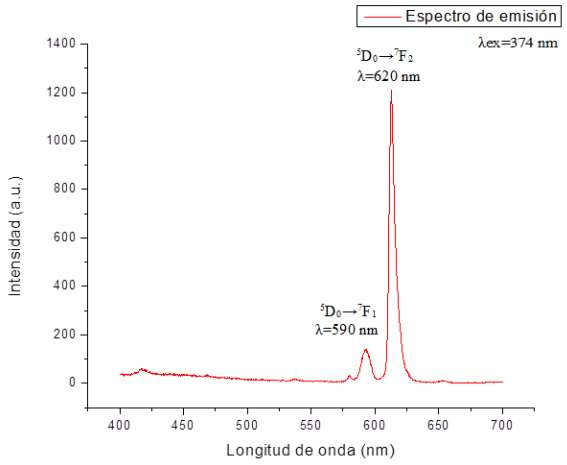


Figura 2. Espectro de excitación (con λem: 620nm) y emisión (con λex: 374nm), del MOF TTA-Eu.

La figura 3 representa el espectro de emisión del MOF de TTA dopado con el ion metálico de terbio, donde se observa que que el espectro de emisión con la banda más intensa se encontró bajo $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a una transición del terbio a λ=549 nm, proporcionando una intensidad relativa muy intensa en color verde. Otra banda menos intensa se dio en $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ a λ=485 nm y dos transiciones más con menor intensidad a las ya mencionadas, en $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (580nm) y $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (623 nm), respectivamente. Todas las transiciones corresponde a una longitud de onda de excitación de λ_{ex}=233 nm.

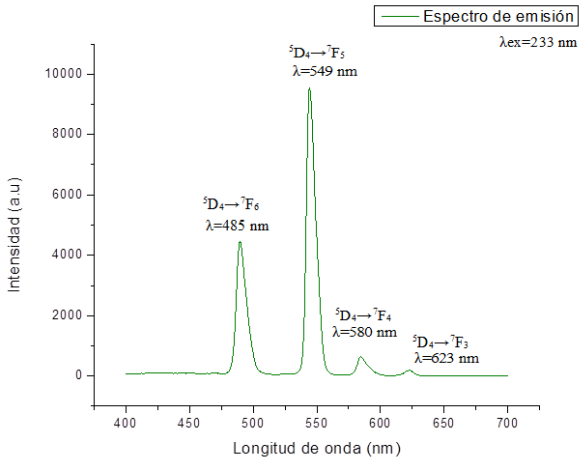


Figura 3. Espectro de excitación (con λem: 549nm) y emisión (con λex: 233nm), del MOF TTA-Tb.

El espectro de emisión del MOF dopado con el ion metálico Dy^{3+} se observa en la figura 4 donde el espectro forma una banda ancha intensa que va de los 425 nm 650 nm. La transición que se dio se presentó en $^4F_{9,2} \rightarrow {}^6H_{15,2}$ en λ=460 nm, en correspondencia con una excitación de λ_{ex}=330 nm.

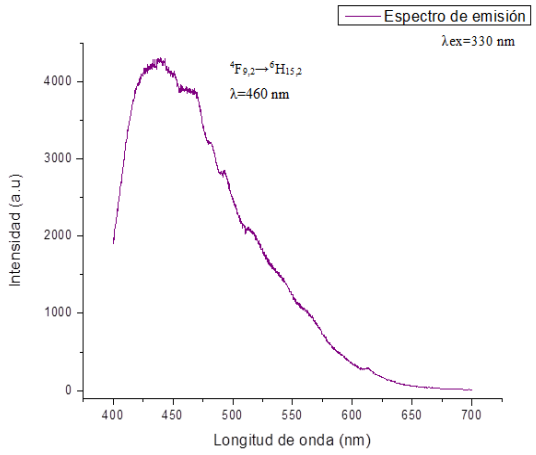


Figura 4. Espectro de excitación (con λem: 460nm) y emisión (con λex: 330nm), del MOF TTA-Dy.

La emisión global del polvo fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión obteniendo el diagrama de la figura 5, donde cada punto corresponde a la emisión de cada uno de los MOF sintetizados.

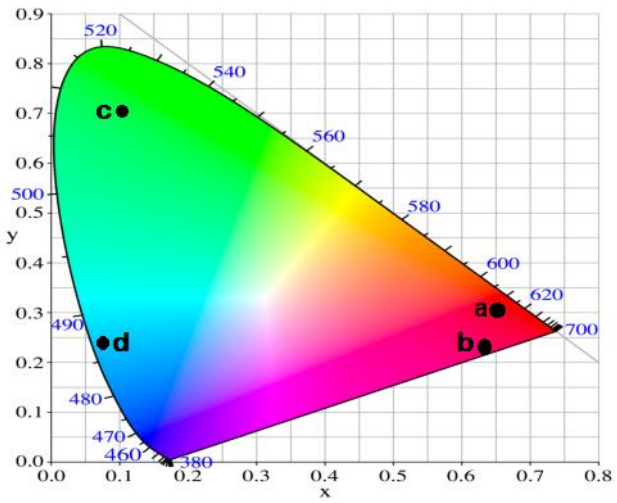


Figura 5. Diagrama de cromaticidad CIE para los sistemas de los MOF sintetizados con TTA tridopado e individuales.

El punto "a" corresponde al sistema TTA, Eu, Tb, Dy su color de emisión es muy cercano a una emisión en la región roja debido a que el ion que predomino en esta síntesis fue el Eu^{3+}.

El punto "b" corresponde a las coordenadas del sistema TTA-Eu, se puede observar una mayor pureza en la región del color rojo bastante intenso muy pegado a la región en el color rosa, comprobando que el centro activador se incorporó de una manera exitosa al MOF. Los valores de las coordenadas CIE calculadas, CP (pureza de color) se enumeran en la Tabla 1. El porcentaje del CP es muy alto del 95.14%, respectivamente, ya que el color que emite este polvo es muy definido.

El punto "c" corresponde al sistema TTA-Tb, se puede observar una mayor pureza en la región del color verde brillante intenso, comprobando que el centro activador Tb se incorporó de una manera exitosa al MOF.

El punto "d" corresponde al sistema TTA-Dy las coordenadas de cromaticidad CIE se encuentran en la región de azul claro, lo cual resulta muy interesante para la aplicación en un futuro en la electrónica de hacer LED´s con luz blanca-azul de un valor alto de pureza de color.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, los resultados se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. % de pureza en cada sistema de TTA dopado con Eu^{3+}, Tb^{3+} y Dy^{3+}.

Sistema	(xi, yi)	%pureza
TTA, Eu, Tb, Dy	(0.6545, 0.3000)	90.74
TTA, Eu	(0.6344, 0.2184)	95.14
TTA, Tb	(0.1048, 0.0.6929)	76.22
TTA, Dy	(0.0757, 0.2300)	81.83

En la tabla 1 se observa que el sistema TTA, Eu, que emite luz de un color más puro, con 95.14 % de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, además de que su espectro de emisión abarca menor cantidad de longitudes de onda; sin embargo, el polvo con mayor intensidad de emisión (TTA, Eu, Tb, Dy), de manera similar emite luz con una pureza alta, debido a que es el más cercano a una emisión de roja combinada con luz naranja, esto debido a que los iones de Tb y Dy ceden su energía al ion Eu.

Se realizó microscopia electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía para determinar la morfología del material y composición mediante el análisis químico elemental.

La cuantificación del porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en los polvos de la red metal orgánica de TTA-Eu, Tb, Dy, se llevó a cabo por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS). En la figura 6, se muestra un espectro del polvo en la que se confirma la presencia de los iones metálicos de Eu, Tb y Dy dentro de la síntesis realizada.

Todos los espectros siguieron el mismo patrón, solo cambiando la composición de los elementos correspondiente para cada polvo obtenido.

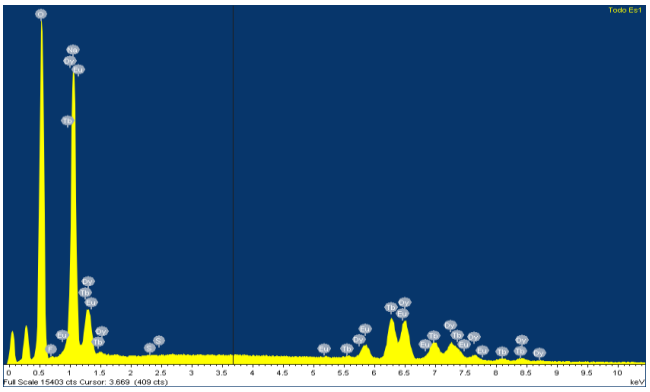


Figura 6. Espectro obtenido por EDS para el MOF sintetizado.

En el espectro se confirma la presencia de los elementos de los centros metálicos Eu, Tb, Dy así como O, F, Na y S, que se ameritan al compuesto que se usó como ligando orgánico (TTA).

Tabla 2. Resultados del análisis químico elemental, EDS, Promedio del porcentaje en peso para: Oxígeno, Flúor, Sodio, Azufre, Europio, Terbio y Disprosio de las cuatro síntesis.

Sistema	TTA, Eu, Tb, Dy	TTA, Eu	TTA, Tb	TTA, Dy
Elemento	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
Oxígeno	43.43	37.17	33.82	34.36
Flúor	0.165	1.025	3.475	19.37
Sodio	18.35	18.36	3.55	19.695
Azufre	0	0.22	0.41	5.95
Europio	4.89	43.23	-	-
Terbio	17.38	-	59	-
Disprosio	15.85	-	-	20.62
Total	100	100	100	100

En la tabla, se muestran los resultados del promedio de los porcentajes en peso (%wt) mediante el análisis de EDS de cada una de las muestras realizadas en la cual se puede observar que para la síntesis de TTA-Eu, Tb, Dy se confirma la presencia de las tres tierras raras dando porcentajes similares para Tb y Dy de 17.38% y 15.85%, respectivamente; mientras que para el Eu solo fue de 4.89% debido a que para esta síntesis la cantidad que se agregó del precursor fue mucho menor.

Analizando los MOF monodopados individualmente con los iones Eu, Tb y Dy, se presentó un porcentaje mayor en el polvo de TTA-Tb que se amerita a que el ion terbio se incorporó mejor a los enlaces de coordinación ligados a los átomos de O del TTA.

Una vez analizada la estructura de la red huésped, determinada por EDS fue necesario conocer la morfología de la superficie de estos polvos para su posible aplicación, para ello se realizó una Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). De las cuales se obtuvieron micrografías de las MOF´s de las diferentes tierras raras utilizados como centros metálicos

La naturaleza de la morfología tipo varilla del polvo TTA-Eu, Tb, Dy, se confirmó por MEB (figura 7) donde las imágenes revelan que las varillas tienen una longitud y un diámetro de 1µm y 3.4 mm, respectivamente. La forma cristalina del material de acuerdo con el mapeo que se le dio se presenta en forma de laminillas, palillos muy finos y hojuelas alrededor de estos.

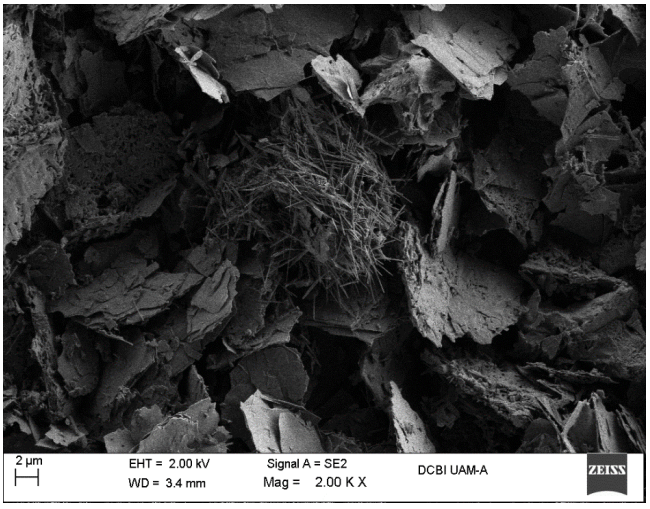


Figura 7. Micrografía de la muestra TTA- Eu, Tb y Dy, con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

En la figura 8 se muestra la micrografía para el MOF de TTA-Eu, donde la forma cristalina del material de acuerdo con el mapeo que se le dio se presenta en forma de láminas, fibras delgadas, pequeñas esferas y una cúpula con pequeños cristales amontonados. Se revela que la magnificación es de 2000 aumentos y la longitud de 2µm.

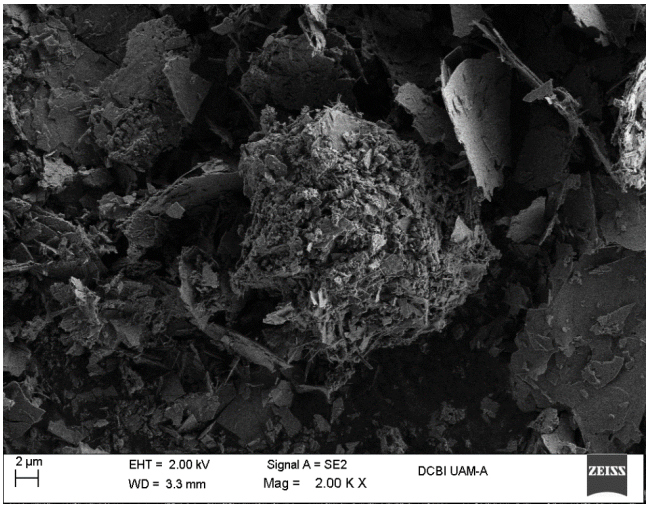


Figura 8. Micrografía de la muestra TTA- Eu con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

Para el MOF de TTA-Tb, se obtuvo una morfología en forma de láminas largas rectangulares bien definidas empalmadas una de la otra y desordenadas como se puede observar en la figura 9.

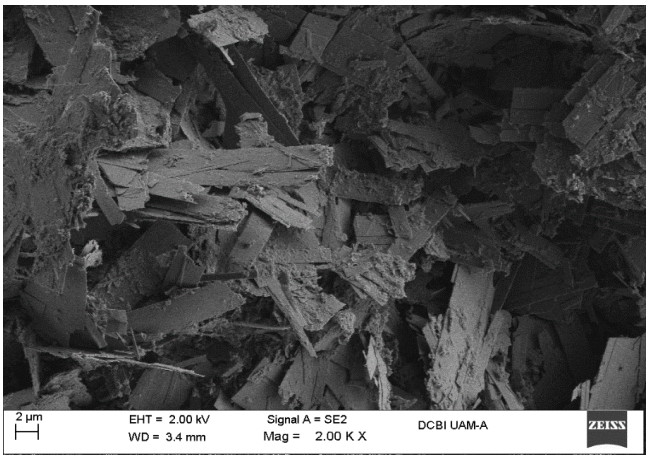


Figura 9. Micrografía de la muestra TTA- Eu con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

La micrografía para el MOF TTA-Dy, se muestra en la figura 10 en donde de acuerdo al mapeo que se le dio se encontró una morfología de hojuelas unidas perpendiculares en forma de flor y en otra región pequeñas esferas y placas cilíndricas.

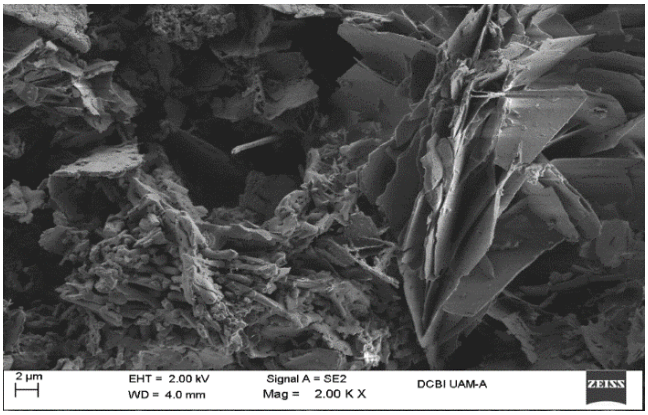


Figura 10. Micrografía de la muestra TTA- Dy con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

En la caracterización mediante Difracción de rayos-X (DRX), se obtuvieron los difractogramas correspondientes para cada una de los polvos sintetizados como indica la figura 11. Los espectros para las síntesis de TTA tridopada y TTA-Eu, siguen el mismo patrón debido a que el ion Eu^{3+} fue el que mejor se incorporó a los enlaces de coordinación de la red. Se revela que el material tiene poca cristalinidad a diferencia de los resultados que muestran los espectros para las síntesis de TTA dopado con Tb y Dy, en los cuales se puede observar picos de Bragg más definidos los cuales indican que el material es altamente cristalino (Figura 12).

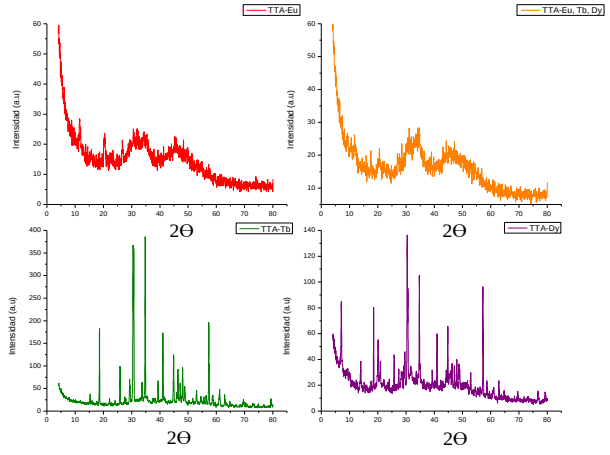


Figura 11. Difractogramas de DRX para los sistemas de los MOF sintetizados con TTA tridopado e individuales.

En la figura 13 se observa un espectro continuo que va desde 2-80 de 2θ, donde solo hay dos reflexiones de los planos cristalográficos con una intensidad muy parecida, pero no se ven tan bien definidos, esto se amerita a que el centro metálico del ion Europio no permite que la red tenga una alta cristalinidad.

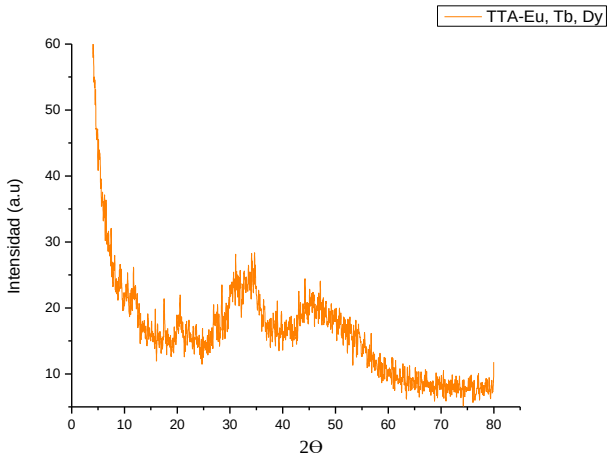


Figura 12. Difractograma de DRX para el MOF TTA tridopado.

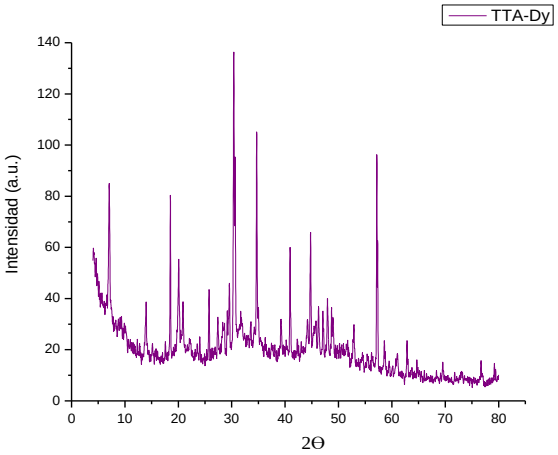


Figura 13. Difractograma de DRX para el MOF TTA-Dy

Conclusiones

Se comprobó que el ligando orgánico que se uso es una muy buena opción para la formación de este tipo de materiales debido a que acepta de una manera muy eficiente a los centros metálicos de las tierras raras.

El MOF del ligando de Tenoltrifluoroacetona impurificado con Europio, Terbio y Disprosio se sintetizó con éxito en una reacción, como se muestra en la caracterización de Fotoluminiscencia, este MOF emite luz a 615 nm (color rojo) y 590 nm (color rojo-naranja) en correspondencia con una excitación de 370 nm que lo convirtió en un buen candidato para los LED de emisión rojo.

De acuerdo con la caracterización de DRX, las gráficas indican que los polvos para las síntesis de TTA con las tres tierras raras y TTA solo con el ion de Europio son

amorfos, en cambio para las síntesis de TTA con Terbio y con Disprosio son altamente cristalinas.

Para las síntesis de TTA impurificada con los tres centros metálicos, se piensa que los iones de Tb y Dy, cedieron su energía al ion de Eu, es por eso que la emisión de color es mucho más intensa pero menor pureza de color respecto a la de TTA-Eu.

En las micrografías obtenidas mediante MEB, para una magnificación de 2,000 aumentos la morfología del material se presenta en forma de láminas finas con escasas fibras delgadas.

La fabricación de nuevos materiales luminiscentes es muy importante para un buen desarrollo social, científico y económico.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto 254280 y del programa "Programa de Becas Nacionales".

Referencias

Aldabergenova S.B., A. Osvet, G. Frank, H.P. Strunk, P.C. Taylor A.A. Andreev. (2002), Blue, green and red emission from Ce Tb and Eu ions in amorphous GaN and AlN thin films, *Journal of NonCrystalline Solids*, vol. 209, 709-713.

Bünzli J. C., S. Eliseeva. (2011), Basics of Lanthanide Photophysics, in Lanthanide Luminescence, P. Hänninen and H. Härmä, Editors, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-45.

Cavalcante L.S., M.F.C. Gurgel, E.C. Paris, A.Z. Simões, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani & E. Longo. (2007), Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of $Ba(Ti,Zr)O_3$ thin films, *Acta Materialia*, 55, 6416-6426

Buijs M., A. Meyerink, G. Blasse. (1987), Energy transfer between Eu 3+ ions in a lattice with two diferent crystallographic sites: Y_2O_3: Eu^{3+}, Gd_2O_3: Eu^{3+}, and Eu_2O_3, *Journal of Luminescence*, vol. 37 9-20.

Hadjichristov G.B., Stefanov I.L., Stanimirov S.S., Petkov I.K. (2009), The luminescence response of Eu(III)-thenoyltrifluoroacetonate complexes upon prerenesonant excitation with femtosecond laser pulses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* vol. 75, 448-452.

Konstantin P.Z., Łukasz M., P. Gawryszewska, Vera I. Tsaryuk, Valentina A. Kudryashova. (2019), Europium and terbium pyrrole-2-carboxylates: Structures, luminescence, and energy transfer, *Inorganica Chimica Acta.*

Medina Velazquez D.Y., L.A. Hernández Soto, Á. de J. Morales Ramirez, S. CarmonaTéllez, E. Garfias-Garcia, C. Falcony., A. García Murillo. (2015), White luminescence of bismuth and samarium codoped Y_2O_3 phosphors, *Ceramics International*, vol. 41, 8481-8487.

Medina D.Y., S. Orozco, I. Hernandez, R.T. Hernandez & C. Falcony. (2011), Characterization of europium doped lanthanum oxide films prepared by spray pyrolysis, *Journal of NonCrystalline Solids*, vol. 357, 3740-3743.

Medina Velazquez D.Y., Caldiño U., Morales Ramirez A., Reyes Miranda J., Lopez R. E., Escudero R., Ruiz Guerrero R., Morales Perez M. F. (2018), Synthesis of Luminescent terbium-thenoyltriflouroacetone MOF nanorods for Green laser application, *Optical Materials,* vol. 87, 3-10.

Medina Velazquez D.Y. (2015), Diseño, síntesis y caracterización de redes metalorgánicas luminiscentes de tierras raras, Propuesta de Proyecto Convocatoria de Investigación Científica Básica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Morales Ramírez Á.J., Sarabia Domínguez F., Medina Velazquez D.Y., Jaramillo Vigueras D., García Hernández M. & Dorantes Rosales H.J. (2014), Synthesis and photoluminescent properties of Y_2O_3:Eu^{3+} thin films prepared from F-127- containing solution,*Journal of the Ceramic Society of Japan,* vol. 122, 701-707.

Morales Ramírez A., M. García Hernández, A. García Murillo, Medina Velazquez D. Y., Jota M.L.C. (2013), Structural and luminescence properties of lu_2O_3: Eu^{3+} F127 tri-block copolymer modified thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Materials Research,* vol. 6, 713-725.

Rocha J., L.D. Carlos, F.A.A. Paz., D. Ananias. (2004), Novel microporous luminicenteuropium (III) silicate, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 154, 3028-3035.

Tetonio E.E.S., Silva Jr F.A., Pereira D.K.S., Santo L.M., Brito H.F., Faustino W.M., Felinto M.C., Santos R.H., Funquen R.M., Kennedy A.R., Gilmore D. (2010), Luminescence enhancement of the Tb (III) ion with the tenhoyltriflouroactonate ligand acting as an efficient sensitizer, *Inoganic Chemistry Communications*, vol. 13, 1391-1395.

Tetonio E.E.S., Silva Jr F. A., Pereira D.K.S., Santo L.M., Brito H.F., Faustino W.M., Felinto M.C., Santos R.H., Funquen R.M., Kennedy A.R., Gilmore D. (2010), Luminescence enhancement of the Tb (III) ion with the thenoyltriflouroacetonate ligand acting as an efficient sensitizer, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 13, 1391-1395.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis e investigación de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina $(C_6H_2NO_2)_2 \cdot (H_3O)_3 [Cr(Co)Mo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$

Kaziev Zaxárovich Garry[1], Stepnova Anna Fedorovna[1], Khrustalev Victor N.[2,3], Holguín Quiñones Saúl[4], Morales Sánchez Leticia Andrea[5], Hernández Pérez Isaías[4]

[1]Universidad Estatal Pedagógica de Moscú, 119991, Rusia, Moscú, ul. Malaya Pirogovskaya, 1/1.
[2]Universidad de la Amistad de los Pueblos de Rusia, 117198, Moscú, ul. Miklouho-Maclay, 6
[3]Instituto de Química Orgánica nombrado después de N.D. Zelinsky RAS, 119991 Moscú, Leninsky Prospect, 47
[4]Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco), 02200 México, D.F., Av. San pablo 180
[5]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, CDMX, México

*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Niacina,
estructura Perloff,
hexamolidobdocromato

Keywords:
Niacin,
Peroloff structure,
hexamolidobdocromate

RESUMEN

Se reporta la síntesis y estudio de los compuestos órgano-inorgánicos de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina: $(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ **(1)** y $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ **(2)** de niacina ,estudiados por difracción de rayos X, TGA, IR y RMN. Los complejos cristalizan en la estructura triclínica, grupo espacial P-1; los parámetros de las celdas unitarias del compuesto **1:** a = 9.1640 (8), b = 10.6441 (11), c = 10.8241 (12) Å, α = 9 5.968 (10), β = 109.864 (12), γ = 1 05.059 (11)°, V = 937.2 (2) Å^3, ρ_{calc} = 2.500 g / cm^3, Z = 1; para el compuesto **2**: a = 9.2303 (19) , b = 10.700 (2) , c = 10.850 (2) Å, α = 95.95 (3), β = 110.01 (3) , γ = 105.11 (3)° , V = 949.9 (4) Å^3, ρ_{calc} = 2.479 g / cm^3, Z = 1.

ABSTRACT

The synthesis of the organo-inorganic compounds of niacine hexamolibdocromate(III) $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ **(1)** and niacine hexamolibdocobaltate(III) $C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ **(2)** were studied by X-ray diffraction, TGA, IR and NMR are reported. The complexes crystallize in the triclinic structure, space group P-1; The unit cell parameters of compound **1**: a = 9.1640 (8), b = 10.6441 (11), c = 10.8241 (12) Å, α = 95.968 (10), β = 109.864 (12), γ = 105.059 (11)°, V = 937.2 (2) Å^3, ρ_{calc} = 2,500 g / cm^3, Z = 1; for compound **2**: a = 9.2303 (19), b = 10.700 (2), c = 10.850 (2) Å, α=95.95(3), β=110.01(3), γ=105.11(3), V=949.9(4) Å^3, ρ_{calc} = 2.479 g/cm^3, Z = 1.

Introducción

La química de los heteropolicompuestos (HPC) es una rama de la química de coordinación que estudia la estructura y propiedades fisicoquímicas de polioxometalatos, formados por elementos d° a partir de octaedros metal-oxígeno MO_6, enlazados entre sí por sus vértices y aristas originándose una estructura en cuyo centro se ubica frecuentemente un elemento coordinado tetra u octaédricamente por átomos de oxígeno formándose un heteropolianión (HPA) estable (Pope M. T., Porai-Koshits M.A., et al 1986). En monografías y artículos (Nikitina E. A. 1962; Dobrynina N. A., 2002) se registran diversos puntos de vista sobre su estructura y naturaleza.

La necesidad de estudiar sus propiedades y estructura está creciendo por la posibilidad de emplearlos como catalizadores en síntesis orgánica, inhibidores de corrosión, composiciones fotosensibles y sensibles al calor, medicina y otros campos. Las tendencias actuales en el desarrollo de la química del HPC están asociadas con la creación de nanomateriales compuestos órgano-inorgánicos (Bakeeva I. V., Morozova I. V., 2006; Wu Q. et al, 2018)

Algunos de los autores de este artículo, sintetizamos y estudiamos hexamolibdocromato(III) hexamolibdocobaltato(III) aluminio y galio (Kaziev G. Z. et al, 2002) y hexamolibdocromato(III) de piridinio (Kaziev G. Z. et al, 2004).

El trabajo está dedicado a la síntesis y el estudio de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina con fórmulas $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ y $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$. La niacina se conoce también como ácido nicotínico, vitamina B_3, vitamina PP o ácido piridin-3-carboxílico que está implicada en muchas reacciones oxidativas en células vivas. Es un polvo blanco, insoluble en agua fría, inodoro, ligeramente soluble en etanol y éter dietílico, soluble en agua caliente.

Metodología

La síntesis de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina, se llevó a cabo en varias etapas, primero se añadieron 200 ml de una solución 2,5M de acetato de cromo(III) a 300 ml de una solución 0,2M de paramolibdato de amonio acidulado con ácido sulfúrico y calentado a 80°C. La mezcla resultante se dejó evaporar a 30°C durante de varios días precipitando cristales bien formados de hexamolbdocromato(III) de amonio, separados por filtración, lavados con agua destilada fría y recristalizados; esto último para eliminar el decamolibdodicromato(III) de amonio más soluble, presente en pequeñas cantidades. La síntesis de hexamolibdocobaltato(III) de amonio se efectuó de manera similar, sólo que a la mezcla de reacción entre acetato de cobalto(II) y paramolibdato de amonio se agregó peróxido de hidrógeno para oxidarlo a Co(III).

Enseguida, se prepararon soluciones decimolares a partir de los cristales de los HPC de amonio obtenidos, pasadas por columnas con resina de intercambio iónico KU-2 en forma protonada, dando como resultado soluciones de los ácidos $H_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$ y $H_3[CoMo6O_{18}(OH)_6]$. La ausencia de iones amonio en el efluente se confirmó con reactivo de Nessler.

Finalmente, a cada heteropoliácido, contenido en 150 mL. se añadió gota a gota una solución de niacina, previamente disueltos en una cantidad mínima de agua destilada. Los reactivos se tomaron en una relación molar de 2: 1 (niacina: ácido hexamolbdometálico). La síntesis se llevó 80°C y agitación constante. Enseguida, la mezcla-solución se dejó reposar y evaporar a 30°C precipitando cristales, separados por filtración, lavados con agua destilada fría y se secados.

La composición química de los compuestos sintetizados se determinó por espectrometría de masas laser en un dispositivo EMAL-2. El hidrógeno se calculó por diferencia, la presencia de agua de cristalización por termogravimetría. El nitrógeno se analizó también por el método de Kjeldahl, encontrándose resultados coincidentes. El hidrógeno se calculó por diferencia. Los datos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los compuestos sintetizados.

$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O(1)$							
	C	N	Cr	Mo	O	H	H_2O
Calculado,%	10.34	2.01	3.73	41.35	35.61	1.79	5.17
Encontrado,%	10.10	1.89	3.81	41.26	35.56	1.62	5.76
$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O(2)$							
	C	N	Co	Mo	O	H	H_2O
Calculado,%	10.29	2.00	4.21	41.14	35.43	1.79	5.14
Encontrado,%	10.37	1.98	4.46	41.05	35.50	1.56	5.08

Los espectros NMR ^1H, ^{13}C de los HPC sintetizados se registraron en DMSO-deuterado en un espectrómetro JEOL JNM-ECX-400 a una frecuencia de operación de 400 MHz. Los espectros de RMN contienen señales ^1H y ^{13}C relacionadas con el componente orgánico e inorgánico de los compuestos sintetizados, lo que confirma la formación de sales híbridas.

Para los compuestos 1 y 2, la señal a 2.0966 ppm corresponde a protones fuertemente protegidos de los grupos OH del HPA. Un cambio de esta señal en 0.0966

ppm, comparado con el espectro del heteropolianión inicial, indica la participación de este protón en la formación de enlaces hidrógeno con moléculas de agua y glicina.

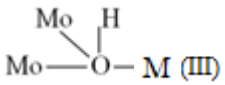
Las señales observadas en los espectros RMN ^{1}H y ^{13}C de los compuestos sintetizados se identifican con la molécula de niacina, cuya estructura se conserva durante la interacción con el heteropoliácido. Esto indica la inclusión de moléculas orgánicas en la estructura del nuevo complejo y refleja el efecto del HPA en las señales de protones del catión orgánico. Los datos de RMN para el compuesto se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de RMN (ppm) de ^{1}H y ^{13}C en DMSO-d6 del compuesto (2).

	^{1}H	^{13}C
^{2}CH	9,0068	145.8613
^{3}C	-	135.6212
^{4}CH	8.7275	142.9438
^{5}CH	8.7934	127.0782
^{6}CH	7.9813	143.5063
$^{1}C=O$	-	168.7157
Co-O-H	2.0966	-

Los espectros IR de los compuestos **1** y **2** se registraron en el rango de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet 380 con transformada de Fourier en luz reflejada. Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con espectros IR de los reactivos de partida y con compuestos análogos estudiados previamente (Kazanskii L. P. y Golubev A. M., 1979).

Las principales vibraciones de los grupos cis-MoO_2 terminales y los grupos puente de Mo-O-Mo se manifiestan en la región de 1000-400 cm^{-1}. Dado que cada octaedro de MoO_6 de simetría C2v tiene un grupo cis-MoO_2, se deben observar dos bandas debido a vibraciones de estiramiento de estos grupos en los espectros IR con la estructura del anión $[Cr(Co)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{-3}$. Éstos incluyen bandas en forma de doblete a 883–931 cm^{-1} (HPC 1) y 890.2–937.4 cm^{-1} (HPC 2). Se observan también dos fuertes bandas en el espectro IR en la región de 632.9, 536.5cm^{-1} (1) y 637.2, 545.3 cm^{-1} (2), relacionadas con las vibraciones de estiramiento de seis enlaces puente Mo–O-Mo. Las bandas 426.5 cm^{-1} (1) y 401,4 cm^{-1} (2) corresponden a vibraciones del fragmento Mo-O-H–Mo en:



Las bandas 575.7 cm^{-1} y 597.2 cm^{-1} se asignan a vibraciones de los enlaces M(III) – O de los compuestos sintetizados 1 y 2, respectivamente.

En los espectros IR de los hexamolbdometallatos de nacina sintetizados, se observan vibraciones en forma de bandas anchas en el rango de 3600 - 3000 cm^{-1}, así como bandas de intensidad media en el rango de 1600 - 1530 cm^{-1} relacionadas con vibraciones de los grupos hidroxilo de las moléculas de agua y del HPA.

Para los compuestos 1 y **2**, las frecuencias en la región de 1579-1575 cm^{-1} corresponden a vibraciones del anillo aromático, y en las regiones de 1112 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} a vibraciones planas y de deformación de los grupos CH y COOH, respectivamente. Se observa un ligero cambio en las frecuencias de las vibraciones de estiramiento del grupo carboxilo (1690 cm^{-1}), en comparación con la banda análoga en el espectro del ácido nicotínico puro (1701 cm^{-1}), que sugiere la participación de este fragmento del catión enlazado al HPA.

La banda de absorción, correspondiente a vibraciones de estiramiento del enlace C = O del grupo carboxílico, suele ser bastante intensa y se detecta fácilmente en el espectro mediante bandas de absorción características a 1610-1550 cm^{-1} y 1450-1400 cm^{-1}, debido a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas. Una banda ancha prácticamente continua en la región de 2330–2370 cm^{-1} se adjudica a vibraciones del grupo N-H.

Los estudios termogravimétricos se efectuaron en un derivatógrafo Paulik-Paulik-Erdey en el rango de temperaturas de 20-1000°C, a velocidad de calentamiento de 10 grados/min. El patrón de referencia: alúmina calcinada a 1200°C.

El termograma de hexamolibdocobaltato(III) de niacina, muestra cuatro efectos endotérmicos y uno exotérmico (Figura 1). Los primeros dos efectos endotérmicos a 146°C y 212°C se relacionan con la eliminación, por etapas, de cinco y tres moléculas de agua, respectivamente. Los efectos endotérmicos en el rango de 267-305°C corresponden a fusión del ácido nicotínico y eliminación de cuatro y media moléculas de agua de constitución a cuenta de la descomposición del heteropoliácido. Un amplio efecto exotérmico en forma de doblete de la región 425-475°C presumiblemente responda a la ignición de dos moléculas de ácido nicotínico y recristalización de los productos de termólisis. El esquema de descomposición térmica del ácido hexamolibdocobaltato(III) de niacina sugerido:

$$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O \xrightarrow[146^oC]{-5H_2O}$$

$$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot$$

$$\xrightarrow[212^oC]{-3H_2O}(C_6H_5NO_2)_2H_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot \xrightarrow[267-305^oC]{\text{fusión de ácido nicotínico}-4.5H2O}$$

$$(C_6H_5NO_2)_2\cdot 0.5Co_2O_3\cdot 6MoO_3 \xrightarrow[425-475^oC]{-H_2O,-CO_2,-NO_2} 0.5Co_2O_3\cdot 6MoO_3$$

Los datos del análisis termogravimétrico de los compuestos I se presentan en la tabla 3 y en la figura 1.

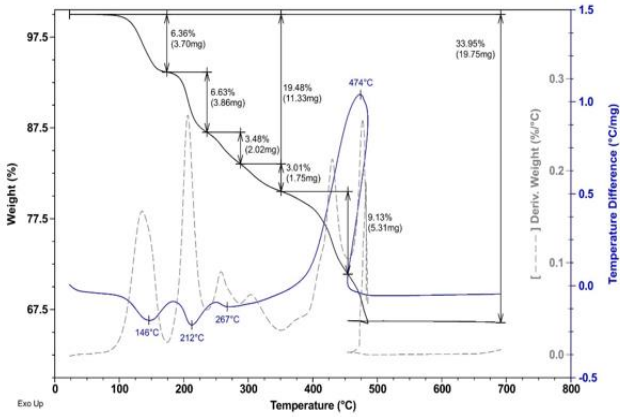


Figura 1. Curvas de análisis térmico del hexamolibdocobaltato de Niacina.

Tabla 3. Datos del análisis termogravimétrico de los compuestos 1 y 2.

Conexión	I endo efecto $-3H_2O$	II endo Efecto $5H_2O$	III efecto endo fusión $C_6H_5NO_2$, $-3H_2O$	IV efecto exo Descomposición de HPA y $-2C_6H_5NO_2$
$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3$ $[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 5H_2O$	150	219	270 - 305	420-475
$(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3$ $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 5H_2O$	146	212	265- 305	420-475

La solubilidad de los compuestos sintetizados en agua se determinó por método gravimétrico. Las soluciones, saturadas en el termostato a una temperatura de 25°C.

En cantidades de 5, 10 y 15mL, se evaporaron en crisoles de platino, en un desecador con P_2O_5 y luego se calentaron en un horno a una temperatura de 110°C hasta peso constante. Los datos de solubilidad se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Solubilidad de los HPC, en agua a 25°C.

Heteropolicompuesto	Solubilidad, g/mL
$(C_6H_5NO_2)_2[H_3O]_4[CrMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$	0.0420
$(C_6H_5NO_2)_2[H_3O]_4[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$	0.0547

El análisis por difracción de rayos X de los compuestos sintetizados se llevó a cabo en el Centro Nacional de Investigación del Instituto Kurchatov. Los parámetros de las células unitarias y las intensidades de los reflejos se midieron en la estación sincrotrón BELOK utilizando un detector CCD Rayonix. Los datos experimentales se procesaron utilizando el programa iMOSFLM incluido en el paquete de software CCP4 (Battye T. G. et al, 2011). Para los datos obtenidos, se consideró la absorción de la radiación utilizando el programa Scala (Evans P., 2006).

La estructura se determinó por método directo y se refinó por el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F^2 en aproximación anisotrópica para átomos no hidrógeno.

Las estructuras cristalinas de los compuestos sintetizados 1 y 2 se muestran en las fig.ura 2 y 3; los datos cristalográficos principales en la tabla 4.

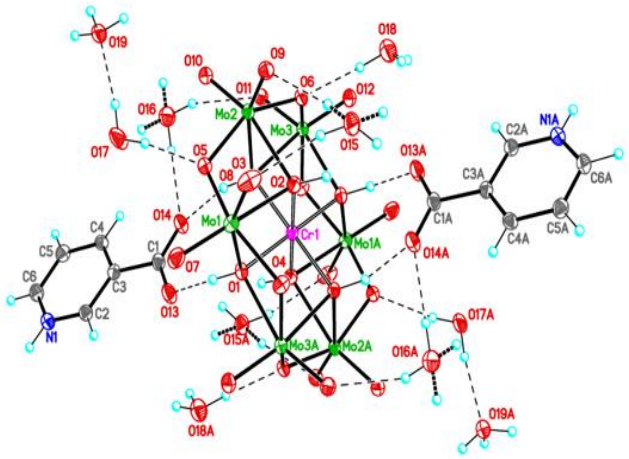


Figura 2 Estructura de hexamolibdocromato(III) de Niacina: $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$.

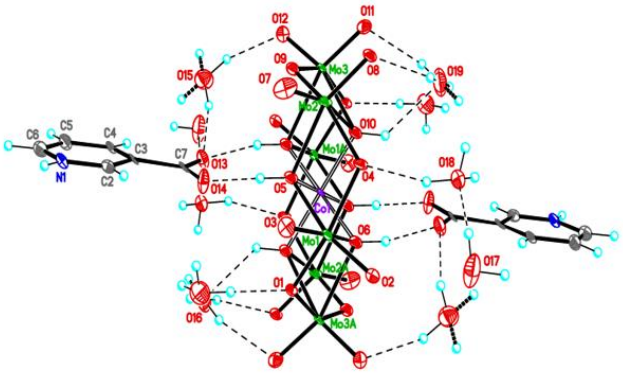


Figura 3. Estructura del hexamolibdocobaltato(III) de Niacina: $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$.

Los datos completos se depositaron en el Cambridge Structural Data Bank, número de depósito en garantía CCDC 1938119).

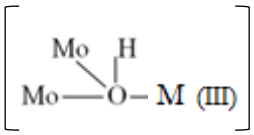
Tabla 5. Datos cristalográficos de los compuestos sintetizados 1 y 2.

Fórmula bruta	$C_{12}H_{33}CrMo_6N_2O_{36}$	$C_{12}H_{33}CoMo_6N_2O_{36}$
T, K	100(2)	100(2)
Masa molecular	1411.06	1417.99
Estructura	Triclínica	Triclínica
Grupo espacial	P-1	P-1
a, b, c, Å; α, β, γ, grados	9.1640(8),10.6441(11),10.8241(12); 95.968(10)°,109.864(12)°,105.059(11)°	9.2303(19),10.700(2),10.850(2) 95.95(3), 110.01(3), 105.11(3)
V, Å³	937.2(2) Å³	949.9(4)
$\rho_{calc.}$, *mg / m³*	2.500	2.479
Z	1	1
F(000)	685	688
μ, мм⁻¹	3.123	5.673
Tamaño de cristal, mm	0.15 x 0.12 x 0.08	0.12 x 0.10 x 0.05
Intervalo de ángulos Θ, grados.	2.854 до 30.982	3.380 до 38.415
Intervalo de índices h, k, l	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -14<=l<=14	-11<=h<=11,-13<=k<=13,-13<=l<=11
Total de reflexiones	11169	17749
Reflexiones independientes / observadas con I> 2σ (I)	4131 [R(int) = 0.1119]/3958	3953 [R(int) = 0.1136]/3123
GOOF (F^2)	0.876	0.957
R_1 / wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.0513/0.1331	0.0672/0.1398
R_1 / wR_2 [todos los datos]	0.0546/0.1390	0.0833/0.1529
$\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$, e. Å⁻³	1.812/-1.737	1.821/-2.238
Extinción	0.030(3)	0.0032(3)

Resultados y discusión

Los compuestos sintetizados se forman a partir del (HPA) con estructura tipo Perloff $[MMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ donde M = Cr (III), Co (III), cuatro cationes oxonio H_3O^+, dos moléculas de niacina y cinco moléculas de agua de cristalización (Figura 2).

En el HPA, seis átomos de molibdeno forman octaedro de MoO_6 distorsionados ubicados en forma de anillo, dentro del cual hay una cavidad octaédrica ocupada por un átomo de Cr(III) o Co(III). En cada uno de los seis octaedros de la estructura toroidal, se identifican dos enlaces terminales molibdeno-oxígeno (Mo = O), dos enlaces Mo-O de doble puente (Mo—O—Mo) y dos enlaces puente

Mo-O μ_3 

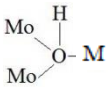
Los cationes de la esfera externa están interconectados electrostáticamente y con el HPA, formándose redes tridimensionales de enlaces hidrógeno intermoleculares O—H ⋯ O con la participación de puentes de átomos de oxígeno (Mo—O—Mo) del polianión. Ambos oxígenos carbonílicos de la niacina forma fuertes enlaces con los hidrógenos.

Para determinar las características cuantitativas de los enlaces metal-oxígeno de los compuestos sintetizados, las constantes de fuerza (f) se calcularon utilizando la ecuación $R_{(Mo-O)} = 1.26*1/\sqrt{f} + 1.23$ (Å) descrita en (Kazanskii L. P., 1987; Cotton F. A. y Wing R. M., 1965)

Usando estas ecuaciones, se pueden resolver problemas inversos, es decir calcular distancias interatómicas para HPC en base a datos espectroscópicos IR.

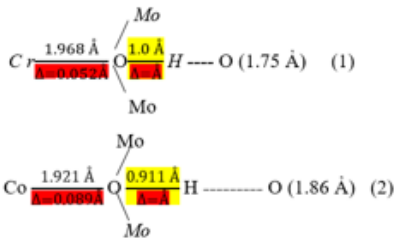
En general, se acepta considerar la estabilidad térmica del HPC de molibdeno de la serie VI en términos del tamaño del tercer efecto endotérmico asociado con la eliminación de grupos hidroxilo y la destrucción de la estructura de HPA

Un aumento en la acción polarizante (AP) es la relación carga/radio Co^{3+} (4.00) en comparación con Cr^{3+} (3.95) conduce a un aumento en la constante de fuerza y, una disminución en las distancias interatómicas de Co - O y O-H en el fragmento:



Como consecuencia ocurre el efecto de inducción a un aumento en el enlace de hidrógeno de H --- O del catión orgánico de la esfera externa con el heteropolianión. Esto puede explicar el aumento de la estabilidad térmica (Tabla 3) y solubilidad (Tabla 4) del compuesto 2 en comparación con el compuesto 1.

Los valores promedio de las distancias interatómicas (Å) se dan en el diagrama.



Se observan patrones similares para el HPC isoestructural, lo que confirma el principio de influencia trans descrita por Atovmyan L.O., 1970, M.A. Porai-Koshits, 1970 y Kazansky L.P., 1987, para compuestos oxo de molibdeno y tungsteno.

La influencia del átomo central en la estructura del polianión y, como consecuencia, en sus parámetros fisicoquímicos (frecuencia de vibraciones interatómicas, estabilidad térmica, solubilidad, etc.) nos permite desarrollar métodos para la síntesis de HPC con propiedades predeterminadas.

Cabe señalar que los HPC orgánicos-inorgánicos son térmicamente menos estables en comparación con los HPC que contienen cationes inorgánicos en la esfera externa. Obviamente, esto se debe a los efectos exotérmicos que se observan durante la descomposición de fragmentos orgánicos y posibles reacciones redox. Esto también se evidencia por la formación de molibdeno "azul" y compuestos de tungsteno durante el tratamiento térmico de los compuestos sintetizados.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de los compuestos órgano-inorgánicos de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina: $(C_6H_5NO_2)_2$ $(H_3O)_3[CrMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ (**1**) y $C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$ (**2**) de niacina, y estudio por difracción de rayos X, TGA, IR y RMN. Los complejos cristalizan en la estructura triclínica, grupo espacial P-1; los parámetros de las celdas unitarias del compuesto **1**: a = 9.1640 (8), b = 10.6441 (11), c=10.8241 (12) Å, α = 95.968 (10), β = 109.864 (12), γ=105.059 (11)°, V = 937.2 (2) Å^3, ρ_{calc} = 2.500 mg / m^3, Z = 1; para el compuesto **2**: a = 9.2303 (19) , b = 10.700 (2), c=10.850 (2) Å, α = 95.95 (3), β = 110.01 (3) , γ = 105.11 (3)° , V = 949.9 (4) Å^3, ρ_{calc} = 2.479 mg / m^3, Z = 1.

Referencias

Atovmyan L.O. Porai-Koshits (1970). Cis and trans structures Mo_2 groups in dioxocompounds of metals in groups V, VI, VII and VIII of periodic table, *Journal of Structural Chemestry 10,* 740 – 744.

Bakeeva I.V., Morozova I.V. (2006). Materiales nanocompuestos modernos como geles híbridos organo-inorgánicos. Guía de estudio. M., MITXT M.V. Lomonosov

Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Lesli A.G.W. (2011). MOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM. *Acta Cryst., D67,* 271–281.

Cotton F.A., Wing R.M. (1965). Propiedades del enlace metal-oxigeno, especialmente enlace molibdeno-oxígeno. *Inorgan. Chem., 4*, 865-873.

Evans P., (2006). Acta Cryst., Scaling and assessment of data quality, D62, 72–82.

Dobrynina N.A. (2002). Isopoly y heteropolicompuestos. *Russian Journal of Inorganic Chemistry T.47*,., 577.

Pope, M.T. (1983).Heteropoly and isopoly oxometalates, (Inorganic Chemistry) Spinger-Verlag Berlin Heidelberg.

Porai-Koshchits M.A., Sergienko V.S., Yurchenko E.N. (1986). Struct. Chem, 27 (1), 176-177.

Gumerova N.I., Caldera Fraile T., Roller A., Giester G., Pascual-Borràs M., Ohlin C.A., Rompel A., (2019). Inorg. Chem, 58, 106-113.

Kazanskii L.P. (1987). Heteropolicomplejos. "Estructura molecular, protónica y electrónica". Doctoral Dissertation, p. 352

Kazansky L.P., Golubev A.M. (1979). Espectros vibracionales de heteropolianiones de diversos tipos. Manual de Química de compuestos de Mo (VI) y W (VI). *Novosibirsk: Nauka,* 66–84.

Kaziev G.Z., Kinones S.O., Belsky V.K., Zavodnik V.E., Osminkina I.V., T.F. Peres. (2002). Síntesis y estudio de hexoliamolibdenocobaltato(III) y hexamolibdenocromato(III) de aluminio. *Kordinatsionnaya Khimiy, 28*. No. 9. p.1-5

Kaziev G.Z., Dutov A.A., Kinones S. O., Belsky V. K., Zavodnik V.E. (2004). Estudio de difracción de rayos X del hexamolybdochromato(III) ácido de piridinio., *Coordinatsionnaya Khimiya T. 30,* 2,83-86.

Sheldrick G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.,* C71, 3-8.

Nikitina E. A. Heteropolisoedinienia. M. (1962). Goskhimizdat, 424 p.

Wu Q., Wu W., Wu Y, Li W., Qiao Y., Wang J., Wang B.J. (2018). Cotrolable synthesis, crystal and magnetic properties of Monomeric Dimer Co crystallized Mn(III) salen tipe composite material, *Molecular Structure*, 1157, 616-620.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Perovskitas como alternativa en celdas fotovoltaicas

Montoya Moreno Arnulfo*, Olvera Neria Óscar

Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, 02200, México.

*Autor para correspondencia: arnulfo.montoya@gmail.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Perovskitas, fotovoltaicas, eficiencia

Keywords:
Perovskites, photovoltaic, efficiency

RESUMEN

La energía solar es una fuente de energía renovable, sustentable y limpia. Las celdas fotovoltaicas de perovskita tienen ventajas sobre las de silicio, entre ellas, se pueden obtener en condiciones ambientales. Las tipo ABX_3 tienen una estructura cúbica haluro órgano-metálica. La empleada como el modelo es la de yoduro de plomo de metilamonio, $CH_3NH_3PbI_3$, si esta es fabricada y distribuye masivamente, el problema es la recuperación del plomo, y el cómo evitar la contaminación de los mantos acuíferos. Se realizó un estudio teórico para la sustitución del plomo implementando criterios de estabilidad a partir de las propiedades físico-químicas y opto-electrónicas, con dos objetivos principales: eliminar o disminuir la toxicidad y mejorar la estabilidad del sistema. Se determinó las estructuras electrónicas de 121 perovskitas y solo 11 favorecen al proceso de absorción de fotones en la región de luz visible.

ABSTRACT

Solar energy is a renewable, sustainable, and clean energy source. Perovskite photovoltaic cells have advantages over silicon cells; among them, they can be obtained at room temperature. The ABX_3 type has an organ-metal halide cubic structure. The one used as the model is that of methylammonium lead iodide, $CH_3NH_3PbI_3$, if it is manufactured and distributed massively, the problem is the recovery of lead, and how to avoid contamination of the aquifers. A theoretical study for lead substitution was carried out, implementing stability criteria based on physical-chemical and optoelectronic properties, with two main objectives: to eliminate or reduce toxicity and improve the stability of the system. The electronic structures of 121 perovskites were determined and only 11 favor the process of photon absorption in the region of visible light.

Introducción

Para satisfacer la demanda energética, la energía solar representa una fuente sustentable, renovable, y limpia. Requiere de dispositivos que transformen la energía de los fotones incidentes a corriente eléctrica. Estos son celdas fotovoltaicas (CFV) que son uno de los mejores avances tecnológicos a causa de su desempeño logrado de manera eficiente (Han, 2017). Entre ellas, la CFV de silicio tiene una vida útil cercana a 25 años, esta es investigada desde el año 1939. Actualmente está celda tiene una eficiencia de conversión energética (ECE) del 26.7% (Poortmans and Arkhipov, 2006). Su fabricación requiere procesos de alta pureza que implica laboratorios de alta tecnología aumentando su costo. También, tiene una brecha de energía prohibida (E_{gap}) de 1.18 eV asociada a una longitud de onda (λ) de 900 nm. La principal deficiencia es que no considera la región de luz visible localizada en el intervalo de 380 a 780 nm. Para compensar la deficiencia de la CFV de silicio se propone el uso de las celdas fotovoltaicas de perovskita (CFVP) (Blank et al., 2018; Blakers et al., 2013; Green et al., 2019).

La CFVP se puede construir en condiciones ambientales, aunque su estabilidad representa un desafío. La celda está constituida de varias capas uniformes y lineales, similar a un sándwich. En la parte central tiene la capa activa llamada perovskita. En los extremos de la parte activa se tiene dos bandas, una es transportadora de electrones, y otra es transportadora de huecos. En los bordes se localizan dos electrodos conductores metálicos. Esta celda se distingue por sus propiedades físicas: delgada, transparente, flexible y ligera. La mejor hasta el día de hoy conforme a la ECE es del 22.1% y una E_{gap} de 1.55 eV (Tai et al., 2019; Boix et al., 2015).

La parte activa es la perovskita, es híbrida haluro órgano-metálica, la que favorece el fenómeno de adsorción y es tomada como el modelo es la perovskita MAPI = yoduro de plomo de metilamonio = $(CH_3NH_3)^+Pb^{2+}I_3^-$, ver *Figura 1*. La fase cúbica se constituye de tres elementos en diferentes posiciones, uno es el catión orgánico A^+ ($(CH_3NH_3)^+$ = metilamonio = MA) en la posición central con coordinación 12, el otro es el catión divalente metálico B^{2+} (Pb^{2+}) en los vértices del cubo con coordinación 6, y por último, el anión o haluro X^- (I^-) en las aristas del cubo. En su interior, los cationes y los haluros forman geometrías cubo-octaédricas y octaedros, respectivamente (Graetzel, 2014; Kieslich et al., 2015).

La perovskita MAPI de la figura 1 presenta: una alta ECE, una alta movilidad de los portadores de carga fotogenerados (electrones, e^- y huecos, h^+) y el fenómeno de transporte de carga ambipolar al considerar a los e^- y h^+, de manera simultánea. Es semiconductora con una E_{gap} directa asociada a la λ de un amplio espectro de absorción principalmente en la región de luz visible. También, tiene una alta movilidad de los portadores de carga, y una baja energía del excitón. Es necesario que experimentalmente puedan sintetizarse perovskitas con el propósito de obtener valores de E_{gap} específicas asociadas a diferentes λ, modificando la formación y la estabilidad. Cualidades que las hacen idóneas para diferentes aplicaciones, entre ellas: el uso de CFVP en dispositivos emisores de luz, láseres, fotocatalizadores, y transistores (Yin, 2014; Song et al., 2015; Ye et al., 2016).

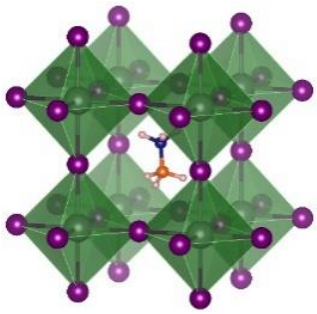


Figura 1. Estructura en fase cubica de la perovskita MAPI.

Al irradiar un material los átomos interaccionan con la radiación incidente, al absorber un fotón provoca la excitación de un electrón del estado fundamental al estado excitado, fenómeno conocido como excitación o transición electrónica. En el que, el electrón puede promoverse a diferentes niveles a causa de la diferencia de energía, ya que existen múltiples niveles electrónicos. La absorción en cada material tiene una λ característica. Para la espectroscopia UV-vis se estudia la interacción entre la materia y la radiación electromagnética para valores de λ en el intervalo de 380 nm a 780 nm.

Metodología

Se implementó la sustitución de los tres elementos principales de la perovskita MAPI aplicando criterios geométricos y de la formación de perovskitas. Con dos líneas principales de investigación, una es sustituir el plomo para reducir o eliminar la toxicidad, y la otra, es mejorar la estabilidad. La sustitución se realizó: primero, el catión monovalente A^+ por 18 cationes, son: $[NH_4]^+$, $[NH_3OH]^+$, $[NH_3NH_2]^+$, $[(CH_2)_3NH_2]^+$, $[CH(NH_2)_2]^+$, $[C_3N_2H_5]^+$, $[(CH_3)_2NH_2]^+$, $[NC_4H_8]^+$, $[(CH_3CH_2)NH_3]^+$, $[(NH_2)_3C]^+$, $[(CH_3)_4N]^+$, $[(HN)(CH_2)_3S]^+$, $[C_7H_7]^+$, Cs^+, MA^+, FA^+, Rb^+, y K^+. Después, el catión divalente B^{2+} por 21 cationes, son: Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Eu^{2+}, Tm^{2+}, y Yb^{2+}. Y finalmente, la tercera sustitución el anión X^- por cada uno de cuatro elementos, siguientes (haluros): F^-, Cl^-, Br^-, y I^-, pertenecen al grupo VIIA.

Se utilizaron criterios estrictos de aceptación con el fin de garantizar la formación de perovskitas considerando la simetría y el tamaño de los iones. El primero, es el *factor de tolerancia de Goldschmidt (t)* que representa la razón entre dos distancias, la localizada entre el catión A^+ al anión X^- $(r_{Aefe} + r_X)$ y la localizada entre los cationes A^+ y B^{2+} $(\sqrt{2}(r_X + r_B))$, factor adimensional descrita en la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(r_{Aefe} + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

donde r_{Aefe} es el radio efectivo iónico de Shannon del catión monovalente A^+. r_B es el radio del catión divalente metálico B^{2+}. Y finalmente, r_X es el radio del anión X^- del haluro (Goldschmidt, 1926; Suess, 1988).

A partir de los resultados experimentales logrados al formar perovskitas tipo ABX_3, se observó que la estabilidad puede ser descrita a partir de dos factores principalmente: el geométrico y las repulsiones electrostáticas entre los iones. Cuyo fin es el ahorro de recursos económicos, como es el tiempo de cómputo y obtener el número de combinaciones posibles para formar las perovskitas, que en su interior una mínima deformación modifica el número de coordinación (Wang, 2016; Saliba et al., 2016). Como es el caso de los octaedros, en el que existe una mayor interacción electrostática consecuencia de una menor longitud de enlace entre el catión divalente B^{2+} y el anión X^-. Restricción necesaria que propone el criterio de aceptación llamado *factor octaédrico (μ)* que es la razón $\frac{r_B}{r_X}$, entre los radios del catión B^+ (r_B) y del anión X^- (r_X). Además, se incluye para la formación otro enlace principal que complementa a las perovskitas, llamado *factor cubo-octaédrico o factor de celda (ρ)* con la relación $\frac{r_A}{r_X}$, de los radios del catión A^+ (r_A) y del anión X^- (r_X), respectivamente (Kieslich et al., 2015; Travis et al., 2016; Becker et al., 2017).

Con los criterios de aceptación se programó un script en MatLab a partir de las propiedades fisicoquímicas, con el fin de localizar la región que favorece las mejores combinaciones para formar perovskitas en ausencia de plomo. El modelo incorpora las características necesarias, incluye: los efectos físicos, la familia de los elementos, la toxicidad, los estados de valencia, las propiedades geométricas, y la interacción electrostática de los iones.

Con los resultados obtenidos de 1512 combinaciones solo 121 forman perovskitas, utilizadas al implementar cálculos con el propósito de determinar las mejores que favorecen el fenómeno de adsorción en la región de luz visible. Se utilizo la teoría de los funcionales de la densidad, DFT (Fiolhais et al., 2003; Perdew et al., 1996; Fitzgerald and Andzelm, 1991), el código VASP5.4.1 (Sun et al., 2003), y el método de onda proyectada aumentada (PAW) que considera a los electrones del core y a los de valencia. Para ello, se utilizó el funcional de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzernhof para sólidos (PBEsol), con la energía de corte de 500 eV, la malla de puntos k fue de 6×6×6 en el espacio recíproco, y los criterios de convergencia de paro utilizados para las fuerzas fue de 1×10^{-2} eV/Å y para la energía 1×10^{-5} eV.

Se puede estimar las frecuencias vibracionales armónicas entre los estados estacionarios. En él, la magnitud es la fracción imaginaria de la función dieléctrica que depende de la frecuencia ($\varepsilon_2(\omega)$) recíproco al coeficiente de extinción $k(\omega)$ de la siguiente manera: $k(\omega)=\sqrt{\varepsilon_2(\omega)}$. Con este fin se determinó el espectro característico de 36 perovskitas que favorecen el proceso de absorción con el funcional PBEsol cuyo fin es reproducir las vibraciones experimentales. Localizadas en el intervalo de valores de E_{gap} de 0.1 eV a 2.00 eV.

Resultados y discusión

Al implementar los criterios se localizó la región que favorece la formación de octaedros tipo BX_6, y perovskitas, de manera simultánea. No significa que todas las combinaciones forman perovskitas solo que existe una región que favorece esta formación. Además, es necesario identificar otra región que favorece la formación de octaedros, indispensable en la formación de perovskitas. Los octaedros se modifican a causa de tres fenómenos principalmente: el desplazamiento del catión divalente, la rotación o giro de octaedros, y la distorsión geométrica de los haluros.

En la Figura 2 se muestra el diagrama del factor octaédrico (μ) *versus* el factor de tolerancia de Goldschmidt (t). Se observa en triángulos de color azul combinaciones que forman perovskitas, con valores de t que coinciden con la formación de octaedros y perovskitas de manera simultánea, localizados en: $0.800 \leq t \leq 0.862$ y $0.4235 \leq \mu$ (Travis et al., 2016). Se distingue valores de t correspondiente a fenómenos que favorecen a la formación de diferentes regiones y fases. Las perovskitas tienen tres fases en función de la temperatura (T): Cúbica al someter el material a tratamientos térmicos a T mayores a 327 K, tetragonal en el intervalo 327 K > T > 165 K, y ortorrómbica con T menores a 165 K. La E_{gap} varía en función de la fase, aumenta al disminuir la simetría, resultado de la relajación e inclinación de octaedros (Wang et al., 2016). Para valores cercanos a 1.0 favorece a estructuras cúbicas. Cuando t es menor a 1.0 principalmente son

estructuras ortorrómbicas, en las que se comprimen los enlaces entre B^{2+} con X^{-}, y aumentan los enlaces entre A^{+} con X^{-}. Como consecuencia del tamaño de los iones asociado a la rotación de los octaedros, con el fin de relajar las tensiones y mejorar la estabilidad. De manera opuesta, con valores mayores a 1.0 los enlaces entre B^{2+} con X^{-} aumentan, y los enlaces entre A^{+} con X^{-} disminuyen, favoreciendo estructuras hexagonales. Los octaedros no limitan el tamaño del catión de A^{+}, sin embargo, favorecen a la formación de perovskitas tipo ABX_3.

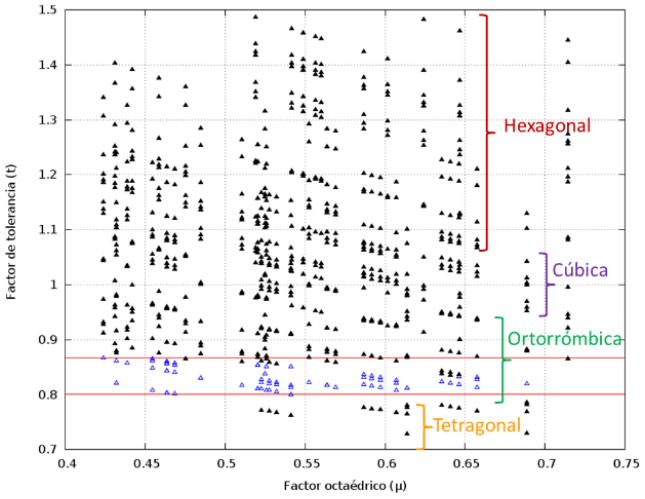
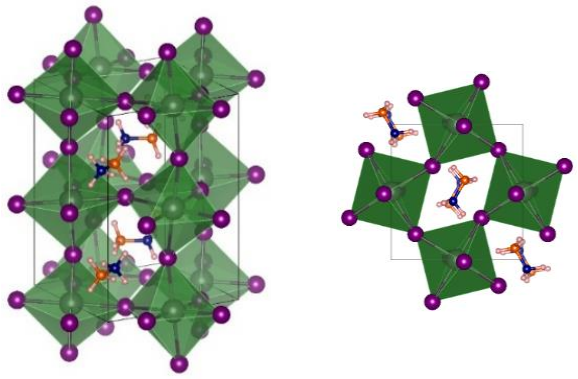


Figura 2. Formación de perovskitas tipo ABX_3, factor octaédrico (μ) *versus* factor de tolerancia de Goldschmidt (t).

Para una correcta interpretación que describa a los electrones y a sus interacciones, se utilizó la teoría de la estructura de bandas electrónicas. La cual asume que todos los electrones de valencia son compartidos por todos los átomos del sistema. Con este propósito se estudió la estructura de mínima energía implementando la fase ortorrómbica con distorsión de octaedros. La estructura utilizada pertenece al grupo espacial *Pnma* (núm. 62), véase las figuras 3a y 3b, y 216 vectores k en la zona irreducible, que es el utilizado teóricamente Martins Troullier para el estudio de la perovskita de MAPI obtenida experimentalmente.



A) B)

Figura 3. Estructura de la perovskita MAPI en fase ortorrómbica. A) Vista lateral, y B) vista superior.

Los electrones de valencia son: $6s^26p^2$, $5s^25p^5$, $2s^22p^2$, $2s^22p^3$ y 1s, para el Pb, el I, el C, el N y el H, respectivamente. Los parámetros de red iniciales de la perovskita MAPI, son: 8.8362 Å, 12.5804 Å y 8.5551 Å, tal que los vectores $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, y un volumen inicial ($V_i$) de 951.01 $Å^3$. Se tienen 48 átomos, con doce octaedros y cuatro cationes monovalentes A^{+}. El volumen de la celda disminuye después de la relajación, para concluir con un volumen final de 901.31 $Å^3$, que corresponde a los parámetros de red $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$, con $|\vec{a}| = 8.6182$ Å, $|\vec{b}| = 12.4017$ Å, $|\vec{c}| = 8.4329$ Å y a los ángulos de $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Se distingue el modelo de perovskitas tipo ABX_3 como un sistema flexible, en la que cada combinación tiene una E_{gap} única asociada a la λ específica. Es posible localizar perovskitas que favorecen al proceso de absorción en diferentes regiones de luz (infrarrojo, visible, y ultravioleta). Para ello, se sabe de la CFV de silicio tiene una brecha de 1.18 eV en la región infrarroja, y la perovskita MAPI una E_{gap} de 1.58 eV en la región visible. Nuestro objeto de estudio es el fenómeno de absorción en la región de luz visible. De las observaciones de Federico Brivio et al. describe que las orientaciones de los cationes orgánicos modifican la constante dieléctrica y la E_{gap}. Se construyó 121 perovskitas en las mismas condiciones que implementa Martins Troullier. Los cationes monovalentes se insertaron en la fase ortorrómbica con distorsión de octaedros y simetría Pnma, en la estructura publicada por Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) número 967756. Los rayos X no son capaces de resolver las posiciones de los hidrógenos por su baja densidad electrónica. Después de la optimización de las 121 perovskitas, se observan brechas de energía que suponen perovskitas que se comportan como aislantes, semiconductores y metálicas. Las aislantes superan las brechas de 3.5 eV, las semiconductoras están en el intervalo de 0.1 eV a 3.5 eV, y la ausencia de brechas supone perovskitas metálicas.

Las energías totales son resultado de cálculos teóricos con DFT utilizando el funcional PBEsol de los orbitales implicados principalmente en las transiciones electrónicas que permiten representar diagramas de niveles energéticos. En la figura 4 se muestra el esquema de los niveles de energía de perovskitas con el catión monovalente MA. La más estable es $MABaBr_3$ y la peor es $MATmI_3$. Con tres idóneas: $MAPbI_3$, $MASnBr_3$, y $MASnI_3$.

Para comparar propiedades de datos teóricos y experimentales, se determinó el espectro UV-Vis, y se observó que 15 perovskitas tienen E_{gap} en el intervalo de 0.52 eV a 1.46 eV que favorece la absorción de fotones en la región luz visible. Se pueden caracterizar materiales conforme a la λ de la absorción de mayor intensidad. En la Figura 5 se muestra la gráfica de los espectros UV-Vis, λ [nm] *versus* adsorción [$10^3 cm^{-1} eV$]. Se describe las estructuras en sustitución del catión monovalente. Para facilitar el mecanismo de comparación entre estas perovskitas a partir del área bajo la curva del perfil definido por cada espectro. Se muestra la λ en el intervalo de 200 nm a 1000 nm en tres regiones de luz: el infrarrojo a mayor a 780 nm, el visible entre 780 nm a 380 nm, y el ultravioleta para valores menores de 380 nm, respectivamente.

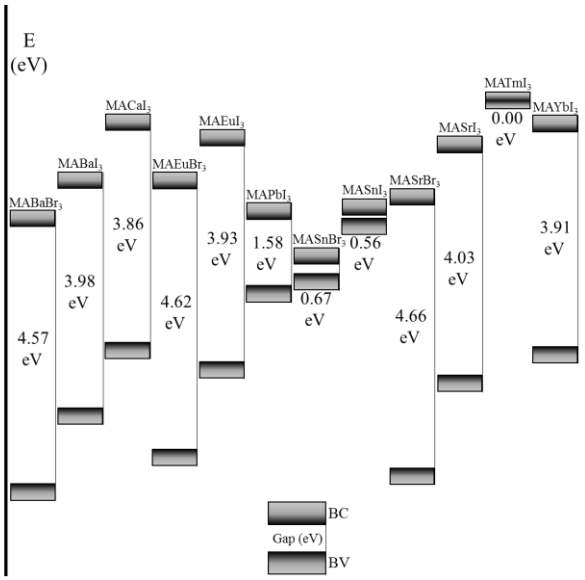


Figura 4. Diagrama de niveles energéticos de perovskitas tipo ABX_3 con MA en el catión A.

Destaca la perovskita MAPI en líneas punteadas moradas con cuatro picos, tres en la región ultravioleta y una en la región visible, con valores de λ de 231 nm, 323 nm, 378 nm, y 550 nm. Se muestran 11 perovskitas que favorecen el fenómeno de adsorción en la región de luz UV-Vis. En esta ocasión, solo se describen las tres mejores. El $CsSnI_3$ tiene seis bandas intensas: tres en la región ultravioleta a 264 nm, 305 nm y 372 nm; dos en la región visible a 532 nm y 715 nm, y uno en la región infrarroja a 910 nm. El $MASnI_3$ tiene cinco picos: tres en la región ultravioleta a 264 nm, 305 nm y 372 nm; dos en la región visible a 532 nm y 715 nm. El $RbSnI_3$ tiene seis bandas intensas: tres en la región ultravioleta a 265 nm, 307 nm y 372 nm; dos en la región visible a 525 nm y 665 nm, y una en la región infrarroja a 820 nm, ver figura 5.

En la tabla 1 se muestran los valores del factor de tolerancia de Goldschmidt (*t*), el factor octaédrico (μ), el factor cubo-octaedro (ρ), y las E_{gap}, para las mejores 11 perovskitas. También, se presentan algunos valores actuales de la E_{gap} localizados teóricamente por Körbel et al. con el funcional HSE (Körbel et al. 2016).

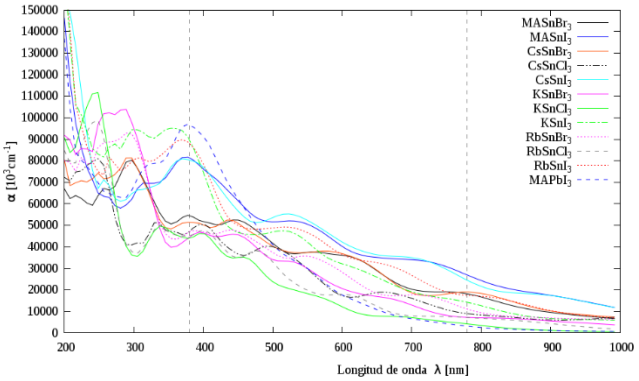


Figura 5. Espectro UV-Vis de perovskitas tipo ABX_3.

Tabla 1. Valores del factor de tolerancia de Goldschmidt (t), factor octaédrico (μ), el factor cubo-octaedro (ρ), y brechas de energía (E_{gap}) de 15 perovskitas tipo ABX_3.

ABX_3	t	μ	ρ	E_{gap} (eV)	E_{gap} (eV) HSE
$CsSnBr_3$	0.97	0.42	0.42	0.70	-
$CsSnCl_3$	0.88	0.63	0.63	0.87	1.57
$CsSnI_3$	0.86	0.52	0.52	0.51	0.85
$RbSnBr_3$	0.83	0.58	0.58	0.86	1.10
$RbSnCl_3$	0.84	0.63	0.63	1.20	1.61
$RbSnI_3$	0.82	0.52	0.52	0.71	0.82
$KSnBr_3$	0.81	0.58	0.58	1.06	-
$KSnCl_3$	0.82	0.63	0.63	1.45	-
$KSnI_3$	0.81	0.52	0.52	0.83	-
$MASnBr_3$	0.94	0.59	1.11	0.67	-
$MASnI_3$	0.92	0.52	0.99	0.56	-

Conclusiones

De la sustitución se lograron 1,512 combinaciones de las que 121 forman perovskitas en ausencia de plomo, que representan el 8.00% del total. Se tiene a la perovskita MAPI con una E_{gap} directa de 1.58 eV, y once perovskitas que favorecen el proceso de absorción de fotones en la región luz visible UV-Vis con brechas en el intervalo de 0.52 a 1.46 eV. Se distingue en orden descendente a las mejores, son: $CsSnI_3$ > $MASnI_3$ > $RbSnI_3$ > $KSnI_3$ > $MASnBr_3$ > $CsSnBr_3$ > $RbSnBr_3$ > $CsSnCl_3$ > $KSnBr_3$ > $RbSnCl_3$ > $KSnCl_3$. La mejor adsorción en la región UV-Vis la tiene el $CsSnI_3$, y la mejor estabilidad el $CsSnCl_3$. El logro más importante al sustituir el plomo es el utilizar las propiedades optoelectrónicas en el diseño. Y por último, no menos importante es el progreso y el desarrollo debido a la comprensión y el uso de estrategias en los cálculos realizados.

Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo para la realización de este trabajo. Al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo, Yoltla, de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Al Área de Física Atómica Molecular Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Referencias

Becker M., Klüner T., Wark M., (2017). Formation of hybrid ABX3 perovskite compounds for solar cell application: First-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. Dalton Trans, 46.

Blakers A., et al., (2013). High Efficiency Silicon Solar Cells. Energy Procedia, 33: 1–10.

Blank A., et al., (2018). Conversion characteristics of silicon photovoltaic cells for optical beaming. 42.

Boix P., et al., (2015). Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide. The Journal of Physical *Chemistry Letters, 6:* 150213091342008.

Fiolhais C., Nogueira F., Marques M., (2003). A Primer in Density Functional Theory. Vol. 620.

Fitzgerald G. Andzelm J., (1991). Chemical applications of density functional theory: comparison to experiment, Hartree-Fock, and perturbation theory. The Journal of Physical Chemistry, 95(26): p. 10531-10534.

Giorgi, G., et al., (2013). Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(24)*:4213-4216.

Goldschmidt V.M., (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften, 14*(21):477-485.

Graetzel M., (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature materials, 13*, 838-42.

Green M.A., et al., (2019), Solar cell efficiency tables (version 54). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 27*(7), 565-575.

Han G., et al., (2017), Towards high efficiency thin film solar cells. *Progress in Materials Science, 87*,. 246-291.

Kieslich G., Sun S., Cheetham T., (2015.), An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites. *Chem. Sci., 6.*

Körbel S., M.A.L. Marques S. Botti, (2016), Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations. *Journal of Materials Chemistry C, 4*(15), 3157-3167.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Local and Gradient-Corrected Density Functionals, in Chemical Applications of Density-Functional Theory. *American Chemical Society.* 453-462.

Poortmans J. Arkhipov V. (2006). Thin Film Solar Cells, Fabrication, *Characterization and Applications*. 471.

Sun G. (2003), Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 624*, 37-45.

Saliba M., et al., (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science, 9(6):* 1989-1997.

Song T.-B., et al., (2015). Perovskite solar cells: Film formation and properties. *J. Mater. Chem. A*, 3.

Suess H.E., V.M., (1988), Goldschmidt and the origin of the elements. Applied Geochemistry, 3(4): p. 385-391.

Tai Q., Tang K.C., Yan F., (2019). Recent progress of inorganic perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science, 12*(8): 2375-2405.

Travis W., G.E.N.K., Bronstein H., Scanlonbc D.O. Palgrave R. G., (2016). On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system†. *Chem. Sci., 7*: 4548.

Wang D., et al., (2016), Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 147*: 255-275.

Yin W. J., Shi T.,Yan Y. (2014), Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Advanced materials (Deerfield Bea, Fla.), 26.*

Ye T., et al., (2016), Ultrafast Photogenerated Hole Extraction/Transport Behavior in a CH3NH3PbI3/Carbon Nanocomposite and Its Application in a Metal-Electrode-Free Solar Cell. *ChemPhysChem, 17:* 4102.

Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de la obtención de aceite de semillas de mostaza por dos métodos convencionales

Velasco Rosas Lidia Selene, Reza San Germán Carmen Magdalena*, Estrada Flores Miriam, Manríquez Ramírez María Elena, Torres Santillán Esther, Barrios González Alejandro

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, Av. Luis Enrique Erro S/N, Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, C.P. 07738 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: creza@ipn.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
26/octubre/2020

Palabras clave:
Semillas de mostaza,
aceito,
soxhlet

Keywords:
Mustard seeds,
oil,
soxhlet

RESUMEN

En este trabajo realiza la obtención de aceite de las semillas de mostaza a partir de dos métodos, el primero es por medio de un equipo soxhlet y el segundo es mediante destilación o extracción por solvente. En el trabajo se hace una recapitulación de las principales diferencias en las propiedades de los aceites, era de esperarse que el aceite obtenido en ambos métodos fuera similar, pero existen diferencias muy grandes en ambos. También se muestra el rendimiento de cada uno de los métodos de obtención. Inicialmente se realiza una caracterizacion de las semillas de mostaza utilizadas para la produccion de los aceites, posteriormente se realiza la caracterización de los aceites midiendo principales propiedades, como el pH, densidad, viscosidad, índice de refracción y se obtuvieron análisis por medio de espectrofotometría de infrarrojo y ultravioleta-visible, cada uno de los análisis reportó resultados diferentes en cada uno. Se espera que los resultados obtenidos establezcan el uso final principal de cada uno de los aceites obtenidos.

ABSTRACT

In this work, obtains oil from mustard seeds using two methods, the first is by means of a soxhlet equipment and the second is by distillation or solvent extraction. In the work a recapitulation of the main differences in the properties of the oils is made, it was expected that the oil obtained in both methods was similar, but there are very large differences in both. The performance of each method of obtaining is also shown. Initially a characterization of the mustard seeds used for the production of the oils is carried out, then the characterization of the oils is performed by measuring main properties, such as pH, density, viscosity, refractive index and analyzes were obtained by means of spectrophotometry of infrared and ultraviolet-visible, each of the analyzes reported different results in each. The results obtained are expected to establish the main final use of each of the oils obtained.

Introducción

El aceite de mostaza es un producto derivado directamente de las semillas de la misma planta cuyo nombre cintífico es Brassica alba, tiene un color amarillo oscuro y en ocasiones llega a verse rojizo. El aceite es conocido por su extenso uso terapéutico y culinario aunque su sabor es bastante fuerte y picante. El aceite comunmente se extrae prensando los granos en frio, pero generalmente la mayoria de los aceites se extraen por diferentes métodos como la destilación, arrastre de vapor y por extracción soxhlet, esto principalmente en laboratorios para su investigación (Peredo et al. 2009).

Los nutrientes escenciales del aceite de semillas de mostaza son grasas monoinsaturadas, poliinsaturadas y saturadas, teniendo una contribución en porcentaje de 60, 21 y 12% respectivamente. Contiene glucosinatos lo que le da propiedades antimicrobianas, también omega 3, y ácido alfalinoléico, de acuerdo a las calorías y grase se le puede comparar con los aceites de oliva, linaza, semilla de uva y cacahuate, siendo que contiene un contenido más bajo de grasas monoinsaturadas que los mencionados (Mejia et al., 2011).

El aceite de mostaza tiene mutiples beneficios para la salud, aunque debido a la extracción que se llevará cabo por el tipo de métodos de obtención no es tan recomendable utilizar este aceite para soluciones de mejora del organismo cuya administración sea vía oral, ya que usamos hexano como solvente principal (Peredo et al. 2009).

En la planta de mostaza se encuentran los compuestos glucosilonatos de sinalbina y el isotiocianato de alilo, estos le dan el sabor y el olor picante al aceite de mostaza, coadyuvando también a la protección contra algunas bacterias, hongos o insectos y debido a estas propiedades se ha investigado para evaluarse con diferentes respuestas inducidas contra agentes fitopatógenos (Dotor y Cabezas, 2014); o modificadores de metabolismo como los glucosilatos contenidos en éste (Arriaga, 2018); asi también puede ser utilizado en procesos de biofumigación (Martínez, 2007).

Existen estudios que muestran que la composición y propiedades de los aceites y extractos varían mucho de acuerdo al método de extracción utilizado, (Peredo et al. 2009), aunado a esto es importante revisar los métodos de extracción especificando en si “condiciones similares” en cuanto a temperatura, presión, concentración, tipo de solvente utilizado, entre otras variables de obtención. Aunque también se ha determinado que dependiendo de la naturaleza de la planta o semilla, el método de extracción “ideal” también tendrá que variar en función de esto. (Destilarias, 2016)

Por lo anterior, en este trabajo se involucran dos métodos de obtención del aceite de mostaza para verificar las principales derivaciones de los métodos, condiciones de estabilidad de obtención (temperatura principalmente), diferencias en el proceso, así como el resultado en los análisis de espectroscopía, pH y viscosidad principalmente.

Algunos estudios de esta índole han mostrado que las variaciones en la composición suelen no ser importantes, y sólo pueden detectarse por técnicas de análisis sumamente sensibles (Peredo et al., 2009), en este trabajo se muestra una gran diferencia desde la consistencia y color que presenta el producto final. Se verifica también que algunas propiedades principales tienen variaciones importantes, lo que establece que el método en sí, tiene limitaciones y a la vez grandes ventajas, los resultados presentados pueden contribuir en la revisión de éstas.

Metodología

Métodos de obtención del aceite

Extracción por solvente

La extracción por solvente es uno de los métodos mayormente utilizados como un método convencional en la extracción de aceites, muchos coinciden que es el método más sencillo, aunque en nuestro caso utilizamos un solvente en lugar de agua como lo hacen en la destilación por arrastre de vapor.

En este tipo de extracción existe una difusión del solvente en las células de la materia prima, las cuales contienen al aceite, resultado una solución del aceite. Después de muchos experimentos se llegó a la conclusión de que el hexano es uno de los mejores solventes adecuados para ser utilizado debido principalmente a su bajo punto de ebullición.

Este proceso es descrito en la figura 1, donde se verifica que el solvente es reutilizado en el proceso, y que después de la extracción del aceite también se realiza un refinamiento.

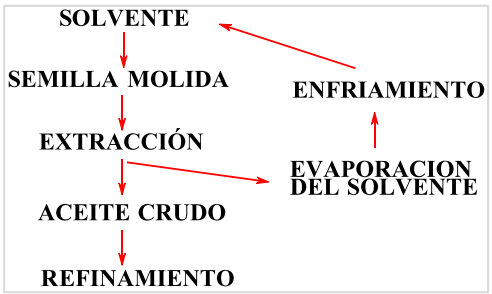


Figura 1. Proceso de extracción de aceite. (Autoria propia).

En la figura 2 se muestra el sistema utilizado para este tipo de extracción en el laboratorio, aquí sólo se muestra hasta la parte de obtención del aceite crudo. El experimento se lleva a cabo con 10 g de semilla molida y 100 mL de hexano, elevando la temperatura a 140°C con agitación constante, durante 24 horas.

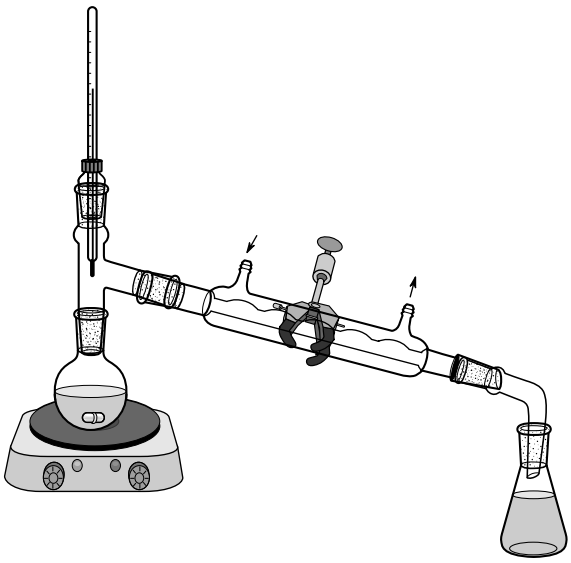


Figura 2. Sistema utilizado en el laboratorio para el proceso de extracción del aceite crudo por el método de destilación por solvente. (Autoria propia).

En el refinamiento (Figura 3) lo que se obtiene en el matraz será el aceite refinado, y se evapora y condensa en su totalidad el hexano. La condición es llevar el sistema a una temperatura de 160°C con agitación constante, hasta que no haya condensado, aproximadamente 4 horas.

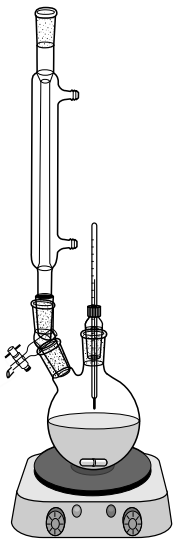


Figura 3. Sistema utilizado en el laboratorio para el proceso de refinamiento del aceite (Autoria propia).

Extracción por Soxhlet

Aunque en el proceso también se utiliza hexano como solvente, el equipo utilizado para esta extracción es el que se presenta en la figura 4. El proceso como tal es similar al presentado en la figura 1, aunque en este caso las semillas no se encuentran en el matraz, sino envueltas en un dedal colocado en la parte central del aparato Soxlet. La separación del soluto del solvente tiene lugar en el matraz de destilación, luego se deja el soluto en el matraz y los vapores de disolvente fresco vuelven al lecho sólido del material de muestra. La operación se repite hasta lograr la extracción completa, la temperatura de trabajo es de 140°C bajo agitación constante durante 24 horas, con 30 g de semillas molidas y 100 mL de hexano. Así también después del proceso es necesario pasar el liquido contenido en el matraz en el refinamiento lo cual se realiza igual que en el método de destilación, el proceso es igual al presentado en la figura 3.

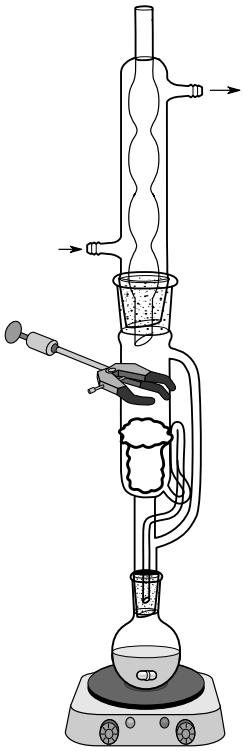
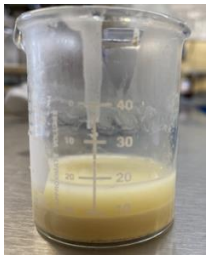
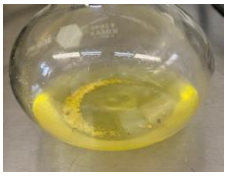


Figura 4. Sistema utilizado en el laboratorio para el proceso de extracción del aceite crudo por el método de extracción Soxhlet (Autoria propia).

Resultados y discusión

La siguiente tabla muestra los resultados de los análisis realizados a ambos productos obtenidos por los métodos de extracción, aunque ambos fueron realizados bajo condiciones similares, se verifica que se obtienen difefencias importantes en los análisis.

Tabla 1. Análisis reportado para las muestras de aceite obtenido por ambos métodos de extracción.

Tipo de Análsisis	Destilación	Soxhlet
Aceite crudo		
Aceite refinado		
Densidad g/mL	1.2450	0.9145
Indice de Refracción	1.4070	1.3866
Viscosidad	100 cp-200rpm	80 cp-200 rpm
pH	3.**3**	3.7

Los análsis presentados en la tabla 1 fueron realizados por los siguientes equipos, un densimetro digital Metler Toledo, un refractómetro tipo Abbe Reichert Mark II, un viscosimetro rotacional Brookfield DV2T, y un potenciómetro pH marca UltraBasic Benchtop.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo por transformada Fourier se realizó en un equipo Spectrum Two de Perkin Elmer, el espectro de infrarrojo muestra los tipos de uniones interatómicas y grupos estructurales presentes, por lo que fue importante su análisis.

Los espectros mostrados en la figura 5, representan el análisis del aceite obtenido a partir de la destilación, se verifican 3 espectros, uno de ellos corresponde a la muestra de aceite crudo, otro espectro se tomó para la muestra después de evaporar el hexano, aunque después de varios días hubo cambios en el aceite, éste se volvió con una consistencia tipo cera, se podría decir que se solidificó aunque no se endureció.

En los espectros se puede observar la aparición en la banda cercana a 2850 la vibración del enlace C=C del componente alifático, cercano a 1740 se encuentra la banda correspondiente a la vibración del doble enlace C=O el ester, existiendo también en 1463 un par de bandas correspondientes a la vibración C-H del metileno, también un juego de bandas de ester en 1120 a 1200 del enlace C-O, así existe también otra banda que corresponde tambien al enlace carbono hidrógeno del metileno en la posición 722.

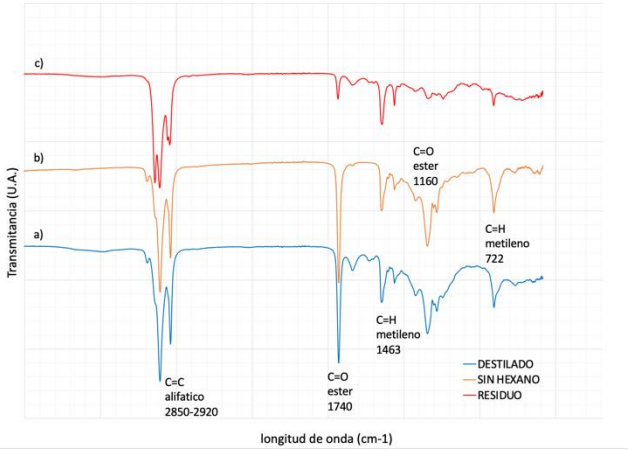


Figura 5. Espectros de las muestras de aceite obtenidas por el método de destilación, a) aceite crudo, b) aceite refinado c) residuo final.

La figura 6 corresponde al análisis de infrarrojo de las muestras obtenidas por el método soxhlet, se presentan bandas en las mismas posiciones de los espectros presentados para los aceites obtenidos por destilación, aunque se puede percatar que las intensidades son diferentes, y la banda en la posición 1160 no se presenta con gran intensidad, y en el aceite refinado ya no se encuentra, sólo se presentan 2 espectros ya que no hubo cambios posteriores después de evaporar el hexano de la mezcla con el aceite (refinamiento).

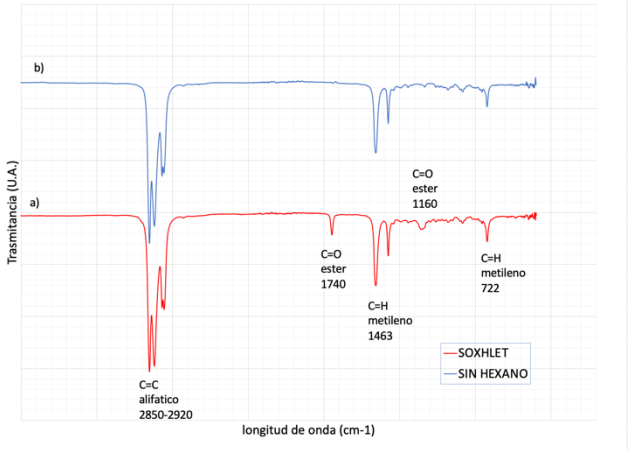


Figura 6. Espectros de las muestras de aceite obtenidas por el método soxhlet, a) aceite crudo b) aceite refinado.

En la figura 7 se presentan espectros de los aceites refinados obtenidos por ambos métodos, en ella se puede observar cómo se establece la variación de la intensidad de las bandas, así como la aparición de nuevas bandas para el espectro del aceite obtenido por destilación. Aquí puede observarse que la variación de las bandas presentadas es debido a la presencia de ésteres, lo cual se puede deducir que esta muestra tiene mayor cantidad de

triglicéridos, lo cual contiene glicerina con acidos grasos, es sabido que los ácidos grasos insaturados naturales con presencia de dobles enlaces llega a alterar la estructura lineal dandole una forma angular quedando en ácidos grasos saturados (forma en zig-zag) presentando un mayor empaquetamiento y dándole un punto de fusión más elevado (Sanz, 2009) , esto coincide con los resultados, el aceite obtenido por destilación a temperatura ambiente es sólido, lo que se puede traducir que su punto de fusión debería ser más elevado que el del aceite obtenido por soxhlet.

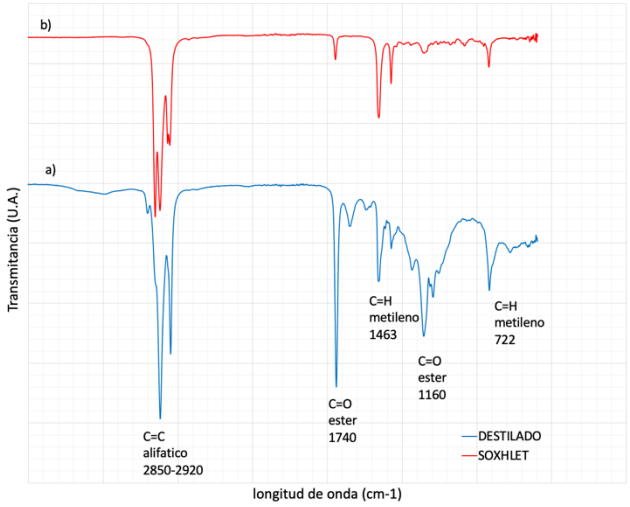


Figura 7. Comparación de los espectros de los aceites obtenidos por a) Destilación y b) Soxhlet.

Conclusiones

De acuerdo a nuestra investigación bibliográfica se encontró que existen estudios que muestran que dependiendo del método de extracción los aceites presentan pequeñas diferencias, en nuestro caso se verifican diferencias mucho mayores.

Se llegó a obtener a partir de dos métodos convencionales aceite de mostaza, teniendo como solvente el hexano, en ambos casos el solvente se recupera para poder ser reutilizado en el proceso.

Es necesario realizar mayor análisis para prodecer a realizar una evaluación acerca del uso que se puede tener para ambos aceites, de sualquier forma es probable que el uso final no sea de consumo debido a que se utiliza hexano como agente de extracción.

Se puede realizar como trabajo a futuro la transesterificación del producto obtenido por medio del método de destilación, de acuerdo a los resultados reportados por espectroscopia de infrarrojo, aunque se podria considerar el otro producto para poder realizar las comparaciones pertinentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos SIP-20201603 y SIP-20200359 por la asistencia económica para la realización de los experimentos propuestos.

Referencias

Arriaga D.A (2018). Producción de glucosilatos en mostaza blanca (Sinapis alba L.) con factores modificadores de metabolismo en invernadero. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Querétaro. México.

Dotor R.M.Y., Cabezas G.M. (2014). Mecanismo de Resistencia Sistémica en plantas. Tesis de Maestría. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia.

Iberian Coppers S.A. (2016), Métodos de extracción, recuperado el 12 de noviembre del 2020 de https://www.copper-alembic.com/es/pagina/metodos-de-extraccion.

Martinez B.L. (2007). Biofumigación con acolchado plástico e incorporación de materia orgánica y organismos antagónicos para el manejo ecológico de plagas. Tesis de Licenciatura. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila, México.

Mejia B., López A., Guerrero J.A. (2011). Mostaza: caracteristicas químicas, botánicas y sus aplicaciones en el área de alimentos, *Temas selectos en alimentos,* 5, 1, 32-40.

Peredo H.A., Paloy E., López A. (2009). Aceites escenciales: métodos de extracción, *Temas Selectos de Ingeniería en Alimentos, 3,*1, 24-32.

Sanz A. (2009). Tecnología de grasas y aceites, recuperado el 12 de noviembre del 2020 de https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-02.php

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de nuevos triazolil-glicoconjugados con un fragmento carbazol

González Garrido Luis Diego, Corona Sánchez Ricardo, Lomas Romero Leticia*, González Sebastián Lucero, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lara Corona Víctor Hugo

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., C.P. 09340 Ciudad de México, México.

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

Recibido:
12/marzo/2020

Aceptado:
26/octubre/2020

Palabras clave:
Carbazol,
1,2,3-triazol,
carbohidrato

Keywords:
Carbazole,
1,2,3-triazole,
carbohydrate

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de tres nuevos híbridos carbazol-triazol-carbohidrato los cuales podrían ser de potencial utilidad como inhibidores de la enzima α-glucosidasa. Los derivados de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos fueron preparados mediante una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (I) (CuAAC) entre glucosilazidas (derivadas de la glucosa y de los diacetónidos de la gluco- y alofuranosa) y el 9-propargil-9H-carbazol. Los triazolil-glicoconjugados con un fragmento carbazol se obtuvieron en buenos rendimientos empleando condiciones de microondas y en cortos tiempos de reacción. Estos productos fueron caracterizados adecuadamente por técnicas espectroscópicas convencionales.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of three new carbazole-triazole-carbohydrate hybrids is presented, which could be potentially useful as inhibitors of the enzyme α-glucosidase. The 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole derivatives were prepared by a copper (I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition reaction (CuAAC) between glucosylazides (derived from glucose and from the diacetonides of gluco- and alofuranose) and 9-propargyl-9H-carbazole. Triazolyl-glycoconjugates with a carbazole fragment were obtained in good yields using microwave conditions and in short reaction times. These products were adequately characterized by conventional spectroscopic techniques.

Introducción

Los 1,2,3-triazoles son compuestos heterocíclicos que contienen dos átomos de carbono y tres de nitrógeno en las posiciones 1,2,3. (Amblard et al., 2009) Es un motivo estructural importante en varios fármacos (Figura 1) como por ejemplo el Mubritinib (un inhibidor de la proteína quinasa) y el Tazobactam (un antibiótico); así como en compuestos biológicamente activos que poseen propiedades como antifúngicos, antibacterianos, anti-cancerígenos, antiinflamatorios, analgésicos, etc. (Witczak, 2010) Además, compuestos derivados de estos heterociclos han sido identificados como farmacóforos que poseen un conjunto de características estéricas y electrónicas que son necesarias para garantizar las interacciones supramoleculares óptimas con una diana biológica específica y también para desencadenar o inhibir su respuesta biológica. (Asif, 2016; Rani, 2014).

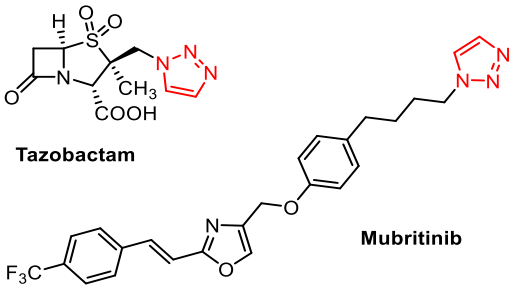


Figura 1. Ejemplo de fármacos con un anillo de triazol en su estructura.

Por otra parte, el carbazol es un heterociclo tricíclico con un sistema de anillo de 14 electrones π, compuesto por dos anillos de benceno fusionados en las posiciones 2,3 y 4,5 de un anillo de pirrol. (Das et al., 1965) El carbazol y sus derivados tienen un alto impacto comercial debido a su importancia farmacéutica. El anillo del carbazol está presente en una gran variedad de sustancias medicinales activas de forma natural y un sin número de moléculas sintéticas con propiedades biológicas. (Vishnu et al., 2019) Recientemente, se ha reportado que algunos derivados de carbazol pueden actuar de manera efectiva como inhibidores de la enzima α-glucosidasa la cual está implicada en el control de los niveles de glucosa en sangre de pacientes con diabetes mellitus (Figura 2).

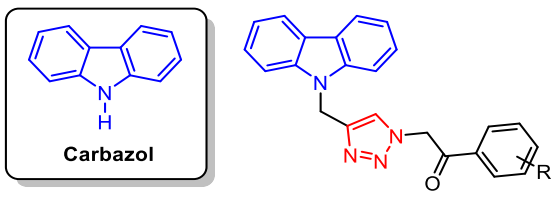


Figura 2. Estructura del carbazol y ejemplo de derivados de carbazol con actividad inhibitoria de a-glucosidasa.

Estos derivados son unos de los primeros ejemplos de inhibidores de glucosidasas que no contienen carbohidratos en su estructura, lo que los convierte en compuestos representativos para la búsqueda de nuevos derivados con alguna actividad mejorada.

Una de las rutas sintéticas por excelencia para la formación de moléculas híbridas es la cicloadición alquino-azida catalizada por Cu (I) o "reacción click" que produce 1,2,3-triazoles de manera rápida y eficaz (Figura 3). (Huisgen et al., 1967; Suárez, 2012) Se ha demostrado que el enfoque de la química "click" sirve como una herramienta prometedora para acoplar biomoléculas, como los carbohidratos, a compuestos de interés terapéuticamente relevantes para de esta manera mejorar su biodisponibilidad, bioactividad o bien redirigirlas como fármacos eficaces. (Tripathi, 2013).

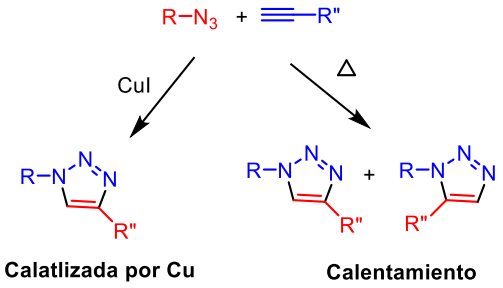


Figura 3. Reacción "click" para la formación de triazoles.

En este trabajo, se presenta la síntesis de nuevas moléculas híbridas carbazol-triazol-carbohidrato mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos terminales, catalizada por cobre (I) y asistida por calentamiento con microondas.

Metodología

Todos los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó gel de sílice Merck (tipo 60, 0,063-0,200 mm) para la cromatografía en columna. Todos los compuestos se caracterizaron mediante espectros de IR, realizados en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, mediante técnica ATR y todos los datos están expresados como números de onda (cm^{-1}). Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Fisher-Johns y están sin corregir. Los espectros de RMN se realizaron en espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) y los desplazamientos químicos se dan en ppm con TMS como referencia. Los experimentos de irradiación de microondas se realizaron usando un microondas CEM. La temperatura de reacción se controló mediante un sensor de infrarrojos en la pared exterior de la reacción.

Síntesis de N-propargil carbazol (1)

En un matraz de bola se disolvió el carbazol (1.00 g, 5.98 mmol) en 5 mL de *N*,*N*-dimetilformamida (DMF). Posteriormente se añadió hidróxido de potasio (KOH) (0.671 g, 2 eq) y se dejó en agitación a 0°C durante 1 hora. Posteriormente se añadió bromuro de propargilo (1.065 mL, 2 eq). Después de 72 h en agitación a temperatura ambiente se añadieron 30 mL de diclorometano (DCM) y se realizaon lavados con agua (3 x 20 mL) a la fase orgánica.

La fase orgánica se secó con sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhídro y se eliminó el disolvente utilizando una bomba de vacío. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (98:2).

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (4)

Se disolvió la 1,2:5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (503 mg, 1.93 mmol) en DCM (20 mL) y piridina (1 mL), la mezcla de reacción se llevó a 0°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 mL, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Se realizó extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario se disolvió en DMF (25mL) y se colocó en agitación a 0°C.

Posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol) y se dejó durante 3h bajo agitación a temperatura ambiente. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo y agua, posteriormente, la fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (90:10).

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-alofuranosa (9)

Parte A

Se colocaron la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (1g, 3.842 mmol) con TBAHS (0.260g, 7.68 mmol) y TEMPO (0.30g, 0.067mmol) 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 (silica gel, hexano: acetato de etilo, 2:1) obteniendose un sólido blanco en un 90% de rendimiento correspondiente a la 1,2:5,6–di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa.

Parte B

Se disolvió la 1,2:5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (503 mg, 1.93 mmol) en DCM (20 mL) y piridina (1 mL), la mezcla de reacción se llevó a 0°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 mL, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Se realizó extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario se disolvió en DMF (25mL) y se colocó en agitación a 0°C.

Posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol) y se dejó durante 3h bajo agitación a temperatura ambiente. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo y agua, posteriormente, la fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (90:10).

Síntesis de 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosilazida. (11)

Parte A

Se disolvió D-glucosa (1 g, 5.5 mmol, 1,0 equiv.) en piridina seca (10 ml) y se enfrió a 0 ° C. Posteriormente se añadió gota a gota anhídrido acético (10 ml) a 0 ° C. Después de 6 h, la mezcla de reacción se vertió a una mezcla de agua helada que luego se extrajo con acetato de etilo (3 X 15 mL) y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad y el crudo correspondiente a la glucosa pentaacetilada se utilizó directamente en el siguiente paso de la reacción.

Parte B

Se disolvió glucosa pentacilada (600 mg) en diclorometano (5 ml) y se adicionaron 5 mL de HBr en ácido acético gota a gota. Después de 2 horas, toda la mezcla de reacción se evaporó a sequedad para obtener el producto crudo que contiene tetra-O-acetil α-bromo glucosa. Esto fue utilizado en el siguiente paso sin más purificación.

Parte C

A una solución de tetra-O-acetil α-bromo glucosa (200 mg, 0.48 mmol, 1,0 equiv.) en DMF seco 5 ml), se añadió azida de sodio (30 mg) y se dejó agitar la reacción a temperatura ambiente durante 16 h.

Después de este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó luego con agua y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica se secó sobre sodio anhidro. sulfato y se evaporó hasta sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna para producir el producto puro.

Síntesis de 9-((1-(3-Desoxi-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-allofuranosa-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-carbazol. (12a)

En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil carbazol **1a** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2a** (69.47 mg, 1 eq), yoduro de cobre (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (0.016 mL, 0.4 eq) en 1.5 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se calentó con irradiación de microondas (MW) durante 80 min a 100°C. Posteriormente, el producto fue purificado a través de una recristalización simple con EtOH.

Sólido blanco (63%). Pf: 106-108 °C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 1453, 1210, 1159, 1066, 1009, 746, 724. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.59 – 7.25 (m, 4H), 7.27 – 6.83 (m, 3H), 6.11 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.06 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.68 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.09 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.77 (dd, *J* = 8.7, 6.1 Hz, 1H), 3.71 (dd, *J* = 8.7, 5.3 Hz, 1H), 2.79 (dt, *J* = 9.3, 5.7 Hz, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 0.69 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 140.0, 125.9, 123.6, 123.2, 120.4, 119.5, 112.4, 109.5, 108.6, 106.3, 83.2, 80.6, 72.0, 67.5, 65.7, 38.8, 29.7, 26.7, 26.6, 26.1, 24.4.

Síntesis de 9-((1-(3-Desoxi-1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranosa-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metill)-9H-carbazol. (12b)

En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil carbazol **1a** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2b** (69.47 mg, 1 eq), yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.4 eq) en 4 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La mezcla de reacción se dejó en agitación a 50°C durante 18h. Finalmente se purificó en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (80:20), obteniendo un sólido blanco.

Sólido blanco (58%). Pf: 203-204 °C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 1453, 1374, 1204, 1117, 1021, 840, 749, 721. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 4H), 7.25 – 7.18 (m, 3H), 5.82 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 5.67 (d, *J* = 16.9 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H), 4.94 (dd, *J* = 9.2, 4.8 Hz, 1H), 4.67 (t, *J* = 4.3 Hz, 1H), 4.07 – 4.00 (m, 2H), 3.86 (dd, *J* = 8.9, 6.2 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 8.9, 5.1 Hz, 1H), 1.29 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 0.73 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 140.1, 125.8, 123.1, 122.2, 120.3, 119.4, 113.5, 109.8, 108.8, 104.2, 79.0, 78.0, 75.7, 66.2, 63.4, 38.9, 29.6, 26.2, 26.1, 25.5, 24.7.

Síntesis de 9-((tetraacetilglicosil-2-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-carbazol. (12c)

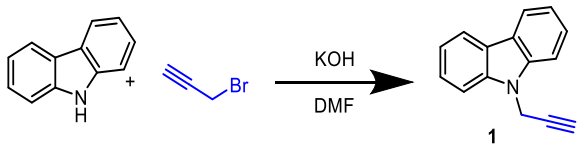
En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil carbazol **1a** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2c** (90.9 mg, 1 eq), yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.2 eq) y N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.4 eq) en 1.5 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se llevó a cabo por microondas (MW) durante 80 min a 100°C. Posteriormente, se llevó a cabo una recristalización simple con EtOH.

Sólido blanco (89%). Pf: 243-244 °C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 12924, 2456, 1373, 1245, 1219, 1059, 1029, 845, 792. H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 3.8, 1.5 Hz, 4H), 7.35 (s, 1H), 7.26 (ddd, *J* = 8.1, 6.0, 2.9 Hz, 2H), 5.72 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 5.40 – 5.17 (m, 2H), 5.11 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 4.18 (dd, *J* = 12.6, 5.0 Hz, 1H), 4.04 (dd, *J* = 12.6, 2.2 Hz, 1H), 3.88 (ddd, *J* = 10.2, 5.0, 2.2 Hz, 1H), 2.01 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.71 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 170.4, 169.8, 169.2, 168.6, 145.1, 140.0, 126.0, 123.2, 120.4, 120.2, 119.5, 108.7, 85.6, 75.1, 72.5, 70.1, 67.6, 61.4, 38.7, 20.6, 20.4, 20.4, 19.9.

Resultados y discusión

Preparación del alquino terminal

Se procedió a sintetizar las materias primas requeridas para la síntesis de los híbridos carbazol-carbohidrato. Inicialmente nos enfocamos en la preparación del alquino necesario para efectuar las reacciones de cicloadición. En este sentido, decidimos que la manera más simple de introducir un alquino en nuestro sistema es mediante la *N*-propargilación del carbazol, la cual se realizó adicionando KOH a una solución de carbazol y bromuro de propargilo en DMF. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del carbazol propargilado.

El compuesto fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas convencionales, donde el espectro infrarrojo ratifica la presencia del alquino terminal por la banda en 3264 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C_{sp}-H que es típica en este tipo de alquinos. Además, la banda que aparece circa 2100 cm^{-1} concierne a la vibración del enlace C≡C. Con respecto al espectro de RMN ^{1}H (Figura 4) del compuesto se distingue una señal triple en 2.20 ppm que corresponde al protón del alquino terminal y una señal doble en 4.95

ppm asociada al metileno del fragmento propargilo. La presencia del anillo de carbazol *N*-sustituido queda en evidencia por las 3 señales que aparecen en la zona aromática del espectro entre 7.2 y 8.0 ppm que corresponden a los ocho hidrógenos de dicho anillo heterocíclico.

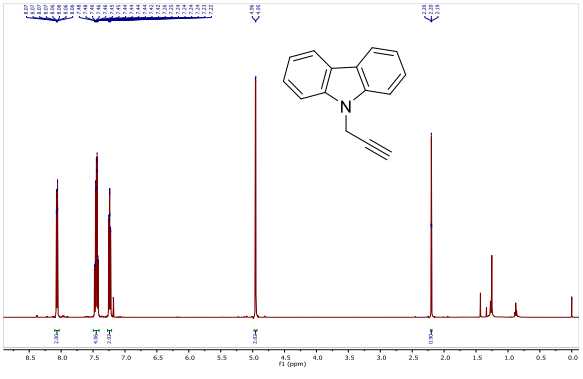
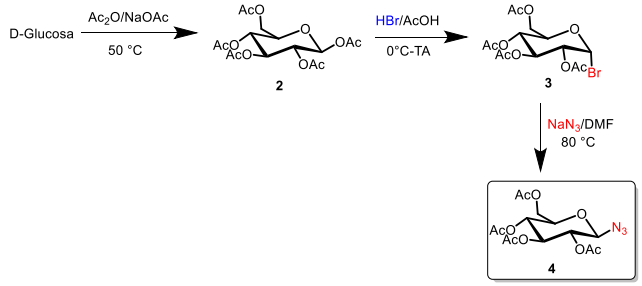


Figura 4. Espectro de RMN de 1H del compuesto **1.**

Preparación de las glicosilazidas

Una vez preparado el alquino requerido para las reacciones de cicloadición, en la segunda parte de este proyecto se llevó a cabo la síntesis de tres glucosilazidas derivadas de carbohidratos tales como glucosa, glucofuranosa y alofuranosa. En primer lugar, la síntesis de la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida, se llevó a cabo en un proceso de tres pasos a partir de la D-glucosa (Esquema 2).



Esquema 2. 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida**.**

Cuando la glucosa se hace reaccionar con anhídrido acético (Ac_2O) en presencia de acetato de sodio a 50 °C es posible formar la 1,2,3,4,6-penta-O-acetil-β-D-glucopiranosa **2**. Este compuesto fue transformado posteriormente al bromuro de 2,3,4,6-tetra-O-acetil-α-D-glucopiranosilo **3** mediante el tratamiento de **2** con ácido bromhídrico en ácido acético glacial (AcOH) a 0 °C durante 1 hora. Finalmente, la reacción de este compuesto bromado con azida de sodio en DMF a 80°C produce la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida **4** como un sólido blanco cristalino en un 83% de rendimiento. Con respecto a la caracterización, el espectro infrarrojo muestra una banda en 2117 cm^{-1} que corresponde al grupo azida y las señales características de los grupos acetilo se encuentran alrededor de 1750 cm^{-1}. En el espectro RMN ^1H se observa la presencia de cuatro señales simples que integran para tres hidrógenos cada una que, corresponden a los cuatro grupos acetatos de la molécula (Figura 5).

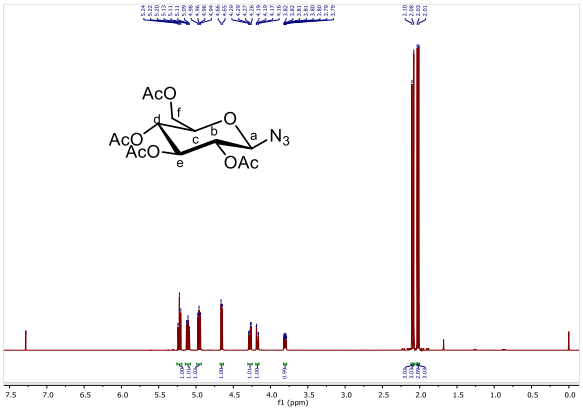
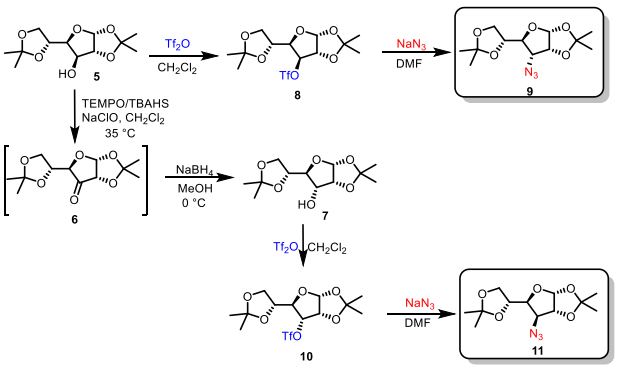


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4.**

Posteriormente, nos enfocamos en la síntesis de azidas derivadas de glucofuranosa **5** y alofuranosa **7**. Para este fin, fue necesario preparar en primera instancia la alofuranosa, la cual fue sintetizada mediante una secuencia de dos pasos que implican una oxidación del alcohol de la glucofuranosa **5** con la subsecuente reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria formada (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de azidas derivadas de glucofuranosa y alofuranosa.

Cuando la glucofuranosa 5 se hace reaccionar con sulfato ácido de tetrabutilamonio (TBAHS) y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperinidilloxi (TEMPO) en una solución de DCM e hipoclorito de sodio comercial al 5% (Cloralex), es posible oxidar el alcohol de la glucofuranosa a la respectiva cetona 6, que se obtiene como un aceite de color amarillo es cual es tratado inmediatamente con borohidruro de sodio en metanol para reducir de manera estereoselectiva el compuesto 6 y obtener la alofuranosa

7 por la inversión del C-3. Este compuesto fue obtenido como un sólido blanco (pf=71-73 °C) después de su purificación por cromatografía en columna. Con los carbohidratos en mano, el siguiente paso fue triflar el alcohol de los respectivos carbohidratos **5** y **7** empleando anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10 °C. Después de 30 minutos de reacción y con el posterior tratamiento de la reacción es posible obtener un aceite de color naranja el cual fue inmediatamente disuelto en DMF y la solución resultante se hizo reaccionar con 2 equivalentes de azida de sodio a 80 °C durante toda la noche. Al término de este tiempo y después de su purificación por cromatografía en columna es posible aislar las correspondientes azidas **9** y **11** en un 35 % y 81% de rendimiento, respectivamente. Es importante resaltar que la azida **9** (proveniente de la glucofuranosa) se obtiene en bajos rendimientos debido a que en la reacción, además de la azida esperada, se observa la formación del producto de eliminación del triflato intermediario que en algunos intentos, se obtuvo incluso en mayor cantidad que la respectiva azida.

Al igual que la azida **4**, las azidas **9** y **11** fueron caracterizadas por las técnicas de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C. A manera de ejemplo, se muestra el espectro de RMN de ^{1}H de la azida 11 (Figura 6).

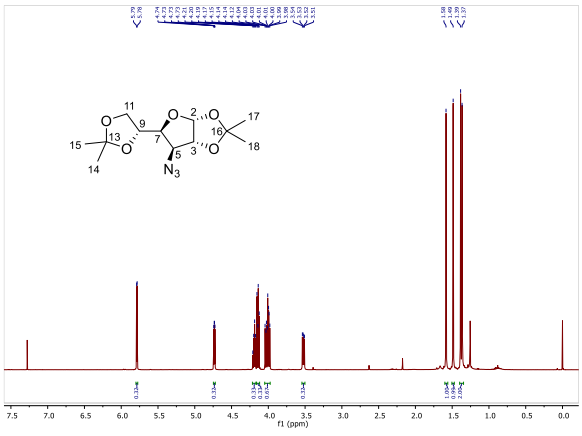
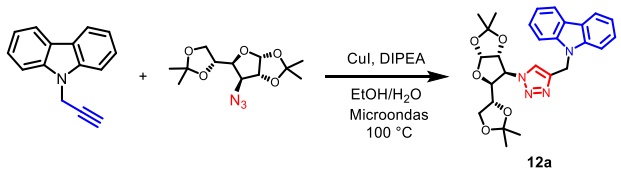


Figura 6. Espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **11.**

En el espectro de RMN ^{1}H de este compuesto se observa en la zona de protones alifáticos, cuatro señales simples que integran para tres hidrógenos cada una correspondientes a los grupos metilo de los acetales que funcionan como grupos protectores en el carbohidrato. La señal doble en 5.77 ppm se asigna al H-2, mientras que las señales dobles de dobles (dd) en 4.73 ppm 3.52 ppm corresponden al H-3 y H-7, respectivamente. La integración de las demás señales corresponde con los cuatro hidrógenos restantes del fragmento de carbohidrato. Es importante resaltar que no se observa ninguna señal correspondiente a un grupo OH lo que indica que la sustitución de dicho grupo por la azida se ha llevado con éxito.

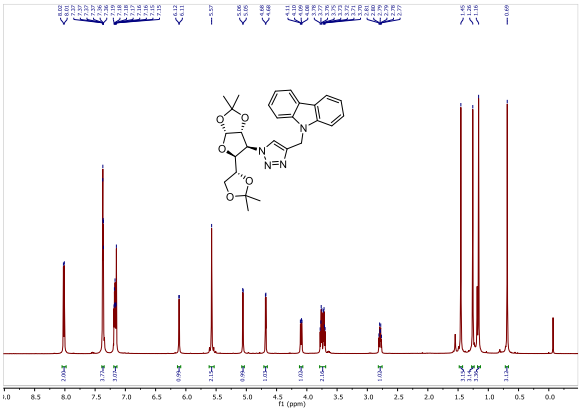
Preparación de triazolil-glicoconjugados con un fragmento triazol

Una vez que se han preparado las azidas necesarias, la siguiente etapa consistió en sintetizar tres nuevos híbridos indol-triazol-carbohidrato mediante reacciones de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre. En primer lugar, se probó la reacción de cicloadición entre la azida **11** y el *N*-propargil carbazol **1**. Las condiciones de reacción probadas para sintetizar el correspondiente triazol fueron el uso de CuI y diisopropiletilamina (DIPEA) en una mezcla de EtOH-H_2O como disolvente (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de triazolil-glicoconjugados con un fragmento triazol.

Con las condiciones indicadas fue posible aislar el triazol **12a**, después de su purificación en cromatografía, en un 63 % de rendimiento como un sólido blanco (pf = 150 – 152°C). Este nuevo triazol fue caracterizado por espectroscopía de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C. La formación del anillo de 1,2,3-triazol se confirma mediante la señal simple en 7.36 ppm que corresponde al anillo de triazol (H-5) y que en el espectro se encuentra traslapada con señales del anillo del carbazol (Figura 7). La presencia del fragmento carbohidrato se ve claramente por las cuatro señales en la zona alifática que corresponde a los grupos -CH_3 de los acetales del carbohidrato. Por otro lado, la presencia del fragmento carbazol se hace evidente por la presencia de tres señales en la zona aromática que en total integran para los ocho protones del anillo de carbazol.



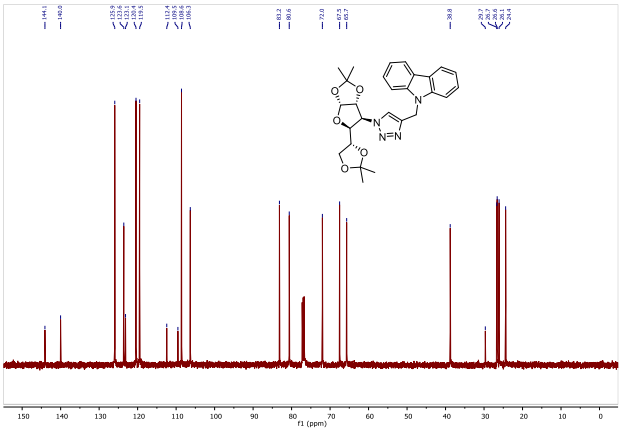
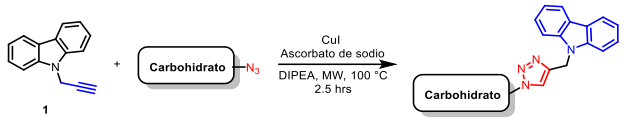
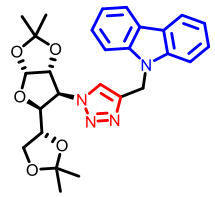
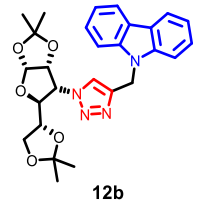
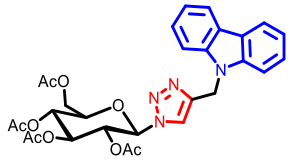


Figura 7. Espectro de RMN de ^{1}H y ^{13}C del compuesto **12a.**

Una vez que se preparó este triazol, se extrapolaron las mismas condiciones para la síntesis de otros triazoles derivados de las otras azidas que se prepararon. En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos al respecto.

Tabla 1. Síntesis de triazolil-glicoconjugados con un fragmento triazol.



Producto	Apariencia	Rendimiento
 **12a**	Sólido blanco	63%
 **12b**	Sólido blanco	58%
 **12c**	Sólido blanco	89%

Conclusión

Se sintetizó un compuesto alquino terminal, *N*-propargil carbazol en rendimientos moderados junto con tres glucosilazidas derivadas de glucosa, glucofuranosa y alofuranosa. Además, se implementó una metodología a partir del calentamiento por microondas para la síntesis de nuevas moléculas híbridas carbazol-triazol-carbohidrato que involucra una reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (I) junto con un sistema CuI/DIPEA, el cual mostró ser el adecuado para la síntesis de estos nuevos 1,2,3- triazoles los cuales podrían tener potencial aplicación como inhibidores de la α-glucosidasa.

Referencias

Amblard F., Cho J., Schinazi F. (2009). Cu(I)-catalyzed Huisgen azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition reaction in nucleoside, nucleotide, and oligonucleotide chemistry *Chem. Rev*., *109*, 4207–4220.

Asif M. (2016). Biological Potentials of Biological Active Triazole Derivatives: A Short. Review *Organic Chem Curr Res*. *5*, 1-8.

Das K.C., Chakrabort, D.P., Bose, P.K. (1965). *Antifungal activity of some constituents of* Murraya koenigii spreng. Experientia, 21(6), 340–340.

Huisgen R., Szeimies G. Möbius L. (1967). 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chemische Berichte,* 100(8), 2494–2507.

Rani P. (2014). 1,2,3-triazole and its applications in various fields. *International Refereed Journal of Reviews and Research*, *2.*

Suárez A. (2012). Reacciones de cicloadición 1,3-dipolares a alquinos catalizadas por cobre. *An. Quím*., *108(4)*, 306–313.

Tripathi R., Dwivedi P., Sharma, A., Kushwaha D., Tiwari V. (2013). Click Chemistry in Glycoscience. 293–323.

Vishnu J., Arun S., Mahendra N., Ramendra P. (2019). The Chemistry of Heterocycles: Nomenclature and Chemistry of Three to Five Membered Heterocycles. 222-226.

Witczak Z.J. (2010). Recent Advances in the Synthesis of Functionalized Carbohydrate Azides. *Carbohydr. Chem*, *36*, 176–193.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Síntesis de nuevos híbridos indol-1,2,3-triazol-carbohidrato

Matías Gutiérrez Jessica Alejandra, Corona Sánchez Ricardo, González Garrido Luis Diego, Lomas Romero Leticia*, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lara Corona Víctor Hugo

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., 09340 Ciudad de México, México.

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

Recibido:
12/marzo/2020

Aceptado:
27/marzo/2020

Palabras clave:
Indol,
1,2,3-triazol,
carbohidrato

Keywords:
Indole,
1,2,3-triazole,
carbohydrate

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de tres nuevos derivados de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos que contienen un fragmento indol y un carbohidrato. Los híbridos indol-1,2,3-triazol-carbohidrato se prepararon mediante una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (I) (CuAAC) entre el *N*-propargil indol y tres diferentes glucosil azidas, a saber: 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida, 3-desoxi-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-*α*-D-gluco furanosa y su diasterómero la 3-desoxi-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-*α*-D-alofuranosa. Se encontró que con el sistema CuI/DIPEA/EtOH:H_2O y calentamiento por microondas, los glicoconjugados esperados se obtienen en buenos rendimientos. Estos nuevos compuestos fueron caracterizados adecuadamente por técnicas espectroscópicas convencionales.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of three new 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole derivatives containing an indole fragment and a carbohydrate moiety is described. The indole-1,2,3-triazole-carbohydrate hybrids were prepared by a copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction (CuAAC) between the *N*-propargyl indole and three different glucosyl azides, namely: 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl azide, 3-deoxy-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-*α*-D-gluco furanose and its diastereomer 3-deoxy-3-azido-1,2: 5,6-di-O-isopropylidene- α-allofuranose. It was found that with the CuI/DIPEA/EtOH:H_2O system and microwave heating, the expected glycoconjugates were obtained in good yields. These new compounds were adequately characterized by conventional spectroscopic techniques.

Introducción

La diabetes mellitus, más conocida como diabetes tipo 2, es una enfermedad crónica que se ha convertido en un problema de salud pública que ha afectado a los países occidentales durante los últimos tiempos. En los pacientes con diabetes, la presencia de grandes cantidades de glucosa en sangre es uno de los principales factores para la aparición de complicaciones agudas de la enfermedad (Feinglos y Bethels, 2001).

Dentro de los agentes terapéuticos utilizados para esta enfermedad se encuentran los inhibidores de alfa-glucosidasa: acarbosa, miglitol y vogliobosa (Figura 1). Los 2 primeros se encuentran disponibles en el mercado y son un tipo de medicamentos utilizados para tratar la diabetes tipo 2. Estos fármacos, actúan inhibiendo la absorción de carbohidratos a nivel intestinal después de una comida, disminuyendo la hiperglucemia postprandial (Mateos et al., 2002).

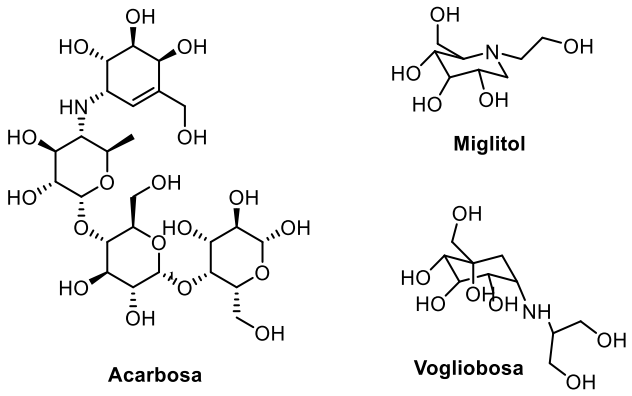


Figura 1. Ejemplo de fármacos empleados como inhibidores de la α-glucosidasa.

El indol es un heterociclo con nitrógeno que ocupa una posición central en la química orgánica y se considera una estructura "privilegiada" en la química medicinal (Horton y Bourne, 2003). El fragmento indol se encuentra en un gran número de compuestos activos asociados con el tratamiento de varias enfermedades tales como el cáncer (Sherer y Snape, 2015), VIH (Zhou et al., 2011) y la diabetes tipo 2 (Kuhn et al., 2006).

El anillo de indol también está presente en muchos productos naturales, estructuras que poseen una gran variedad de actividades biológicas y, por lo tanto, constituyen objetivos en la química orgánica sintética. Además, de manera particular, existen reportes que indican que algunos derivados de indol pueden ser inhibidores eficientes de la enzima alfa-glucosidasa M. (Taha et al., 2017) (Figura 2).

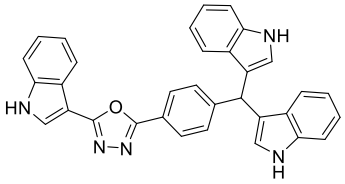


Figura 2. Ejemplo de derivados de indol con actividad inhibitoria de a-glucosidasa.

Por otro lado, los carbohidratos son biomoléculas esenciales para la vida, que en su forma más simple (monosacáridos) constituyen la fuente de energía principal de los organismos vivos. La mayoría de los carbohidratos se encuentran en forma de moléculas complejas como glicanos (oligosacáridos y polisacáridos) y gliconjugados (glicoproteínas y glicolípidos) (Tiwari et al., 2012). Entre todos los glicoconjugados conocidos, los triazolil-conjugados han adquirido relevancia como blancos sintéticos de interés biológico. Los triazolil glicoconjugados comprenden moléculas que poseen un fragmento triazol unido a una cadena principal de carbohidratos en la posición anomérica (es decir, glicosil triazoles) o en posiciones no anoméricas en los que estos fragmentos estructurales no están directamente conectados.

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de nuevos compuestos que puedan inhibir la actividad de la enzima α-glucosidasa es una estrategia terapéutica para el control de los niveles de glucosa en sangre en pacientes con diabetes. En la actualidad, la síntesis de estos agentes terapéuticos de basa principalmente en el desarrollo de nuevos compuestos derivados de carbohidratos que emulen la actividad de la acarbosa. Es por lo anterior que en este trabajo nos proponemos preparar nuevas moléculas hibridas indol-carbohidrato unidas mediante un anillo de 1,2,3-triazol, las cuales probablemente muestren una potencial actividad como inhibidores de α-glucosidasa.

Metodología

Todos los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó gel de sílice Merck (tipo 60, 0,063-0,200 mm) para la cromatografía en columna.

Todos los compuestos se caracterizaron mediante espectros de IR, realizados en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, mediante técnica ATR y todos los datos están expresados como números de onda (cm^{-1}). Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Fisher-Johns y están sin corregir.

Los espectros de RMN se realizaron en espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) y los desplazamientos químicos se dan en ppm con TMS como referencia. Los experimentos de irradiación de microondas se realizaron usando un microondas CEM. La temperatura de reacción se controló mediante un sensor de infrarrojos en la pared exterior de la reacción.

Síntesis de N-propargil indol (1)

En un matraz de bola se disolvió el indol (1.00 g, 5.98 mmol) en 5 mL de *N*,*N*-dimetilformamida (DMF). Posteriormente se añadió hidróxido de potasio (KOH) (0.671 g, 2 eq) y se dejó en agitación a 0°C durante 1 hora. Posteriormente se añadió bromuro de propargilo (1.065 mL, 2 eq). Después de 72 h en agitación a temperatura ambiente se añadieron 30 mL de diclorometano (DCM) y se realizaon lavados con agua (3 x 20 mL) a la fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhídro y se eliminó el disolvente utilizando una bomba de vacío. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (98:2).

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (4)

Se disolvió la 1,2:5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (503 mg, 1.93 mmol) en DCM (20 mL) y piridina (1 mL), la mezcla de reacción se llevó a 0°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 mL, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Se realizó extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario se disolvió en DMF (25mL) y se colocó en agitación a 0°C. Posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol) y se dejó durante 3h bajo agitación a temperatura ambiente. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo y agua, posteriormente, la fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (90:10).

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-alofuranosa (9)

Parte A

Se colocaron la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (1g, 3.842 mmol) con TBAHS (0.260g, 7.68 mmol) y TEMPO (0.30g, 0.067mmol) 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 (silica gel, hexano: acetato de etilo, 2:1) obteniendose un sólido blanco en un 90% de rendimiento correspondiente a la 1,2:5,6–di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa.

Parte B

Se disolvió la 1,2:5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (503 mg, 1.93 mmol) en DCM (20 mL) y piridina (1 mL), la mezcla de reacción se llevó a 0°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 mL, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Se realizó extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario se disolvió en DMF (25mL) y se colocó en agitación a 0°C. Posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol) y se dejó durante 3h bajo agitación a temperatura ambiente. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo y agua, posteriormente, la fase orgánica se lavó con solución saturada de cloruro de sodio. Finalmente, se purificó el producto crudo en cromatografía por columna, empleando una mezcla de hexano y acetato de etilo (90:10).

Síntesis de 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosilazida (10)

Parte A

Se disolvió D-glucosa (1 g, 5.5 mmol, 1,0 equiv.) en piridina seca (10 ml) y se enfrió a 0°C. Posteriormente se añadió gota a gota anhídrido acético (10 ml) a 0°C. Después de 6 h, la mezcla de reacción se vertió a una mezcla de agua helada que luego se extrajo con acetato de etilo (3 X 15 mL) y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad y el crudo correspondiente a la glucosa pentaacetilada se utilizó directamente en el siguiente paso de la reacción.

Parte B

Se disolvió glucosa pentacilada (600 mg) en diclorometano (5 ml) y se adicionaron 5 mL de HBr en ácido acético gota a gota. Después de 2 horas, toda la mezcla de reacción se evaporó a sequedad para obtener el producto crudo que contiene tetra-O-acetil α-bromo glucosa. Esto fue utilizado en el siguiente paso sin más purificación.

Parte C

A una solución de tetra-O-acetil α-bromo glucosa (200 mg, 0.48 mmol, 1,0 equiv.) en DMF seco 5 ml), se añadió azida de sodio (30 mg) y se dejó agitar la reacción a temperatura ambiente durante 16 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó luego con agua y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica se secó sobre sodio anhidro. sulfato y se evaporó hasta sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna para producir el producto puro.

Síntesis del compuesto indol-triazol-glucosa (13)

En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil indol **1** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2a** (69.47 mg, 1 eq), yoduro de cobre (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (0.016 mL, 0.4 eq) en 1.5 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se calentó con irradiación de microondas (MW) durante 80 min a 100°C. Posteriormente, el producto fue purificado a través de una recristalización simple con EtOH.

Sólido blanco (67%). Pf: 131-133°C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 1736, 1458, 1368, 1213, 1029, 735. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 (dt, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.35 (dq, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 1H), 7.21 (ddd, *J* = 8.3, 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.12 (ddd, *J* = 8.0, 7.1, 1.0 Hz, 1H), 6.55 (dd, *J* = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 5.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 5.40 – 5.27 (m, 2H), 5.16 (dd, *J* = 10.2, 9.1 Hz, 1H), 4.24 (dd, *J* = 12.6, 5.0 Hz, 1H), 4.10 (dd, *J* = 12.6, 2.2 Hz, 1H), 3.93 (ddd, *J* = 10.2, 5.0, 2.2 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.79 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 170.4, 169.8, 169.2, 168.8, 145.4, 128.8, 127.7, 122.0, 121.1, 120.3, 119.8, 109.4, 102.3, 85.8, 75.2, 72.5, 70.2, 67.7, 61.4, 42.0, 20.6, 20.5, 20.4, 20.0.

Síntesis del compuesto indol-triazol-glucofuranosa (14)

En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil indol **1** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2b** (69.47 mg, 1 eq), yoduro de cobre (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (0.016 mL, 0.4 eq) en 1.5 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se calentó con irradiación de microondas (MW) durante 80 min a 100°C. Posteriormente, el producto fue purificado a través de una recristalización simple con EtOH.

Sólido blanco (50%). Pf: 150-152 °C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 1297, 1463, 1354, 1246, 1239, 1045, 1011, 823, 772. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 (dt, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.35 (dq, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 1H), 7.21 (ddd, *J* = 8.3, 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.12 (ddd, *J* = 8.0, 7.1, 1.0 Hz, 1H), 6.55 (dd, *J* = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 5.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 5.40 – 5.27 (m, 2H), 5.16 (dd, *J* = 10.2, 9.1 Hz, 1H), 4.24 (dd, *J* = 12.6, 5.0 Hz, 1H), 4.10 (dd, *J* = 12.6, 2.2 Hz, 1H), 3.93 (ddd, *J* = 10.2, 5.0, 2.2 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.79 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 135.97, 128.83, 127.65, 122.37, 121.79, 121.03, 119.68, 113.66, 110.00, 109.46, 104.25, 102.06, 79.08, 78.14, 75.74, 66.27, 63.46, 42.14, 26.37, 26.28, 25.86, 24.80.

Síntesis del compuesto indol-triazol-alofuranosa (15)

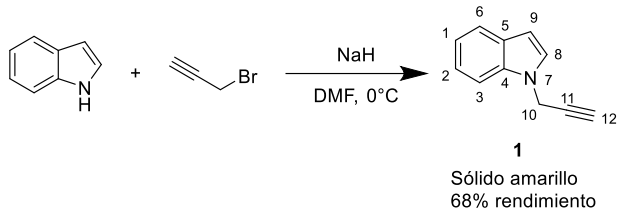
En un tubo de microondas de vidrio de 10 mL se colocó el *N*-propargil indol **1** (50mg, 0.2436 mmol), la azida **2c** (90.9 mg, 1 eq), yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.2 eq) y N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.4 eq) en 1.5 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se llevó a cabo por microondas (MW) durante 80 min a 100°C. Posteriormente, se llevó a cabo una recristalización simple con EtOH.

Sólido blanco (54%). Pf: 154-156 °C. FT-IR/ATR vmax cm^{-1}: 1281, 1459, 1378, 1250, 1234, 1063, 1018, 865, 772. H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 3.8, 1.5 Hz, 4H), 7.35 (s, 1H), 7.26 (ddd, *J* = 8.1, 6.0, 2.9 Hz, 2H), 5.72 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 5.40 – 5.17 (m, 2H), 5.11 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 4.18 (dd, *J* = 12.6, 5.0 Hz, 1H), 4.04 (dd, *J* = 12.6, 2.2 Hz, 1H), 3.88 (ddd, *J* = 10.2, 5.0, 2.2 Hz, 1H), 2.01 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.71 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.11, 140.08, 125.81, 123.90, 122.20, 119.38, 113.47, 109.84, 108.80, 104.19, 78.95, 77.97, 75.69, 66.10, 63.43, 38.91, 29.63, 26.12, 25.54, 24.67.

Resultados y discusión

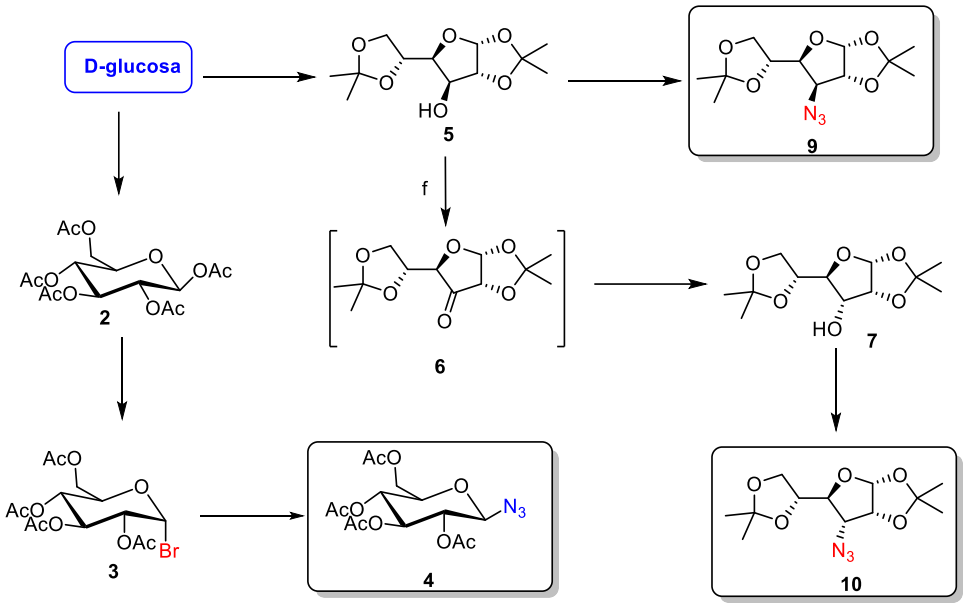
Síntesis de precursores

En primer lugar, se sintetizaron las materias primas requeridas para la síntesis de los híbridos indol-carbohidrato. Inicialmente nos enfocamos en la preparación del alquino necesario para efectuar las reacciones de cicloadición el cual se preparó mediante la *N*-propargilación del indol, adicionando una solución del indol en dimetilformamida (DMF) a una suspensión de hidruro de sodio (NaH) en el mismo disolvente a 0°C. Después de agitar por 30 min para asegurar la formación del correspondiente anión, se adicionó bromuro de propargilo a 0°C. Con esta estrategia fue posible obtener el *N*-propargil indol como un sólido amarillo en un 64 % de rendimiento y un punto de fusión de 126-128°C (Esquema 1). Es importante mencionar que estas condiciones de reacción permitieron obtener el producto en un mayor rendimiento que los procedimientos descritos previamente en la literatura en los cuales se emplean KOH como base y diclorometano (DCM) como disolvente a temperatura ambiente. La caracterización del *N*-propargil indol se realizó mediante RMN ^{1}H y RMN ^{13}C.



Esquema 1. Síntesis del *N*-propargil indol.

Una vez preparado el alquino requerido para las reacciones de cicloadición, en la segunda parte de este proyecto se llevó a cabo la síntesis de tres glucosilazidas derivadas de carbohidratos: la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida, 3-desoxi-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-*a*-D-glucofuranosa y su diasterómero la 3-desoxi-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-*a*-D-alofuranosa (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de glicosil azidas a partir de D-Glucosa.

En primer lugar, la síntesis de la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida, se llevó a cabo en un proceso de tres pasos a partir de la D-glucosa que se hizo reaccionar con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio a 50 °C para formar la 1,2,3,4,6-penta-O-acetil-β-D-glucopiranosa **2**. Este compuesto fue transformado posteriormente al bromuro de 2,3,4,6-tetra-O-acetil-α-D-glucopiranosilo **3** mediante el tratamiento de **2** con ácidobromhídrico en ácido acético glacial a 0 °C. Finalmente, la reacción de este compuesto bromado con azida de sodio en DMF a 80°C produce la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida **4** como un sólido blanco cristalino en un 83% de rendimiento.

Posteriormente, nos enfocamos en la síntesis de azidas derivadas de glucofuranosa **5** y alofuranosa **7**. Para este fin, fue necesario preparar en primera instancia la alofuranosa, la cual fue sintetizada mediante una secuencia de dos pasos que implican una oxidación del alcohol de la glucofuranosa **5** con la subsecuente reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria formada.

La glucofuranosa **5** se hace reaccionar con sulfato ácido de tetrabutilamonio (TBAHS) y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperinidilloxi (TEMPO) en una solución de DCM e hipoclorito de sodio comercial al 5% (Cloralex), es posible oxidar el alcohol de la glucofuranosa a la respectiva cetona 6, que se obtiene como un aceite de color amarillo es cual es tratado inmediatamente con borohidruro de sodio en metanol para reducir de manera estereoselectiva el compuesto 6 y obtener la alofuranosa **7** por la inversión del C-3. Este compuesto fue obtenido como un sólido blanco (pf=71-73°C) después de su purificación por cromatografía en columna. Con los carbohidratos en mano, el siguiente paso fue triflar el alcohol de los respectivos carbohidratos **5** y **7** empleando anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10°C. Después de 30 minutos de reacción y con el posterior tratamiento de la reacción es posible obtener un aceite de color naranja el cual fue inmediatamente disuelto en DMF y la solución resultante se hizo reaccionar con 2 equivalentes de azida de sodio a 80°C durante toda la noche.

Al término de este tiempo y después de su purificación por cromatografía en columna es posible aislar las correspondientes azidas **9** y **10** en un 35 % y 81% de rendimiento, respectivamente. Es importante resaltar que la azida **9** (proveniente de la glucofuranosa) se obtiene en bajos rendimientos debido a que en la reacción, además de la azida esperada, se observa la formación del producto de eliminación del triflato intermediario que en algunos intentos, se obtuvo incluso en mayor cantidad que la respectiva azida.

Todas estas glicosilazidas fueron caracterizadas por las técnicas de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C y sus datos coinciden con aquellos reportados previamente en la literatura. En la Figura 2 se muestran los espectros de RMN de ^{1}H de estas glicosilazidas.

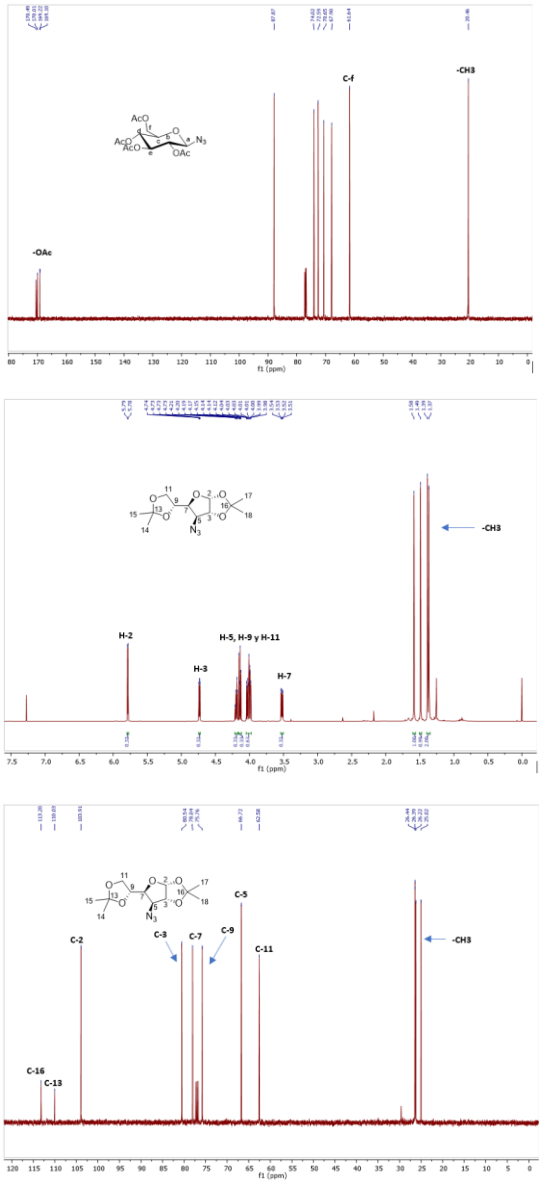


Figura 2. Espectro de RMN de ^{1}H de los compuestos **4, 9 y 10.**

Síntesis de híbridos indol-1,2,3-triazol-carbohidrato

Una vez que se han preparado las materias primas necesarias, en la siguiente parte de este proyecto se sintetizaron tres nuevos híbridos indol-triazol-carbohidrato mediante reacciones de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre. En primer lugar, se probó la reacción de cicloadición entre la 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil azida **5** y el *N*-propargil indol **1**. Las primeras condiciones de reacción probadas para sintetizar el correspondiente triazol fueron mediante el uso de $CuSO_4.5H_2O$ y ascorbato de sodio en DCM como disolvente a temperatura ambiente (Tabla 1). Después de 24 horas de reacción se observa la formación del correspondiente triazol en bajos rendimientos y la recuperación de una gran cantidad de materia prima. Se cambió el disolvente por una mezcla 3:1 de $EtOH/H_2O$ y la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 18 horas sin embargo, bajo estas nuevas condiciones tampoco es posible obtener el triazol en rendimientos óptimos y solo se obtiene un 33 % de rendimiento. En vista de estos resultados decidimos probar otro sistema catalítico empleando ahora CuI y diisopropiletilamina (DIPEA) (Tabla 3, entradas 4 y 5).

Tabla 1. Reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre.

Entrada	Catalizador	Otros	Disolvente	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
1	$CuSO_4$	Ascorbato de sodio	CH_2Cl_2	25 °C	24 hrs	23 %
2	$CuSO_4$	Ascorbato de sodio	$EtOH/H_2O$	Reflujo	18 hrs	33 %
3	$CuSO_4$	Ascorbato de sodio	$EtOH/H_2O$	100 °C (Microondas)	2 hrs	25 %
4	CuI	DIPEA	$EtOH/H_2O$	Reflujo	18 hrs	47 %
5	CuI	DIPEA	$EtOH/H_2O$	100 °C (Microondas)	2.5 hrs	67 %

Si la reacción se realiza con calentamiento a reflujo de la mezcla $EtOH:H_2O$ se observa una mejora significativa en el rendimiento de la reacción por lo que posteriormente se probó la energía de microondas encontrando que si se calienta a 100°C durante 2.5 horas, la materia prima se consume totalmente y el triazol puede ser aislado después de su purificación en cromatografía en un 67% de rendimiento como un sólido blanco (pf = 150 – 152°C).

Este nuevo triazol fue caracterizado por RMN de ^{1}H y ^{13}C y los espectros se muestran en la Figura 3. La formación del anillo de 1,2,3-triazol se confirma mediante la señal simple que integra para un hidrógeno en 7.44 ppm que corresponde al anillo de triazol (H-5). La presencia del fragmento carbohidrato se ve claramente por las cuatro señales en la zona alifática que corresponde a los grupos $-CH_3$ de los acetatos de la glucosa acetilada, además el metileno de dicho carbohidrato se observa como una

señal múltiple en 5.34 ppm que integra para dos hidrógenos.

Por otro lado, la presencia del fragmento indol se hace evidente por la presencia de seis señales en la zona aromática además de una señal simple ancha que aparece en 5.44 ppm asignada al metileno que está unido al anillo de indol.

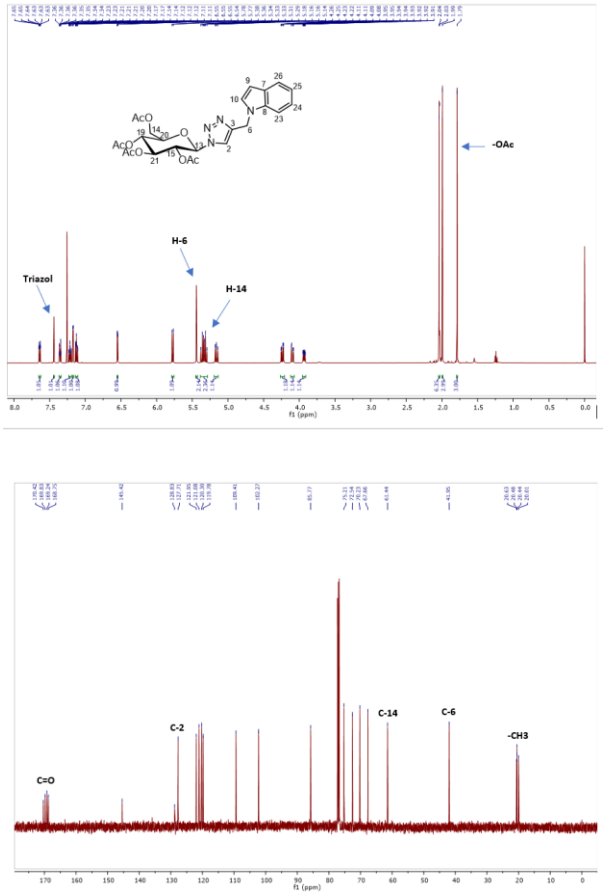


Figura 3. Espectro de RMN de ^{1}H ^{13}C del compuesto **13.**

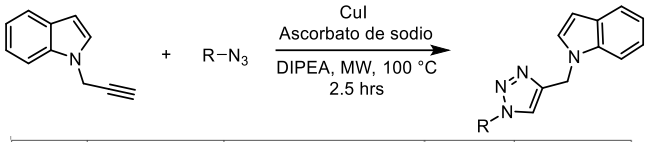
Una vez que se preparó este triazol, se extrapolaron las mismas condiciones para la síntesis de otros triazoles derivados de las azidas de la glucofuranosa y la alofuranosa.

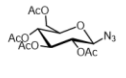
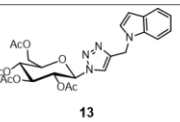
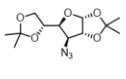
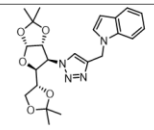
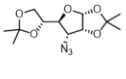
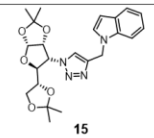
En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos al respecto.

Es los tres casos fue posible obtener los correspondientes híbridos indol-triazol-carbohidrato como sólidos blancos después de su purificación por cromatografía en columna en rendimientos moderados que van del 50 al 67%.

Al igual que su análogo **13**, los compuestos **14** y **15** también fueron caracterizados por RMN de ^{1}H, ^{13}C y espectroscopía de infrarrojo (IR).

Tabla 1. Síntesis de triazolil-glicoconjugados con un fragmento triazol.



Entrada	Azida	Producto	Apariencia	Rendimiento y punto de fusión
1		 **13**	Sólido blanco	67% (pf = 131-133)
2		 **14**	Sólido blanco	50% (pf = 150-152)
3		 **15**	Sólido blanco	54% (pf = 154-156)

Conclusiones

Se sintetizó el *N*-propargil indol en buenos rendimientos y se prepararon y caracterizaron tres glucosilazidas derivadas de glucosa, glucofuranosa y alofuranosa. Además, se desarrolló una metodología para la síntesis de tres novedosos híbridos indol-triazol-carbohidrato que involucra una reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (I) donde se encontró que el sistema CuI/DIPEA en calentamiento con microondas a 100°C es el mejor sistema para la obtención de los 1,2,3-triazoles. Las nuevas moléculas híbridas fueron adecuadamente caracterizadas por RMN de ^{1}H y ^{13}C.

Referencias

B. Kuhn, H. Hilpert, J. Benz A. Binggeli, U. Grether, R. Humm, H. P. M•rki, M. Meyer, P. Mohr. (2006). Structure-based design of indole propionic acids as novel PPARalpha/gamma co-agonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16,4016–4020.

D.A. Horton, G.T. Bourne, M.L.Smythe. (2003). The combinatorial synthesis of bicyclic privileged structures or privileged substructures. *Chem. Rev*., 103,893–930

Feinglos MN, Bethels A. (2001). Oral agent therapy in the treatment of diabetes. *Diabetes Care*; 22(S1): S44-S47.

G. Zhou, D. Wu,B. Snyder, R. G. Ptak,H.Kaur, M. Gochin, (2011). Development of indole compounds as small molecule fusion inhibitors targeting HIV-1 glycoprotein-41. *J. Med. Chem.* 54,7220–7231.

M. Taha et al. (2017). Synthesis, a-glucosidase inhibitory activity and in silico study of tris-indole hybrid scaffold with oxadiazole ring: As potential leads for the management of type-II diabetes mellitus Bioorganic *Chemistry 74*, 30–40.

Mateos SCN y col. (2002). Tratamiento farmacológico para la diabetes mellitus *Rev Hosp Gral Dr. M Gea González*;5(1-2):33-41.

Sherer C., Snape T.J., (2015). Heterocyclic scaffolds as promising anticancer agents against tumours of the central nervous system: exploring the scope of indole and carbazole derivatives: Eur. J. Med. Chem., 97, 552-560.

Tiwari, V.K., Mishra R.C., Sharma A., Tripathi R.P. (2012). Carbohydrate based potential chemotherapeutic agents: recent developments and their scope in future drug discovery. *Mini-Rev. Med. Chem*. 12, 1497–1519.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Química del Petróleo

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio de la densidad y viscosidad liquida de mezclas de crudos pesados en diferentes disolventes

Eustaquio-Rincón Rafael[1], Hernández-Galván Miguel Angel[2]*, Ortega Sánchez Aldo Jair[2]

[1]Laboratorio de Termodinámica, Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. Eje central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México.
[2]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:
28/feb/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Viscosidad,
crudo,
ºAPI

Keywords:
Viscosity,
oil,
ºAPI

RESUMEN

Una de las problemáticas que se presenta en la exploración, transporte y procesamiento de petróleo, es la viscosidad de los crudos. El objetivo del presente trabajo es evaluar la eficiencia de cuatro disolventes reductores de viscosidad aplicados a tres diferentes tipos de crudos mexicanos del tipo pesado, extrapesado y correlacionar los valores de viscosidad de estos crudos mexicanos, el valor de la gravedad API de estos crudos se encuentra en el intervalo de 7.7 a 11.2°API. En este trabajo, se probaron siete diferentes ecuaciones reportadas en la literatura para correlacionar la viscosidad en función de los grados API, obteniendo una desviación absoluta promedio del orden del 80% a las diferentes condiciones de temperatura y concentración de diferentes disolventes, por lo que se decidió proponer una ecuación polinomial que permita correlacionar adecuadamente la viscosidad obteniendo desviaciones de aproximadamente 10% de error, lo que representa un buen resultado.

ABSTRACT

One of the problems that occurs in oil exploration, transportation and processing is the viscosity of crude oil. The work objective is to evaluate the efficacy of four viscosity-reducing solvents applied to three oils of heavy, extra-heavy Mexican oils and to correlate the viscosity of these oils, the value of the ºAPI of oils is found in the range of 7.7 to 11.2 °API. In this work, seven different equations reported in the literature were tested to correlate the viscosity as a function of the ºAPI, obtaining an average absolute deviation of 80% at different temperatures and concentrations of solvents and it was proposed a polynomial equation to allow correlate the viscosity, obtaining deviations approximately 10% error, which represents a good result.

Introducción

En México, Petróleos Mexicanos (PEMEX) es la compañía paraestatal que se encarga de la explotación de petróleo y gas en el territorio nacional. PEMEX ha sido factor importante para el desarrollo económico y social de México, al 2006, sus ventas equivalen al 10% del Producto Interno Bruto (PIB) y contribuye, aproximadamente, con 37% de los ingresos del sector público del país.

México es poseedor de yacimientos de petróleo de los más densos y viscosos, por ello, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha enfocado sus esfuerzos de investigación en la búsqueda de las soluciones que requiere PEMEX para la explotación, transporte y procesamiento de esos crudos. Los tipos de crudo producido en México son; crudo extrapesado, crudo pesado, crudo ligero y crudo superligero, donde el crudo pesado es el de mayor producción alcanzando un máximo de dos millones cuatrocientos cincuenta y ocho mil barriles diarios en el año 2004, y que ha venido disminuyendo hasta un millón setecientos mil barriles diarios en 2019 (informa anual PEMEX 2019).

Tres de los cuatro disolventes utilizados, son moléculas modelo, ya que lo que se pretende es determinar la disminución de densidad y viscosidad dinámica por el efecto del tamaño y forma molecular del disolvente. Lo anterior facilitará la elección de disolventes para futuras investigaciones (Rangel y Eustaquio, 2012).

Por otra parte, los condensados son una mezcla de hidrocarburos ligeros y semiligeros, en el intervalo de metano a n-decano, conteniendo principalmente n-heptano y n-octano, 43 y 19%, respectivamente (Rangel y Eustaquio, 2012). Los condensados se obtienen en grandes cantidades principalmente en el procesamiento del gas y es comercializado y reutilizado en otros procesos. El estudiar el comportamiento de la densidad y viscosidad de crudos mexicanos mezclados con los condensados como reductores de viscosidad tiene un potencial atractivo, desde un punto de vista económico, y que técnicamente sería superior a otras tecnologías que ya existen en el mercado mundial, pero que no son totalmente satisfactorias.

Debido a la dificultad de fluir de los crudos pesados, se requiere de maquinaria y de bombas con mayor potencia, así como de ductos que resistan los esfuerzos generados para evitar rompimientos o fugas en los mismos y es entonces cuando surge la necesidad de contar con información confiable para la toma de decisiones, ya que al disminuir la viscosidad de los crudos se favorece su transporte y producción.

Los tipos de crudo producido en México son; crudo extrapesado, crudo pesado, crudo ligero y crudo superligero. Donde el crudo pesado es el de mayor producción alcanzando un máximo de dos millones cuatrocientos cincuenta y ocho mil barriles diarios en el año 2004, y que ha venido disminuyendo. En este trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de cuatro disolventes reductores de viscosidad aplicados a tres diferentes tipos de crudos mexicanos y comparar los resultados experimentales con los resultados calculados a partir de algunas correlaciones para la predicción de la viscosidad. Estos resultados permitirán ofrecer soluciones a Petróleos Mexicanos (Pemex), para mejorar su fluidez de los crudos extrapesados y pesados que actualmente se extrae.

Metodología

El equipo utilizado en este trabajo para la determinación de la densidad y viscosidad dinámica de petróleo crudo y sus mezclas con disolventes reductores de viscosidad a presión atmosférica, fue un viscosímetro de la compañía Anton Paar, modelo SVM 3000 Stabinger.

El viscosímetro SVM 3000 (Figur) mide la viscosidad dinámica y la densidad de aceites y combustibles según la norma ASTM D7042**,** que ofrece un método que cubre y especifica un procedimiento para la medición simultánea tanto de la viscosidad dinámica, viscosidad cinemática y la densidad de productos de petróleo líquidos y aceites crudos, tanto transparentes y opacos.

Mediante el principio de medición Stabinger con el termostato Peltier, es posible medir la viscosidad y la densidad en un amplio rango de temperatura con bajo consumo de muestra y de disolventes para su limpieza.

En cuanto a las especificaciones del SVM 3000, opera a presión atmosférica. El volumen mínimo de muestra que requiere el equipo es de 2.5mL y el consumo del agente de limpieza va de los 2.5mL a los 10mL. El intervalo de medición para la viscosidad dinámica va de 0.2 a 20,000.00 mPa s, y para la densidad se tiene un intervalo de 0.65 a 3 g/cm^3. La medición de viscosidad y densidad pueden ser efectuadas en un intervalo de temperatura que va de los 15 a los 105°C con una incertidumbre de ±0.005°C.

La repetibilidad y reproducibilidad para el SVM 3000 indica lo siguiente:

La repetibilidad que se refiere a la diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por el mismo operador en el mismo laboratorio, con el mismo aparato en condiciones de funcionamiento constantes y con la misma muestra. El equipo ofrece una repetibilidad menor a 1% para mediciones de viscosidad y para

mediciones de densidad la repetibilidad es de 0.0005g/cm^3. La reproducibilidad que ofrece el equipo y que se define como la diferencia entre resultados individuales e independientes obtenidos por distintos operadores en laboratorios diferentes, utilizando una muestra generalmente idéntica y con un funcionamiento normal y correcto del equipo se tendrá una reproducibilidad menor a 5% para mediciones de viscosidad y para mediciones de densidad la reproducibilidad no será mayor a 0.0020g/cm^3, ver figura 1.



Figura 1.. Viscosímetro SVM 3000 STABINGER.

Principio del viscosímetro

La medición con viscosímetros de rotación está basada en una medición de torque y de revolución. En el interior del SVM 3000, un imán en rotación crea un campo de corriente inducida con un momento de frenado exacto en dependencia de la revolución. La medición con la más alta resolución de la corriente inducida del torque, así como la termostatización integrada según Peltier, crean una precisión incomparable. La resolución del torque es de un valor insuperado de 50 pico-Nm. Esto posibilita una celda de medición muy compacta.

La pequeñísima celda de medición tiene un tubo en rotación con régimen constante, llenado con la muestra. A su vez, en la muestra flota el rotor de medición (con el imán integrado), que por su baja densidad es centrado por la fuerza centrífuga. El rotor flota libremente y no precisa ningún cojinete. La falta de cojinete significa la ausencia de fricción. Por lo tanto, el aparato además de ser insensible a sacudidas, permite que la cantidad diminuta de muestra pueda cambiar rápidamente de temperatura (Peltier) y posibilita un tiempo de adaptación muy bajo, ver figura 2.

Al poco tiempo de iniciar la medición, el rotor alcanza un régimen estable, que es determinado por el equilibrio entre el efecto de frenado de la corriente inducida y las fuerzas propulsoras de cizallamiento de la prueba. Con el régimen del rotor se calcula la viscosidad dinámica.

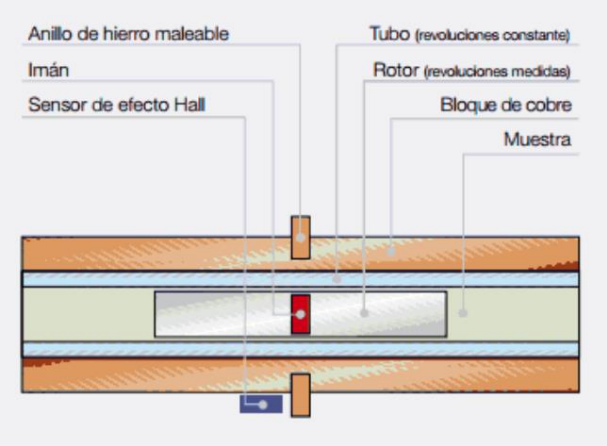


Figura 2. Celda de viscosidad (viscosímetro SVM 3000).

Para poder calcular la viscosidad cinemática basada en la viscosidad dinámica, debe ser conocida la densidad de la muestra. Este es el motivo por el que el SVM 3000 está equipado con una celda de medición de densidad, según el conocido principio de oscilación del tubo en "U" (Figur3).



Figura 3. Vista 3D, de celdas de densidad y viscosidad (viscosímetro SVM 3000).

Procedimiento experimental

El Laboratorio de Propiedades Termofísicas del Instituto Mexicano del Petróleo cuenta con diferentes muestras de petróleo crudo de distintos pozos petroleros. Las muestras estuvieron contenidas en recipientes de un litro, herméticamente sellados a presión atmosférica y a temperatura del laboratorio que en promedio es de 20°C. Para este trabajo se analizaron seis muestras de petróleo crudo.

Las muestras estudiadas fueron almacenadas en un frasco de vidrio color ámbar con volumen aproximadamente de 50ml y sellado herméticamente con la tapa del frasco para evitar evaporación de la mezcla. A continuación, se detalla cómo fueron preparadas las muestras analizadas en esta investigación.

El peso de cada muestra fue de 30 gramos, y las concentraciones estudiadas fueron de 0, 5, 10, 15 y 20% masa de disolvente el resto fue petróleo crudo. Las mesclas fueron preparadas según la tabla 1, donde se observa que la mezcla de petróleo crudo con 0% masa disolvente tiene precisamente 30 gramos de petróleo crudo y cero gramos de disolvente. El tipo de mezcla con concentración de disolvente a 5% masa, contiene 1.5 gramos de disolvente y 28.5 gramos de petróleo crudo, sumando 30 gramos en total, y así respectivamente para cada una de las concentraciones.

Tabla 1. Tipos de mezclas.

Concentración de disolvente (%masa)	Gramos de disolvente	Gramos de petróleo crudo	Peso total de la muestra
0	0	30	30
5	1.5	28.5	30
10	3	27	30
15	4.5	25.5	30
20	6	24	30

Entonces un disolvente apareció en cuatro muestras a diferente concentración masa para cada crudo. Los cuatro disolventes estudiados fueron, escualano, escualeno, tolueno y condensados, por lo tanto se tuvieron 17 muestras por cada crudo estudiado según la tabla 2, que muestra, como el crudo 1 fue mezclado por separado con los disolventes; escualano, escualeno, tolueno y condensados, respectivamente, en las concentraciones de 5, 10, 15 y 20% masa.

Se preparó una sola muestra de crudo con 0% masa de disolvente.

Tabl a 2. Tipos de muestra.

Crudo	Disolvente	Concentración de disolvente (%masa)				
1	Escualano	0	5	10	15	20
	Escualeno	0	5	10	15	20
	Tolueno	0	5	10	15	20
	Condensados	0	5	10	15	20

Por tanto, si un crudo ofrece 17 muestras, entonces los tres crudos a estudiados brindaron 51 muestras en total, a las que se les midió la densidad y la viscosidad dinámica.

El procedimiento que se siguió para obtener las mediciones de la densidad y la viscosidad se describen a continuación:

1. Se encendió el viscosímetro SVM 3000, y se esperó alrededor de 30 minutos para que el equipo se estabilizara.
2. Se seleccionó el modo de medición a 40°C que es la temperatura a la que se suministró la muestra al equipo.
3. Se preparó la muestra a medir, cerciorándose que la muestra fuera homogénea y no contuviera aire o vapor.
4. Se suministró la muestra al viscosímetro a 40°C y se disminuyó la temperatura del equipo hasta los 20°C y se comenzó a medir de los 20 a los 90°C en incrementos de 10°C.
5. Al terminar la medición, se limpió el viscosímetro aprovechando la temperatura de los 90°C ya que de esa manera es más fácil retirar la muestra contenida en el equipo.
6. El equipo quedo limpio haciendo fluir el solvente diclorometano por las secciones en contacto con la muestra.
7. Los residuos fueron confinados.

Los valores de densidad y viscosidad líquida de las mezclas de crudo–disolvente se encuentran reportados en un trabajo previo (Ortega, 2012). Cada crudo fue mezclado con cada uno de los disolventes en diferentes concentraciones: 5, 10, 15 y 20% masa de disolvente.

Tres de los cuatro disolventes utilizados en la mezcla de crudo-disolvente, son moléculas modelo, con el objeto de conocer el efecto del disolvente en la disminución de la densidad y viscosidad como consecuencia del tamaño y forma molecular del mismo.

Los disolventes utilizados son: escualano, escualeno, tolueno y condensados. Los condensados son una mezcla de hidrocarburos ligeros y semiligeros, en el intervalo de metano a n-decano, conteniendo principalmente n-heptano y n-octano, 43 y 19 %, respectivamente, se obtienen en grandes cantidades principalmente en el procesamiento del gas y es comercializado y reutilizado en otros procesos.

El estudiar el comportamiento de la densidad y viscosidad de crudos mexicanos mezclados con los condensados como reductores de viscosidad tiene un potencial atractivo, desde un punto de vista económico.

Características generales de los disolventes reductores de viscosidad

El escualano $C_{30}H_{62}$, (Figura 4) es una molécula saturada de alta masa molecular (422.81g/mol), de 30 átomos de carbono, con ocho grupos metilo. Presenta 0.81g/cm^3 a 20°C y su temperatura de ebullición es de 350°C.

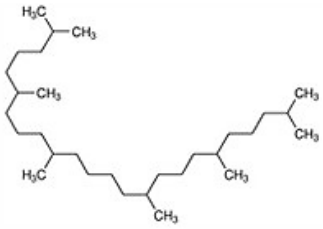


Figura 4. Molécula de escualano.

El escualeno $C_{30}H_{50}$, (Figura 5) es una molécula que presenta alta masa molecular (410.72g/mol), con 30 átomos de carbono, seis grupos metilo y seis dobles ligaduras. Su densidad es 0.86g/cm^3 a 20°C y su temperatura de ebullición de 275°C.

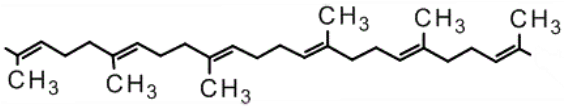


Figura 5. Molécula de escualeno.

El tolueno C_7H_8, (Figura6) molécula de baja masa molecular (92.14g/mol9, con 7 átomos de carbono, cíclica y un grupo metilo. Su densidad 0.87g/cm^3 a 25°C y su temperatura de ebullición se presenta a los 111°C.

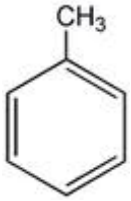


Figura 6. Molécula de tolueno.

Los condensados son una mezcla de hidrocarburos ligeros y semiligeros, en el intervalo de metano a n-decano, conteniendo principalmente n-heptano y n-octano, 43 y 19 %, respectivamente, presentan baja densidad y temperatura de ebullición.

Resultados y discusión

Densidad y viscosidad de tres crudos mexicanos

Comenzando por describir los crudos sin disolventes, la tabla 3 muestra el resultado experimental de la densidad y el valor de la gravedad API de acuerdo a la densidad del agua a 20°C, para cada crudo a 20°C y presión atmosférica, ya que con este valor serán diferenciados y también se menciona el tipo de crudo. Así de esta manera nos referiremos en adelante a los crudos por su respectiva gravedad API.

Tabla 3. Tipo y gravedad api de seis crudos mexicanos a 20°C.

Crudo	Densidad (g/cm^3)	°API	Tipo
1	1.0147	7.7	Extrapesado
4	1.0045	9.1	Extrapesado
6	0.9898	11.2	Pesado

En los resultados de densidad se observa que dos de los tres crudos son del tipo extrapesado y estos tienen densidad mayor a la del agua, mientras que el otro es del tipo pesado con densidad menor a la del agua. La Tabla 4 presenta los resultados de la medición de la densidad de cada uno de seis crudos mexicanos sin disolventes en el intervalo de 20 a 90°C con incrementos de 10°C. Donde IN se refiere a la inestabilidad del equipo ya que a los 90°C los crudos de 7.9 y 10.8°API alcanzaron su temperatura de burbuja generando gas o vapor en el seno de la muestra contenida en el equipo, mismo que no está diseñado para medir muestras en dos fases (gas-liquido).

Tabla 4. Densidad (g/cm^3) de los tres crudos mexicanos sin disolvente.

Temperatura (°C)	Crudo 7.7°API	Crudo 9.1°API	Crudo 11.2°API
20	1.0147	1.0045	0.9898
30	1.0085	0.9984	0.9834
40	1.0023	0.9922	0.977
50	0.996	0.9857	0.9706
60	0.9897	0.9791	0.9642
70	0.9834	0.9726	0.9577
80	0.9768	0.966	0.9507
90	0.9692	0.9592	IN

En los resultados de densidad de la tabla 4 se observa que dos de los crudos cuyo valor de gravedad API de 7.7 y 9.1 pudieron ser medidos hasta los 90°C, mientras que el de 11.2 gravedad API es 7.9 solo pudo ser medido hasta los 80°C ya que alcanzó su temperatura de burbuja, hecho que genera inestabilidad en el equipo.

La figura 7 muestra los resultados de densidades de los tres crudos mexicanos sin disolvente reportados en la tabla anterior, se puede observar en la densidad de cada crudo, una tendencia lineal con pendiente negativa conforme aumenta la temperatura, además de que las densidades de los crudos guardan un orden, es decir, no se cruzan entre sí.

También conforme la densidad disminuye la gravedad API aumenta haciendo notar que, a mayor valor de gravedad API menor será la densidad del crudo.

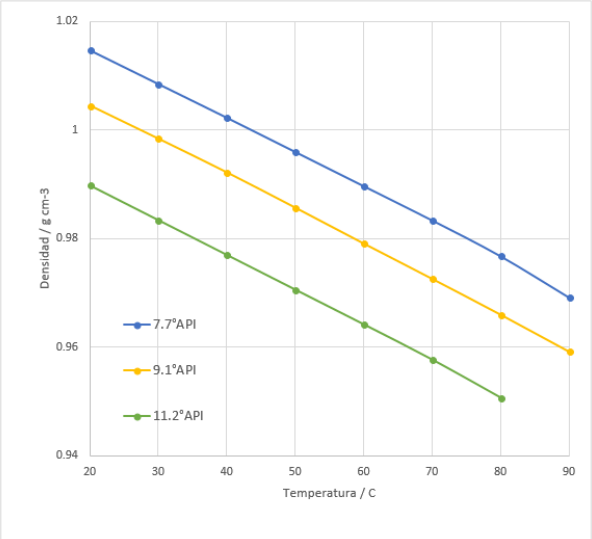


Figura 7. Gráfico de densidad de tres crudos mexicanos sin disolvente de 20 a 90°C.

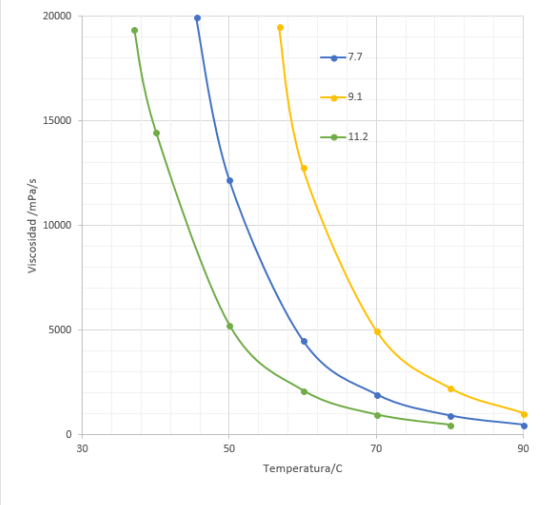


Figura 8. Gráfico de Viscosidad de tres crudos mexicanos sin disolvente de 20 a 90°C.

La tabla 5 presenta los resultados de medir la viscosidad dinámica de cada uno de seis crudos mexicanos sin disolventes en el intervalo de 20 a 90°C con incrementos de 10°C.

Donde IN se refieren a inestabilidad del equipo ya que a los 90°C los crudos de 7.9 y 10.8°API alcanzaron su temperatura de burbuja generando gas o vapor en el seno de la muestra contenida en el equipo, mismo que no está diseñado para medir muestras en dos fases (gas-liquido) y VLS que se refiere a viscosidad límite superada, es decir, la muestra tiene viscosidad mayor a los 20,000mPa s valor que esta fuera de las especificaciones del equipo.

Tabla 5. Viscosidad dinámica (mPa-s) de tres crudos mexicanos sin disolvente.

Temp	7.7°API	Temp	9.1°API	Temp	11.2°API
20	VLS	20	VLS	20	VLS
30	VLS	30	VLS	37	19400
45.5	19970	40	VLS	40	14448
50	12205	56.8	19500	50	5233
60	4515	60	12796	60	2123
70	1933	70	4974	70	965
80	923	80	2228	80	473
90	482	90	1027	90	IN

La figura 9 muestra el grafico de disminución de viscosidad del crudo de 7.7°API y de sus mezclas del tipo crudo-disolvente, específicamente con condensados, donde se puede observar como la línea de tendencia del crudo de 7.7°API sin disolvente es la de mayor valor de viscosidad, seguida de la línea de tendencia del crudo con 5% condensados, crudo con 10% condensados, crudo con 15% condensados y crudo con 20% condensados respectivamente. El comportamiento anterior es general ya que prevalece para los tres crudos estudiados con sus mezclas del tipo crudo-disolvente, y con los cuatro disolventes estudiados.

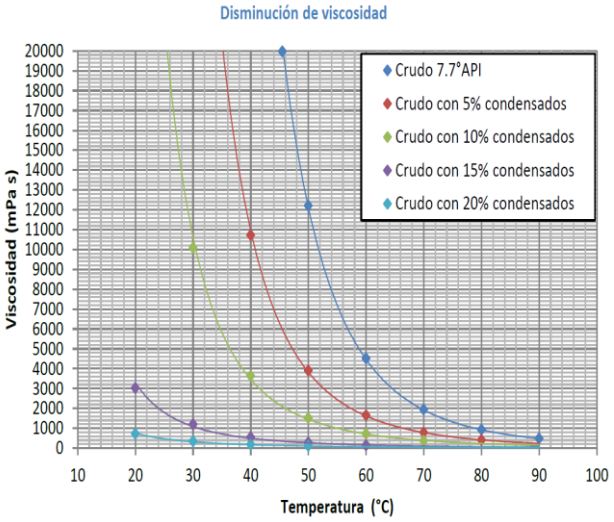


Figura 9. Cambio de la viscosidad del crudo de 7.7°api y de sus mezclas del tipo crudo-disolvente, al variar la cantidad de condensados.

En la tabla 6 se reporta el porcentaje de disminución de la viscosidad para las mezclas de los disolventes escualeno, tolueno y condensados con el crudo de 7.7°API, obteniendo el valor promedio.

Tabla 6. Porcentaje de disminución de viscosidad del crudo de 7.7°API, que ofrece cada disolvente en sus diferentes concentraciones.

DISOLVENTE	5%	10%	15%	20%
Escualano	42.9	58.5	74.3	80.7
Escualeno	46.3	69.5	81.2	87.9
Tolueno	67.5	91.2	96.5	98.3
Condensados	61.7	84.2	97.2	99.2

Posteriormente, se obtuvieron los valores promedio de la disminución de viscosidad para cada crudo con cada disolvente, en sus cuatro distintas concentraciones, como se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Valores promedio de la disminución de viscosidad para cada crudo con cada disolvente, en sus cuatro distintas concentraciones.

Crudo	Disolvente	5%	10%	15%	20%
7.7°API	Escualano	42.9	58.5	74.3	80.7
	Escualeno	46.3	69.5	81.2	87.9
	Tolueno	67.5	91.2	96.5	98.3
	Condensados	61.7	84.2	97.2	99.2
9.1°API	Escualano	16.8	41.2	46.1	61.9
	Escualeno	35	62.2	78.8	87.7
	Tolueno	72.2	90.9	96.3	98.4
	Condensados	29.8	56	69.1	86.9
11.2°API	Escualano	9.3	23.8	33.5	47
	Escualeno	20.8	59.1	71.5	80.5
	Tolueno	60	86.2	93.4	96.1
	Condensados	27.4	67.8	81.4	89.1

A partir de los resultados de la tabla anterior se aprecia que la una concentración adecuada para bajar la viscosidad de los crudos es la de 10% masa de disolvente, por presentar en esta concentración una reducción importante y a medida que aumenta la concentración del tolueno el cambio ya no es tan significativo. Donde el tolueno resultó ser el mejor disolvente reductor de viscosidad en los crudos estudiados. Los resultados son similares para los otros crudos estudiados en el presente trabajo.

Finalmente se procedió a correlacionar la viscosidad de los crudos como función de la temperatura y de la concentración. Para la aplicación de las correlaciones para predecir la viscosidad del crudo, requiere parámetros específicos y por lo general no siempre están disponibles. Si las correlaciones presentaran una confiabilidad alta, podrían ser utilizadas para resolver problemas de transporte de crudos, es por este motivo que se analiza la confiabilidad de diferentes correlaciones al aplicarlos a los crudos mexicanos (Mendoza et al., 2013).

En la literatura existen correlaciones para la predicción de la viscosidad del petróleo o aceite crudo muerto, es decir, correlaciones que utilizan la presión atmosférica, la gravedad API y la temperatura, en condiciones de un tanque de almacenamiento y no de yacimiento. En la ingeniería del petróleo las correlaciones empíricas más populares son las desarrolladas por (Beal, 1946; Beggs y Robinson, 1975; Glaso, 1980; Labedi, 1992, Kartoatmodjo y Schmidt, 1994) .

La correlación de (Beal, 1946) fue desarrollada a partir de datos de crudo de California, y la correlación de (Beggs y Robinson, 1975) se desarrolló sobre la base de los aceites crudos, la correlación de (Glaso, 1980) fue desarrollada a partir de los aceites crudos del Mar del Norte, la correlación (Labedi, 1992) ha sido presentada para los crudos africanos y finalmente la correlación de (Kartoatmodjo y Schmidt,1994) se basa en una base de datos dada. Recientemente, (Elsharkawy y Alikhan, 1999) han presentado otra correlación empírica para estimar la viscosidad del aceite muerto para los crudos de Oriente Medio. En 2005 (Naseri, 2005) plantea una correlación para la predicción de viscosidades de petróleo crudo.

Todas estas correlaciones han expresado la viscosidad del petróleo muerto como una función de la gravedad API del petróleo y la temperatura del depósito, la aplicación de las correlaciones de viscosidad del aceite muerto a petróleo crudo de diferentes partes del mundo da como resultado grandes errores que se atribuyen a la diferencia de contenido asfáltico, parafinas y/o de naturaleza mixta de los aceites.

Las siete correlaciones para la predicción de la viscosidad de petróleo o aceite crudo muerto, analizadas en este trabajo son:

1. Beal (1946)

$$\mu = \left(0.32 + \frac{1.8(10)^7}{API^{4.53}}\right)\left(\frac{360}{T-460}\right)a$$

$$a = 10^{\left(0.43+\frac{8.33}{API}\right)} \qquad (1)$$

2. Beggs y Robinson (1975)

$$\mu = 10^X - 1 \qquad (2)$$

$$X = y(T-460)^{-1.163}$$

$$y = 10^z$$

$$z = 3.0324 - 0.02023API$$

3. Glaso (1980)

$$\mu = (3.141(10^{10}))(T - 460)^{-3.444}(\log(API))^{a} \quad (3)$$

$$a = 10.313(\log(T - 460)) - 36.447$$

4. Labedi (1992)

$$\mu = \frac{10^{9.224}}{API^{4.7013} T_f^{0.6739}} \quad (4)$$

5. Kartoatmodjo y Schmidt (1994)

$$\mu = 16(10^{8})T_f^{-2.8177}(\log API)^{x} \quad (5)$$

$$x = 5.7526\log(T_f) - 26.9718$$

6. Elsharkawy y Alikhan (1999)

$$\mu = \text{antilog}_{10}(x) - 1.0 \quad (6)$$

$$x = \text{antilog}_{10}(y)$$

$$y = 2.16924 - 0.02525API - 0.68875\log_{10}(T)$$

7. Naseri (2005)

$$\mu = \text{antilog}_{10}(11.2699 - 4.2981\log_{10}(API) - 2.0521\log_{10}(T_f)) \quad (7)$$

En un trabajo previo se reportaron los valores de densidad y viscosidad donde se efectúa una comparación de la reducción de viscosidad de diferentes crudos extrapesados a los que se les agrega 4 aditivos, desde un 5% hasta un 20% en peso, a diferentes temperaturas que van de 20 a 90 C. (Ortega Sánchez, et al., 2013) con la finalidad de evaluar estos aditivos como un intento de coadyuvar en la búsqueda de mejores reductores de viscosidad que necesita PEMEX.

En este trabajo se aplicó una gran cantidad de ecuaciones no lineales para correlacionar la viscosidad de los crudos puros y sus mezclas con disolventes a diferentes concentraciones, en donde se involucró la concentración y la temperatura. La ecuación que mejor probo representar el comportamiento de la viscosidad en las diferentes mezclas de crudo- disolvente fue la siguiente:

$$\ln(\eta) = a + b \circ conc + c \circ \text{conc}^2 \quad (8)$$
$$\ldots\ldots\ldots + d \circ \text{temp} + e \circ \text{temp}^2 + f \circ \text{temp}^3$$

En la tabla 8 se reportan las desviaciones absolutas promedio que se obtuvieron al correlacionar la viscosidad como función de temperatura y de la concentración para cada crudo al ser mezclado con los diferentes solventes. De los resultados obtenidos nos muestra que la desviación promedio de todas las mezclas nos da aproximadamente un 10% de error al comparar con los valores experimentales.

Tabla 8. Desviación absoluta promedio al correlacionar la viscosidad como función de la temperatura y de la concentración.

Solvente	7.7 API	9.1 API	11.2 API
Escualano	5.2	7.2	7.4
Escualeno	10.3	4	6.3
Tolueno	19.2	14.7	18.2
Condensados	15.1	8.2	6.8
Promedio total	12.5	8.5	9.7

La determinación del valor de las constantes de la ecuación (8) se lleva a cabo minimizando la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo i. e.,

$$\min f = \sum_{i}^{N_p} \left[\frac{\eta_{i,\exp}(conc,T) - \eta_{i,cal}(conc,T)}{\eta_{i,\exp}(conc,T)} \right]^2 \quad (9)$$

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 crudo-solvente.

En la tabla 9 se dan las constantes obtenidas de la regresión no lineal de la ecuación (8) utilizando los tres diferentes crudos mezclados con Escualano.

Tabla 9. Valores de las constantes obtenidas para cada crudo al mezclarse con el Escualano.

Constantes	7.7 API	9.1 API	11.2 API
a	18.5031	20.9695	7.0704
b	-13.4326	7.1369	-2.2516
c	12.0076	-1.2768	1.8048
d	-0.2383	-0.563	0.0975
e	1.92E-03	5.64E-03	-1.28E-03
f	-7.17E-05	-2.20E-04	4.27E-05

Un ejemplo de la buena reproducibilidad de los datos de viscosidad, se da en la figura 1 obtenida de la viscosidad vs la temperatura y la concentración por ejemplo del crudo de 7.7 API con el escualano, donde los puntos son los valores experimentales y la superficie la obtenida por la ecuación 8.

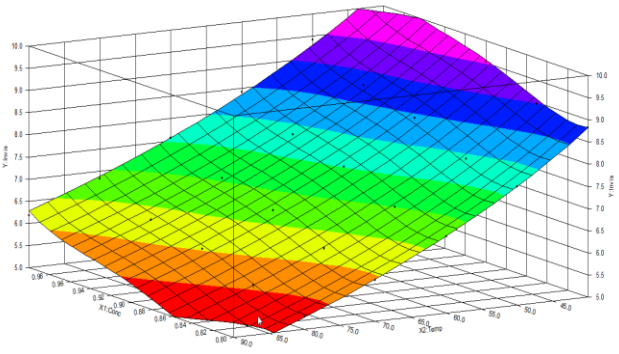


Figura 10. Gráfica de superficie del modelo utilizado para la correlación del crudo 7.7 ºAPI con escualano.

Los resultados finales cuando se comparan los valores de las correlaciones de (Beal,1946; Beggs y Robinson, 1975; Glaso, 1980; Labedi, 1992, Kartoatmodjo y Schmidt, 1994; Elsharkawy y Alikhan, 1999; Naseri, 2005) y la propuesta en este trabajo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 10. Promedio general del porcentaje de error entre lo calculado y lo experimental referente a cada crudo con sus mezclas.

Crudo y mezclas	Beal %error	Beggs %error	Glaso %error	Labedi %error	Schmidt % error	Elsharkawy %error	Naseri %error	Correlación este trabajo
7.7°API	134.4	195	88	90	85	98	76	12.5
9.1°API	80	106	82	80	81	99	92	8.5
11.2°API	78	106	78	77	77	99	88	9.7

Conclusiones

Los tres crudos estudiados presentaron una disminución tanto en la densidad, como la viscosidad al mezclarse homogéneamente con cualquiera de los cuatro disolventes empleados y la disminución de la densidad y viscosidad aumenta conforme se incrementa la cantidad de disolvente presente en la mezcla crudo-disolvente.

El tolueno fue el disolvente que redujo en mayor proporción la viscosidad de los crudos, seguido de los condensados, el escualeno y el escualano, respectivamente. El tolueno redujo en un promedio de 65, 89, 95 y 97% la viscosidad de los crudos, en las mezclas con 5, 10, 15 y 20% masa de disolvente, respectivamente. Mientras que, a las mismas concentraciones el escualano presento una reducción de viscosidad promedio de 24, 43, 56 y 66%, respectivamente.

Al comparar la viscosidad experimental de todas las mezclas con la viscosidad calculada a partir de las correlaciones descritas en la literatura y la ecuación propuesta en este trabajo se encontró que las correlaciones de literatura dan una desviación absoluta promedio del orden del 80% mientras que la ecuación propuesta en este trabajo permite obtener una desviación promedio aproximada del 10% de error en el cálculo de la viscosidad. Esto muestra que el parámetro de los API no es suficiente para predecir la viscosidad de un crudo y es importante contar con información adicional del crudo como puede ser su composición y la estructura de los componentes que conforma el crudo, y probablemente la densidad para probar diferentes ecuaciones que permitan obtener tener mejores predicciones.

Referencias

Beal C. (1946). The viscosity of air, water, natural gas, crude oil and its associated gases at oil field temperature and pressures, *Trans. AIME*. 165, 94–115.

Beggs H.D., Robinson J.R., (1975). Estimating the viscosity of crude oil systems, *JPT*. 1140–1141.

Elsharkawy A.M., Alikhan A.A. (1999). Models for predicting the viscosity of Middle East crude oils, *Fuel. 78*, 891–903.

Glaso O. (1980). Generalized pressure-volume-temperature correlations, *J. Pet. Technol. 32* 785–795.

Kartoatmodjo T., Schmidt Z., (1994). Large data bank improves crude physical property correlations, *Oil Gas J.* 92, 51–55.

Labedi R. (1992). Improved correlations for predicting the viscosity of light crudes, *J. Pet. Sci. Eng.* 8, 221–234.

Mendoza de la Cruz J.L, Álvarez-Badillo S., Ramírez-Jaramillo E., Aquino-Olivos M.A., Orea P. (2013). Measurements and correlation of Mexican heavy dead crude oil viscosities, *J. Pet. Sci. Eng.* 110, 184–192.

Naseri A., Nikazar M. (2005). Mousavi Dehghani S.A., A correlation approach for prediction of crude oil viscosities, *J. Pet. Sci. Eng.* 47, 163–174.

Ortega-Sánchez A.J., (2013). Tesis, Densidad y viscosidad de seis crudos mexicanos variando temperatura y concentración, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

PEMEX, (2018). Anuario estadístico. https://www. pemex.com /ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico

%20Archivos/anuario-estadistico_2018.pdf

Rangel-Duarte S., Eustaquio-Rincón R. (2012). Evaluación de tres reductores de viscosidad en un crudo pesado de 14.2 API y determinación del impacto en la estabilidad del crudo debido a la precipitación de asfaltenos, in: XXVII Congr. Nac. Termodinámica, 2012.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

El efecto del fósforo en las reacciones de hidrodesulfuración

May Lozano Marcos*

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

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
03/octubre/2020

Palabras clave:
HDS,
carbón,
fosforo

Keywords:
HDS,
carbon,
phosphorus

RESUMEN

Mediante este trabajo se analiza la naturaleza de la fase activa y se examina la ecuación química que tradicionalmente se ha utilizado en hidrodesulfuración (HDS) y la nueva propuesta. Mediante la nueva propuesta que explica la fase activa de la HDS, donde se cambia completamente el concepto que se tenía sobre el efecto de la deposición de compuestos de carbón sobre los catalizadores, se determina el efecto del fosforo. Se explica por qué el níquel, el hierro y el cobalto se utilizan experimentalmente específicamente en hidrodesulfuración y por qué el fosforo conduce a una mejor actividad en HDS al doparse sobre los metales activos. Mediante este trabajo, cuando se analizan los conceptos del comportamiento de los organometálicos (M-CS), se pueden explicar el efecto del fosforo y el aumento de la actividad de las reacciones de HDS.

ABSTRACT

This work analyzes the nature of the active phase and examines the chemical equation that has traditionally been used in hydrodesulfurization (HDS) and the new proposal. Through the new proposal that explains the active phase of the HDS, where the concept of the deposition of carbon compounds on the catalysts is completely changed, the phosphorus effect is determined. It explains why nickel, iron and cobalt are used experimentally specifically in hydrodesulfurization and why phosphorus leads to a better activity in HDS by doping on active metals. Through this work, when analyzing the concepts of organometallic behavior (M-CS), the effect of phosphorus and the increase in the activity of HDS reactions can be explained.

Introducción

En la actualidad existen muchos estudios que tienen el objetivo de mejorar la calidad de los combustibles, y uno de los procesos donde se podría mejora es en la hidrodesulfuración (HDS) de la industria petrolera. En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías en la síntesis de gasolinas y ha sido necesaria la utilización de catalizadores másicos, soportados que mejoran la actividad, la selectividad y la tolerancia al azufre (Abdulkadir y Khalid, 2019; Saeedeh y Masoud, 2013; Khan y Sayed, 2011).

El proceso catalítico de hidrotratamiento (HDT) tiene gran importancia y este tiene el objetivo principal remover compuestos orgánicos con heteroátomos (S, N, O y metales) y aromáticos del crudo, en presencia de hidrógeno y un catalizador. En las reacciones de HDS se utilizan catalizadores basados en cobalto-molibdeno soportados en α-alúmina (Gates et al., 1979). Por lo que en los últimos años ha existido gran interés en los procesos de HDT, y se están estudiando nuevos catalizadores que tengan mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre (Gates et al., 1979).

Se han introducido nuevos elementos a los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar su rendimiento. Por ejemplo, la adición de un segundo promotor a estos catalizadores es una manera de lograrlo, y el fósforo es uno de los promotores que se ha utilizado mucho. El entendimiento de la estructura de los catalizadores de hidrotratamiento es limitado, pues no se ha investigado claramente la acción de los promotores secundarios. Una de las razones principales es que los equipos de laboratorio tienen baja capacidad de detección y no pueden trabajar en condiciones con altas presiones y temperaturas (Maity et al., 2005; Saih et al., 2001).

El efecto del contenido de fósforo sobre el catalizador de NiW/Al_2O_3 fue investigado por Atanasova et al. (Atanasova et al., 1997). Su estudio con tiofeno HDS mostró que la actividad aumenta al incrementarse el contenido de fósforo en el catalizador y alcanza un máximo de 2 a 3 % en peso de P_2O_5. Se concluyó que ion fosfato puede modificar la naturaleza del níquel en el catalizador, pues en el catalizador modificado con fosfato aumenta la cantidad de níquel octrahédrico (Atanasova et al., 1998; Eijisbouts et al., 1991). El fósforo aumenta la cantidad de un compuesto PNi-Mo o forma Mo-P y se crean compuestos similares al Ni-fosfato (Gishti et al., 1984). El fósforo aumenta el tamaño de la losa de MoS_2, así como el número de apilamientos (Zeuthen et al., 1991), pero otros han informado de una disminución en la longitud de MoS_2 con la adición de fósforo (Ramírez et al., 1992).

Por otra parte, en el estudio de Sajkowski (Sajkowski (Sajkowski et al., 1990) se sugirió que el fósforo aumenta la actividad de hidrotratamiento debido a una interacción débil entre el metal activo y el soporte McMillan (McMillan et al., 1986). A pesar del hecho de que estas observaciones y estudios explican un poco la influencia de los fosfatos en la HDS, la estructura detallada de los catalizadores que contienen fósforo aún no es clara.

A partir de la revisión de estudios y publicaciones recientes sobre hidrodesulfuración, se propuesto una nueva reacción para explicar los sitios activos que son responsables de la actividad catalítica. La mejora de la actividad de HDS por la presencia de compuestos carbonosos (en la superficie del catalizador) llevó a la conclusión de que se están formando nuevos sitios más activos (May, 2017). En ese estudio se hace la propuesta de un nuevo tipo de reacción. En esta reacción se forma un nuevo sitio catalítico (CS) en presencia de compuestos carbonosos.

Metodología

Se muestra la reacción de HDS propuesta a continuación (May, 2017): La nueva propuesta permite comprender las reacciones en el catalizador estabilizado (después del pretratamiento) en la reacción HDS:

Desulfuración

$$CS + R{=}S + H_2 \rightarrow CS_2 + RH_2$$

Reactivación

$$CS_2 + H_2 \leftrightarrow CS + H_2S$$

donde CS= es el nuevo sitio catalítico activo y CS_2= el sitio desactivado.

Lo anterior significa que los átomos de CS_2 en MoS_2 reemplazan a los átomos de azufre. Lo que concuerda con los estudios de HDS (Chianelli y Berhault, 1999). En la composición de catalizador sugerida por Chianelli et al. $MoS_{2-x}C_x$ (Chianelli y Berhault, 1999), para compuestos formados por carbono con azufre, x no permite valores de 0 o 2, solo es posible la opción de x = 1, lo que conduce a la composición de MoSC. Exactamente, como lo propuesto en el artículo referido (May, 2017). Cuando x = 0, el resultado es MoS y cuando x = 2, el resultado es MoC (el azufre y el carbono se separan).

En ese estudio se llegó a entender que los promotores usados en HDS (Ni, Co, etc.) forman de sitios activos de CS. Además, a partir del análisis de la ecuación de Chianelli ($MoS_{2-x}C_x$), se calcularon las posibles estructuras resultantes y se encontró que el sistema con composición de MoCS es el sitio activo en la hidrodesulfuración (May, 2017).

En el estudio referido (May, 2017) se ilustró en 2 figuras el mecanismo detallados de la hidrodesulfuración de dibenziotofeno sobre molibdeno (Figura 1 y 2).

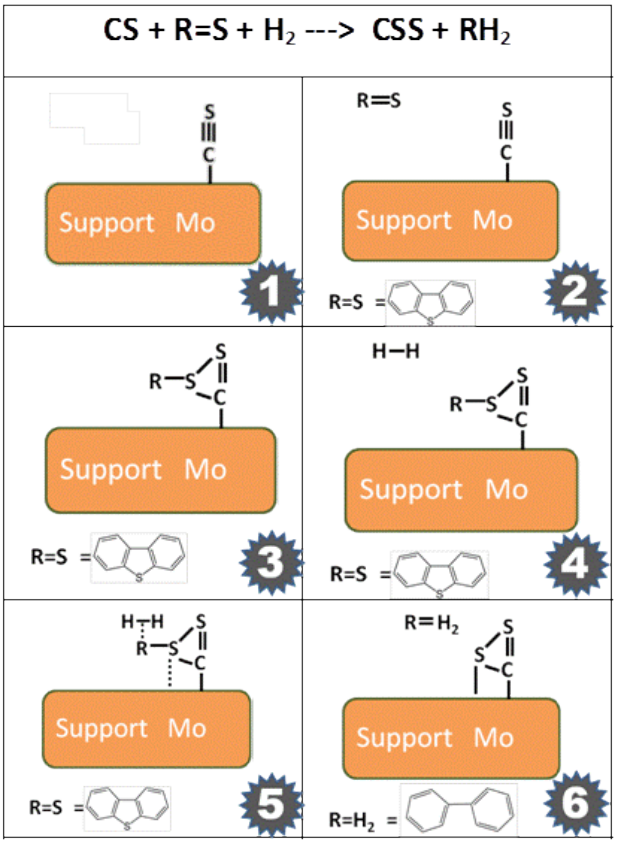


Figura 1. Mecanismo de reacción CS + R=S + H_2 —> CS_2 + RH_2 (Obtenida de: May, 2017).

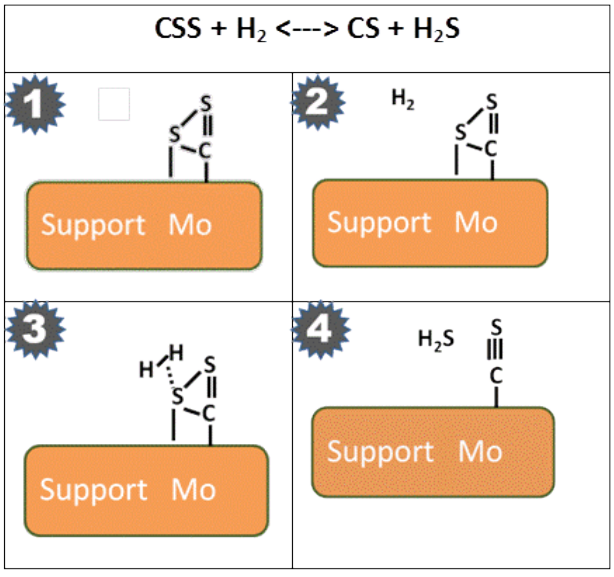


Figura 2. Mecanismo de reacción de CS_2 + H_2 <—> CS + H_2S (Obtenida de: May, 2017).

Donde se observa la formación de los sitios CS_2 que es el sitio desactivado (Figura 1) y el sitio CS= que es el nuevo sitio catalítico activo (Figura 2).

Resultados y discusión

Identificación del efecto del fosforo en las reacciones de hidrodesulfuración

La pregunta a responder es como afecta el fosforo (P) las reacciones de hidrodesulfuración cuando el catalizador esta formado por metales como el Mo, Ni y otros metales. Si se toma en cuenta que con el molibdeno el sitio activo podría ser MoCS, entonces antes hay que entender el comportamiento de los grupos -CS en la química de las reacciones. Una forma práctica de entenderlos es primero estudiando el comportamiento de los organometales y las interacciones de estos con los metales.

Efecto del metal en los organometales

El descubrimiento del $Ni(CO)_4$ y de $Fe(CO)_5$ condujo al desarrollo de la química de los organometálicos y de sus derivados (Basolo y Pearson, 1968). La molécula del monóxido de carbono esta enlazada con un par solitario de electrones situados en un orbital hibrido sp en el carbón. Este orbital molecular puede donar un electrón al átomo del metal para formar un enlace sigma. Los orbitales vacíos π* antienlace del monóxido de carbono están disponibles para aceptar los electrones del metal y formar un enlace por retrodonacion. La existencia del orbital π* tiene dos efectos: 1) que refuerza el enlace de M-CO y 2) La presencia de una densidad electrónica adicional del orbital π* en el monóxido de carbono tiende a debilitar el enlace del C-O (Basolo y Pearson, 1968). El monóxido de carbono en forma de gas tiene el enlace más fuerte C-O, que cuando esta unido a un metal metal-CO (basado en estudios de las frecuencias de alargamiento en infrarrojo) (Basolo y Pearson, 1968).

La disminución de la fuerza en el enlace del C-O en los organometalicos, refleja el aumento en densidad electrónica de los orbitales π. Esto es debido a que los orbitales π del metal, aumenta la densidad electrónica en los orbitales π de las ligaduras del M-CO y debilitan la unión C-O (basado en alargamiento en IR) del carbonilo (Basolo y Pearson, 1968).

Los organometalicos están preparados en una variedad de métodos, pero solamente el níquel, el hierro, y el cobalto parecen reaccionar directamente con el monóxido de carbono para dar los organometales ($Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$ y $Fe(CO)_5$ (Basolo y Pearson, 1968). Cuando la densidad electrónica aumenta en el metal, el orbital se hace más π sobre el C-O. Esto debilita el enlace del C-O llevando a un aumento en la densidad electrónica

en los orbitales vacíos π como el PR_3 (R=grupo alquil) y de NO, N_2, CR_2. El PCl_3 atrae electrones menos fuertemente que el grupo CO (Basolo y Pearson, 1968). Por lo que la densidad electrónica en los orbitales π de los carbonilos aumenta (M-CO) y el enlace del C-O se hace más débil. El azufre pertenece al grupo 16 de la tabla periódica (anfígenos o calcógeos) al igual que el oxígeno, por lo que se espera que los compuestos organosulfurados tengan algunas propiedades semejantes a los compuestos que contienen enlaces carbono-oxígeno. Desgraciadamente los compuestos metal-CS han sido poco estudiados. Hay que observar que la preferencia de formación de los organometales con Niquel ($Ni(CO)_4$), Cobalto ($Co_2(CO)_8$) y hierro ($Fe(CO)_5$) coincide con los metales que se utilizan en hidrodesulfuración.

Entonces en función de lo analizado anteriormente, y examinando que en la literatura los compuestos de metal-CS, tiene un comportamiento semejante a compuestos metal-CO y se puede deducir lo siguiente según se muestra en la figura 3. Durante las reacciones de hidrodesulfuración la presencia del fosforo, puede inducir que exista una disminución de la fuera del enlace C-S, lo que provoca una marcada diferencia de actividad. Un enlace más débil permite una más fácil separación de los compuestos que interactúan con el sitio -CS. Lo anterior, esta de acuerdo con lo expuesto en la literatura donde la presencia de fosforo mejora las propiedades de hidrodesulfuración.

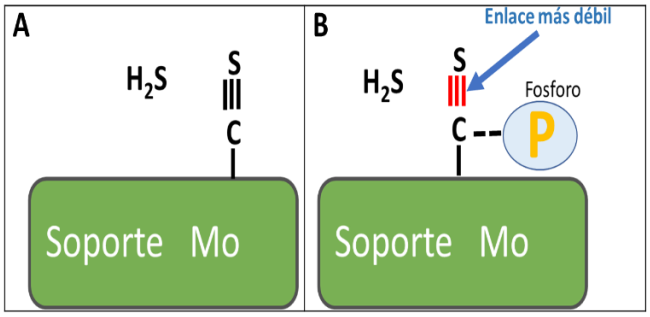


Figura 3. Ilustración del efecto del fosforo sobre el el sitema MoCS.

Conclusiones

La propuesta explica la función de los promotores utilizados en HDS como: Ni, Co, Mo, y es la de permitir la formación de los sitios activos M-CS en el catalizador estabilizado, en forma más eficiente y con una mayor accesibilidad.

Por lo tanto, los metales Ni, del Co y Fe forman fácilmente organometales y llevan a la formación de las especies M-CS (especia activa) durante el pretratamiento mediante la descomposición de agentes orgánicos que contienen azufre. Su función es la de formar los organometales: $Ni(CS)_4$, $Co(CS)_8$ y $Fe(CS)_5$ (el Ni forma fácilmente organometalicos (Basolo y Pearson, 1968)). Por lo que solo el níquel, el hierro y el cobalto parecen reaccionar directamente para dar los organometales (esto explica por qué estos metales son los más comúnmente utilizados en HDS).

Cuando se agrega el fosforo (el fosforo es menos eficiente formador de enlaces π que el CS), la densidad electrónica de los enlaces π aumenta en los grupos M-CS (el aumento de la fuerza en el enlace del M-CS hace que su unión tienda a parecerse más al doble enlace) y el enlace del C-S llega a ser más débil. Esto permite una mejor actividad en HDS, por que el ligando del C-S es más débil y al mismo tiempo más reactivo (Kurt, 2001).

Lo anterior es uno de los requerimientos de la actividad catalítica (disminución de la barrera de activación para la reacción total (Kurt, 2001). En el caso de la reacción de HDS, el C-S es más pi-acido (pi-aceptador) que C-O (C-N<C-O<C-S<C-Se), conduciendo un enlace más fuerte que C-S con los metales. Probablemente esto permite que en la reacción de HDS el CS y los CS_2 permanezcan absorbidos en la superficie del metal, lo que no pasa en la reacción de "water-gas". Además, la presencia del fosforo conduce según se mostró a un enlace más fuerte entre el -CS y el metal dando una mejor estabilidad al catalizador. Lo más importante es que es una explicación novedosa nunca antes planteada en la ciencia de los catalizadores.

Referencias

Abdulkadir T., Khalid A. (2019). Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis, *Energy Fuels*, 33, 2810−2838

Atanasova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachev T., Agudo A.L. (1997) Applied Catalysis A, 161 105.

Atanasova P., Halachev T., Uchetil J., Kraus M. (1988).

Applied Catalysis, 38, 235.

Basolo F. Pearson R.G. (1968). Mechanism of Inorganic Reactions, J. Willey and Sons, p 526-582.

Chianelli R.R., Berhault G. (1999). Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today*, 53, 357-366.

Eijisbouts S., van Gestel J.N.M., van Veen J.A.R., de Beer V.H.J., Prins R. (1991). *Journal of Catalysis,* 131, 412.

Gates B., Katzer J., Schuit, G. (1979). *Chemistry of catalytic processes*: McGraw-Hill.

Gishti K., Iannibello A., Marengo S., Morelli G., Tittarelli P. (1984). *Applied Catalysis,* 12, 381.

Khan M. R., Sayed E. (2011). Sulfur Removal from Heavy and Light Petroleum Hydrocarbon by Selective Oxidation. Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing*: Science and Technology*, 243–261.

Kurt W. Kolasinski, (2001). Surface Science, fundations of Catalysis and Nanoscience, John Wiley & Sons, p.98.

Maity S.K., Ancheyta J., Rana M.S., Rayo P. (2005) Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude, *Catalysis Today,* 109, 42–48.

McMillan M., Brinen J.S., Haller G.L. (1986). *Journal of* Catalysis**,** 97, 243.

May-Lozano M. (2017). Identifying the active sites in catalytic hydrodesulfuration, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Año 3 número 3. Química de Materiales, 372-375.

Ramírez J., Castaño V.M., Leclecq C., López-Agudo A. (1992). *Applied Catalysis A,* 83, 251.

Saeedeh I.M., Masoud M. (2013) Advent of Nanocatalysts in Hydrotreating Process: Benefits and Developments, *American Journal of Oil and Chemical Technologies, Volume 1*, Issue 2, April, Page: 13-21.

Saih Y., Ait Chaoui M., Ezzamarty A. Lakhdar M. (2001). Based CoMo sulphided catalysts supported on hydroxyapatite: Dimethyldisulphide (DMDS) hydrogenolysis". *Catalysis Communications*, Vol. 2 Nº 2, pp. 81-87.

Sajkowski D.J., Miller J.T., Zajac G.W. (1990). *Applied Catalysis,* 62, 205.

Zeuthen P., Blom P., Massoth F.E. (1991). *Applied Catalysis,* 78, 265.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Química de Superficies

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Adsorción de colorantes provenientes de los residuos acuosos de la industria textil con hidróxidos dobles laminares de MgFeAl

García Hernández Katia Mariela[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1], Salazar Cano Juan Ramón[2], Jorge Flores Moreno[3], Santana Cruz Alejandra[3*]

[1]Departamento de 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]Departamento de Biofísica, 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.
[3]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

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

Recibido:
15/marzo/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Colorante,
hidróxidos dobles laminares,
adsorción

Keywords:
Colorant,
layered double hydroxides,
adsorption

RESUMEN

Actualmente, se buscan alternativa para la eliminación de colorantes de las aguas residuales industriales del sector textil y disminuir la contaminación del agua de manera que sea más sencillo reusar el recurso como agua de riego, u otras actividades en las que se requiera. En esta investigación es realiza la adsorción de colorantes típicos (azo) de los residuos acuosos de la industria textil (azul remozol brillantem orange II y negro reactivo 5) por medio de hidróxidos dobles laminares (HDL) a base de MgFeAl modificados con algún porcentaje hierro coordinado octaédricamente con flúor. Se comprobaron las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado por las técnicas de caracterización de difracción de rayos X, espectroscopia por transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. Finalmente, se logró el proceso de adsorción de los colorantes seguido por espectrometría ultravioleta visible (UV-vis), en diferentes proporciones para cada colorante.

ABSTRACT

At present, they look for alternative for the elimination of colourings of the industrial wastes water of the textile sector and to diminish the water pollution so that it is simpler to re-use the resource like irrigation water, or other activities in which it is needed. In this investigation it is it realizes the adsorción of typical colourings (azo) of the watery residues of the textile industry (blue remozol brillantem orange II and black reagent 5) by means of double hydroxides you will laminate (HDL) by means of MgFeAl modified with some percentage coordinated iron octahedrally with fluorine. The properties were verified physicochemical of the material synthesized by the skills of characterization of diffraction of x-rays, spectroscopy for transformed of Fourier and analysis thermogravimetric. Finally, there was achieved the process of adsorción of the colourings continued by visible ultraviolet spectrometry (UV-vis), in different proportions for every coloring.

Introducción

La contaminación del agua es un problema ambiental mundial, en la actualidad es alarmante debido a que la disponibilidad del recurso ha disminuido para los seres vivos, se estima que a nivel mundial entre 85 y 95% del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin previo tratamiento (Conagua, 2015)

La contaminación del agua por residuos acuosos procedentes de las descargas de aguas de la industria textil es hoy en día el mayor contaminante debido a que en el proceso de fabricación incluye diversas etapas que provocan una seria contaminación al medio ambiente. El impacto ambiental que causa este sector es variado, pero el color es el primer signo contaminante que se observa en sus aguas residuales, provocando reducción de la transparencia y disminución del oxígeno disuelto, lo que dificulta la función fotosintética de las plantas (González, 1996).

La investigación de tratamientos eficaces y prácticos para remover colorantes de aguas residuales industriales ha generado gran interés en los últimos años, dicha área aclama atención debido a que la legislación que regula el vertido de efluentes contaminantes está siendo cada vez más estricta en algunos países. Los métodos empleados para la remoción de colorantes de efluentes provenientes de diversas industrias, se concentran en procedimientos químicos, físicos y biológicos, dicha clasificación se menciona de manera general en la figura 1.

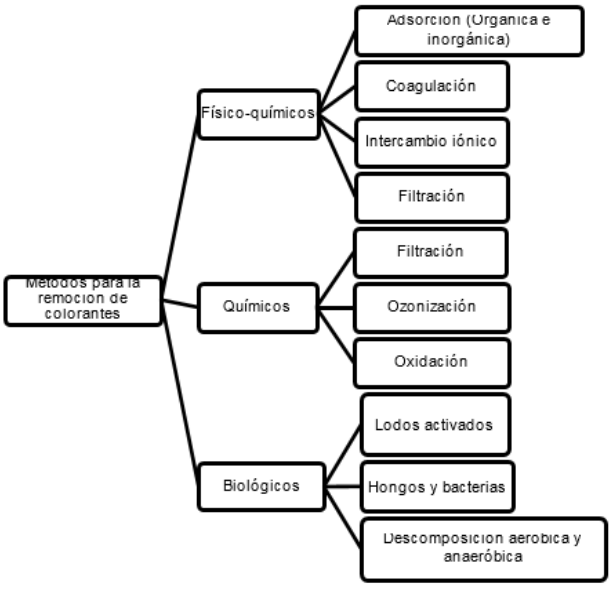


Figura 1. Métodos físico-químicos y químicos principales para la remoción de colorantes. (Dabrowski, 2001).

De acuerdo con la literatura (Garg et al., 2004), los procesos de adsorción son uno de los mejores métodos para la remoción de contaminantes en las aguas residuales, debido a la alta calidad de agua después del tratamiento por el adecuado diseño del proceso de adsorción. Este proceso ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el material adsorbente es barato y no necesita un tratamiento especial después de su aplicación. La adsorción es un proceso de separación conocido y es un método eficaz para la descontaminación del agua. (Dabrowski, 2001).

Los colorantes azoicos empleados para llevar a cabo el proceso de adsorción son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo -N=N en la molécula que une, con al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) en unión sin precisa localización con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados pero no todos son útiles como colorantes.

Los tintes azo son el grupo químico más importante de tintes y colorantes en la industria textil, alcanzando el 70% de los tintes orgánicos en el mercado. Son usados para colorear fibras naturales y sintéticas, alimentos, golosinas, cosméticos y bebidas.

Las arcillas laminares o hidróxidos dobles laminares (HDL) se pueden clasificar en arcillas neutras, catiónicas y aniónicas, tienden a ser adsorbentes, principalmente de colorantes dependiendo del área superficial y el tipo de sitos ácidos o básicos que ésta contenga, los cuales también son utilizados en catálisis heterogénea, este tipo de hidróxidos se pueden degradar térmicamente hasta llegar a sus óxidos mixtos, estos óxidos en contacto con una solución iónica o agua pueden generar las láminas formando HDL. Las arcillas aniónicas son materiales laminares (estructuras sintéticas) formados por laminas cargadas positivamente y una zona interlaminar donde coexisten aniones intercambiables unidos a moléculas de agua afirman Martínez y Carbajal, (2012).

En el año 2018 se registró un estudio del proceso de regeneración de HDL en la eliminación de colorantes aniónicos donde Díaz (2018) al constatar previamente sobre las características de los HDL como adsorbentes de colorantes fue estudiado el naranja de metilo como colorante presente en disoluciones acuosas, por lo tanto se llevó a cabo el estudio de su posible regeneración con el objetivo de que estos compuestos pudiesen ser utilizados nuevamente, lo cual presentaría beneficios puesto que la cantidad de reactivos empleados en una misma síntesis para emplear el compuesto más de una sola vez era menos que la empleada en varias síntesis

consecutivas. El procedimiento planteado para la regeneración de los compuestos HDL ha sido un proceso de calcinación, ya que el grupo azoico de la molécula de naranja de metilo se descompone generando nitrógeno gaseoso cuando ésta es sometida a tratamiento térmico a alta temperatura.

Díaz (2018) hace referencia al proceso de adsorción de colorantes llevado a cabo con una metodología diferente a la establecida en éste proyecto de investigación, la investigación siguiente está relacionada con el trabajo experimental desarrollado.

Por otro lado, Correa (2017) presenta la síntesis de HDL a base de magnesio (Mg^{2+}), hierro (Fe) y aluminio (Al^{3+}), estos materiales antes mencionados se sintetizaron con una formulación de MgAlFe- X% de F en el cual un porcentaje de aluminio coordinado octaédricamente con grupos OH fue sustituido por hierro coordinado octaédricamente con iones de flúor. Los materiales fueron evaluados como adsorbentes del colorante azul remazol brillante, los sólidos sintetizados presentaron una capacidad de adsorción de hasta 80 ppm.

Los HDL a base s MgAlFe coordinados con OH- y F-, pueden ayudar a la adsorción de colorantes, por las propiedades ácidas y básicas que le genera el flúor, dada la importancia de los colorantes del grupo azo, la siguiente investigación tiene como objetivo trabajar con colorantes importantes de este grupo: azul remazol brillante, negro reactivo 5 y orange II, a partir del proceso de adsorción en el sólido de MgAlF con F al 5%.

Metodología

Síntesis de MgAlFe-F

El material MgAlFe, fue sintetizado por el método co-precipitación a baja sobresaturación de sales metálicas a pH constante de 9 reportado en la literatura (Heredia et al., 2013). Para esto, se preparó dos soluciones; una metálica y otra básica. La solución metálica (A) contuvo disueltas las sales precursoras de los iones metálicos, $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ con una relación molar $Mg^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+}) = 3$ y la relación molar Al^{3+}/Fe^{3+} de 0.33. Por otro lado, la solución básica (B) que se utilizaron como precipitante, tenía una concentración 1 M de KOH y K_2CO_3. Ambas soluciones se añadieron de manera simultánea a 30 mL de agua desionizada bajo agitación. El pH se mantuvo constante regulando las velocidades de adición de ambas soluciones. Al finalizar la adición, la solución obtenida se mantuvo a 60°C por 12 h, posteriormente el sólido obtenido se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada varias veces, para finalmente ser secado a 80°C por 24 h.

El material MgAlFe- con F, fue sintetizado por el método co-precipitación a baja sobresaturación de sales metálicas a pH constante de 9. Para esto, se preparó tres soluciones; la solución 1 contuvo disueltas las sales precursoras de los iones metálicos, $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ con una relación molar $\frac{Mg^{2+}}{Al^{3+}+Fe^{3+}} = 3$; por otro lado, la solución básica (2) que se utilizaron como precipitante, tenía una concentración 1 M de KOH y K_2CO_3. Ambas soluciones se añadieron de manera simultánea a 50 mL del complejo $K_3[FeF_6]$ (solución 3) elaborado con anterioridad disuelto en agua.

Caracterización de los materiales

Las técnicas de caracterización son realizadas para verificar y comprobar el sólido.

La caracterización estructural del material se llevó a cabo por difracción de rayos-X, con un difractómetro Philips X´PERT PRO, donde las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 50 en 2θ, con un tamaño de paso de 0.02 (2θ), un tiempo de barrido/scan de 0.4 s y con longitud de onda CuKα1=1.5418 Å,

El estudio de los grupos funcionales de la MgAlFe-F se realizó mediante un análisis por FTIR en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. La región que se analizó fue de 4000-450 cm-1 y se obtuvo en el modo transmitancia.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments, modelo STD 600, manteniendo control de atmósfera de nitrógeno y variando la temperatura desde 35 hasta 800°C.

Evaluación de los materiales

Para determinar la cantidad de colorante en solución se realizó previamente una curva de calibración para el colorante a evaluar, mediante un método colorimétrico utilizando un espectrofotómetro UV-visible NanoDrop OneC, utilizando agua desionizada como blanco y un rango de concentraciones de 10 mg/L a 150 mg/L, la longitud de onda utilizada fue la correspondiente al colorante a evaluar.

Resultados y discusión

Síntesis de MgAlFe-F

En la figura 2, se muestras los sólidos con 5% de flúor en su estructura, los picos en la difracción corresponden a HDL los cuales se presentan en los planos de difracción 003, 006 y 009. La distancia entre cationes aumenta al igual que la región interlaminar ya que también se tienen los iones de F- coordinados octaédricamente con Fe. Los tamaños promedio de partícula para cada uno de los sólidos sintetizados son L_{003} es de 7.98495534 nm y L_{110}

de 17.05105481nm, los cuales corresponden a los reportados en la literatura (Correa, 2017).

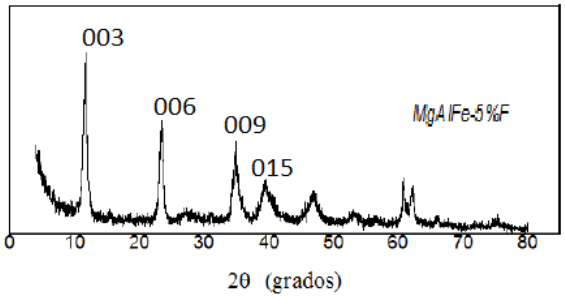


Figura 2. Difractograma del sólido MgAlFe-F 5%

Las siguientes dos técnicas de caracterización muestran el efecto que tiene el MgAlFe-5% después del proceso de adsorción con cada colorante a analizar.

En la figura 3, es posible observan las bandas de vibración de los enlaces en los tres procesos de adsorción que corresponden a cada colorante, donde la vibración de Fe-F entre 470 y 497 cm^{-1}, las bandas en 766 y 664 cm^{1} pertenecen a la presencia de flúor en el sólido estas cuatro bandas se hacen más notoria conforme se aumenta la cantidad de hierro coordinado octaédricamente con flúor, en las bandas 3400 y 30 cm^{-1} las bandas correspondientes a los grupos OH^- van disminuyendo debido a que el sólido MgAlFe no contiene hierro coordinado con flúor todos los cationes metálicos están coordinados con grupos OH^- y cuando se comienzan a sustituir un porcentaje de este hierro coordinado con OH^- por hierro coordinado con flúor. Entre las bandas 1358 -1361 cm^{-1} tenemos a los grupos carbonatos los cuales conforme aumenta la cantidad de flúor estas bandas se van disminuyendo y esto podría ser debido a que conforme se agrega flúor al sólido el cual es más electronegativo por lo las láminas formadas necesitan menor grupos carbonatos para la estabilidad de cargas.

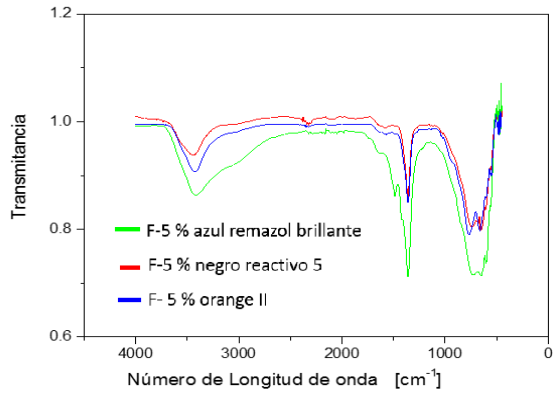


Figura 3. Espectros de los sólidos con distintos procesos de adsorción de colorantes.

En la figura 4 muestra el termograma de los sólidos donde se observa que de 25 a 200 0C se da la primera pérdida de peso debido al agua fisisorbida entre las láminas se elimina posteriormente se tiene una segunda pérdida de peso entre 200 y 400°C esta es atribuida a la descomposición de los aniones CO_3^{2-} en CO_2, y al colorante adsorbido en los tres procesos. Se puede observar que al sólido inicial tiene una pérdida de peso menor esto se debe a que el sólido que no contiene flúor de los tres aniones utilizados están coordinados octaédricamente con grupos OH- mientras que en sólido que contiene el mayor porcentaje de flúor existen menos grupos OH- por lo tanto el flúor es más difícil removerlo del sólido provocando una estabilidad termina del material, después de los 400°C se forman los óxidos mixtos correspondientes a cada sólido. Es evidente ver la diferencia que hay en los termogramas del sólido original MgAlFe-F 5% con los sólidos adsorbidos.

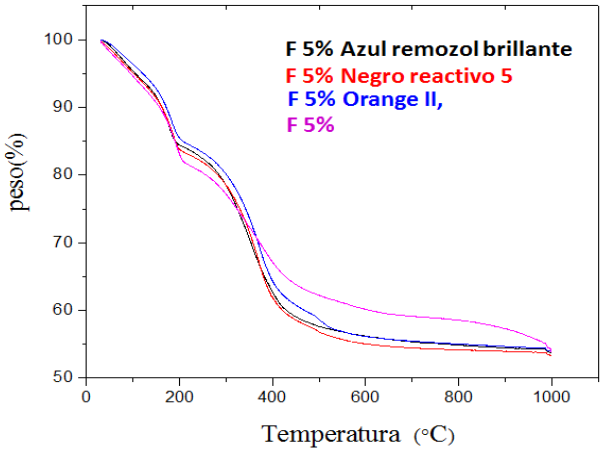


Figura 4. Termograma de sólidos con y proceso de adsorción.

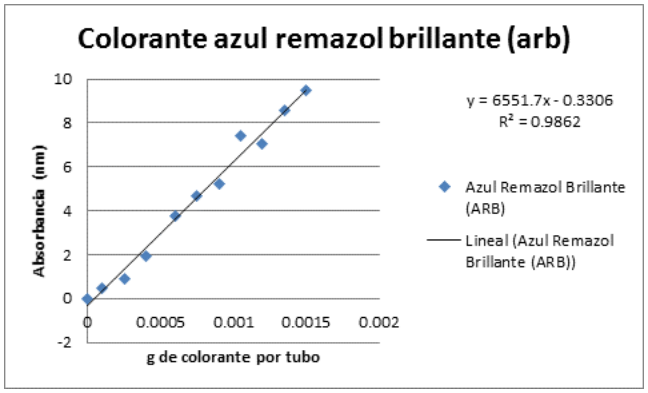
Adsorción de colorante

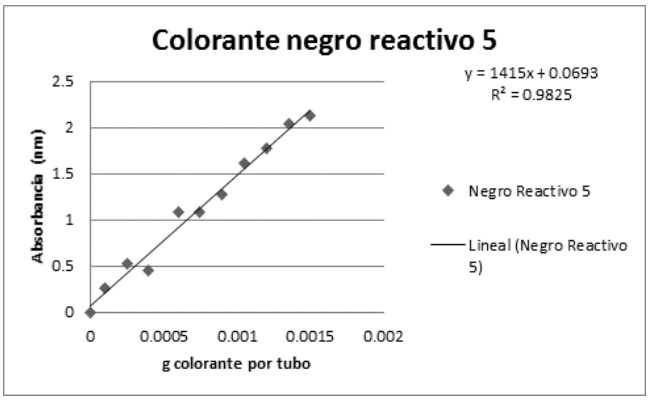
Para realizar las pruebas de adsorción se realizaron con anterioridad las curvas de calibración correspondientes a cada uno de los colorantes, figura 5.

Tomando la ecuación de la recta obtenida por la curva de calibración se realiza el cálculo para determinar la concentración adsorbida del colorante, de tal manera la Figura 6, muestra el grafico del proceso de adsorción del colorante azul remozol brillante, que conforme pasa el tiempo el proceso de adsorción del colorante que se llevó a cabo el desarrollo experimental, el cual tuvo un tiempo estimado de 180 minutos.

En cuanto al negro reactivo la figura 7 ilustra el proceso de adsorción del colorante negro reactivo 5, de acuerdo al tiempo que duró el procedimiento aproximado de 720

minutos (12 horas), el tiempo fue mayor para el colorante antes mencionado ya que a los 120 minutos no se reflejó la disminución del color. Sin embargo, al comparar con el grafico de adsorción de azul remozol brillante, no presenta la misma tendencia que denota la remoción del colorante negro reactivo 5.





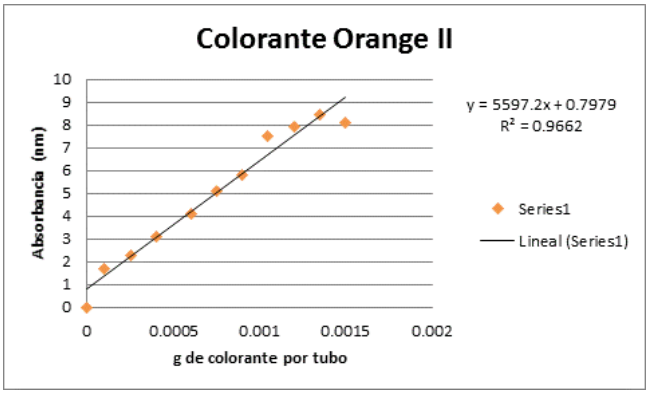


Figura 5. Curvas de calibración para cada colorante

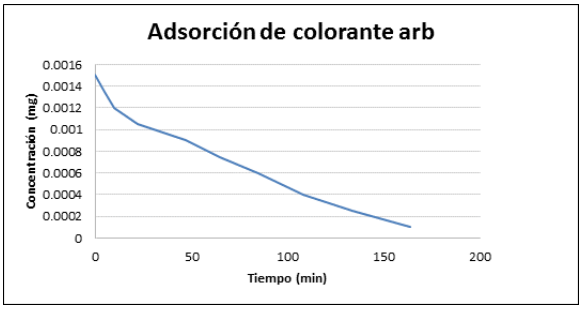


Figura 6. Adsorción de colorante arb relacionando la concentración con el tiempo del proceso

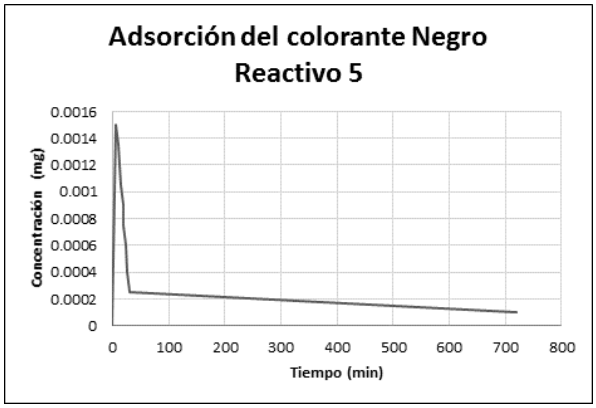


Figura 7. Adsorción de colorante negro reactivo 5 relacionando la concentración con el tiempo del proceso

La figura 8 exhibe el proceso de adsorción del colorante orange II, la adsorción no resulto favorable en poco tiempo, se observa una línea que en un principio asciende demostrando que hay una concentración de color, conforme el tiempo pasa, la recta desciende y es hasta los 720 min (120 h) que se logra la transparencia total de la solución, lo cual indica el proceso de adsorción del colorante en el sólido. A lo anterior se atribuye la variación del tiempo, dejando el proceso de adsorción por más tiempo, ya que no se forjo un cambio de color, y los valores de absorbancia se mantuvieron parecidos y sin disminuir.

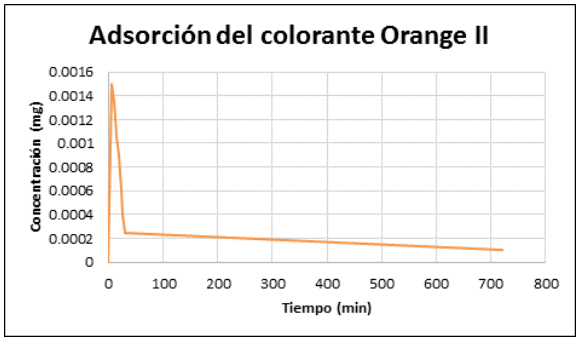


Figura 8. Adsorción de colorante orange II relacionando la concentración con el tiempo del proceso.

Por lo anterior es necesario realizar un estudio mas completo para probar concentraciones diferentes de fluor en el sólido y conseguir un tiempo casi igual o inferior al obtenido en el azul remozol brillante.

Conclusiones

Se logró sintetizar el sólido de MgAlFe con 5% de flúor siguiendo una técnica ya específica.

Se caracterizaron y confirmaron las propiedades fisicoquímicas del sólido sintetizado y de los sólidos después del proceso de adsorción.

El sólido frente al colorante de azul remozol brillante logro adsorberlo en un tiempo de 180 min. Frente al negro reactivo y orange II, se puede observar que la inicio muestra una tendencia inusual en los primero minutos y poco después es evidente el proceso de absorción del colorante y en ambos casos 720 min aproximadamente para alcanzar la mayor remoción, seguramente, es necesario evaluar los colorantes con un porcentaje más alto de flúor en la estructura del HDL para ver tal efecto.

Referencias

Conagua, Semarnat. (2015). Estadísticas del Agua en México. Edición.

Correa M. M., Santana C. A., Flores M. J., Soto P. M., Aduna E. E. (2017). Efectos de la fluoración de las láminas tipo brucita de hidróxidos dobles laminares MgFeAl sobre sus propiedades catalíticas y de adsorción", Universidad Autónoma Metropolitana; Abril.

Dabrowski A. (2001). Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science, 93*:135–224.

Díaz M. (2018). Estudio del proceso de regeneración de hidrotalcita en la eliminación de colorantes aniónicos; Universidad Politécnica de Madrid; Junio.

Garg V.K., Moirangthem Amita, R.K., Renuka G. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: *a timber industry waste,*243–250.

González A. (1996). Cuotas por descargas de aguas residuales, CONSERVA, Secretaría del Medio Ambiente, Departamento de Distrito Federal.

Heredia A.C., Oliva M.I., Agú U., Zandalazini C.I., Marchetti S.G., Herrero E.R., Crivello M.E., (2013). Synthesis, Characterization and Magnetic Behavior of Mg–Fe–AlMixed Oxides Based on Layered Double Hydroxide, *J. Magn. Magn. Mater. 342*, 38–46.

Química Teórica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio teórico de la síntesis de iminas a partir de aldehídos y anilina

Navarrete López Alejandra Montserrat*, Azses Buseli Joseph, Ramírez Quirós Yara, Ortiz Romero Vargas María Elba, Salazar Peláez Mónica Liliana

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
24/octubre/2020

Palabras clave:
TFD,
reactividad,
iminas

Keywords:
DFT,
reactivity,
imines

RESUMEN

En este trabajo mostramos un análisis que hace uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) para entender el proceso de la síntesis de tres iminas por medio de un método sencillo, eficiente, amigable con el ambiente y de bajo costo a partir de tres aldehídos (benzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído y *p*-nitrobenzaldehído) con la anilina. Se analiza el efecto del sustituyente sobre el benzaldehído a partir de un análisis de cargas de Hirshfeld y de los parámetros de reactividad global. Para las iminas sintetizadas se establece la estructura más estable y por lo tanto la más probablemente obtenida, soportando las evidencias experimentales obtenidas por los espectros de infrarrojo. Para cada una de las reacciones se muestra el estado de transición que conecta a cada una las iminas obtenidas con los reactivos a través de los perfiles de energía libre, correlacionando el resultado con la rapidez de formación de las iminas observada experimentalmente.

ABSTRACT

In this work we present an analysis employing Density Functional Theory (DFT) to understand the imines synthesis by a simple, efficient, eco friendly and low cost method, starting from three aldehydes (benzaldehyde, p-methoxybenzaldehyde and p-nitrobenzaldehyde) with aniline. Effect of the substituent over benzaldehyde was analyzed using Hirshfeld charges and global reactivity parameters. For synthetized imines the most stable structure, and then the most probably results predicted were founded, the last ones agree with experimental results by IR spectra. For each reaction, the transition state is shown and connects each obtained imine with reagents through free energy profiles, correlating with velocity of formation and experimental results.

Introducción

Las iminas son el resultado de la condensación de aminas con compuestos carbonilo y son especies generalmente estables y/o bien metaestables. Son un grupo funcional o compuesto orgánico con estructura general RR'C=NR'', donde R' puede ser un hidrógeno o un grupo orgánico, siendo este último caso las llamadas bases de Schiff (Carey 2006).

Han sido ampliamente usadas como intermediarios sintéticos en farmacéutica, químicos finos, agroquímicos colorantes surfactantes y materiales funcionalizados. Algunos derivados ópticamente activos de las iminas poseen actividades biológicas multifacéticas tales como antimicrobianas (Suresh et al., 2013), contra el cáncer (Cushman et al., 1991) y antiinflamatorias (Hadjipavlou-Litina y Geronikaki, 1998).

El método tradicional de síntesis de las iminas es por medio de la reacción de aldehídos y cetonas con aminas que fue desarrollada por Schiff (Layer, 1963). Este método incluye dos pasos generales: el primero es el ataque nucleofílico al carbonilo por una amina y el segundo es la remoción de agua.

Sin embargo, este y otros métodos de síntesis de iminas, al igual que otros, están asociados con el uso de disolventes y uso de energía para aumentar la temperatura, estos son factores ecológicamente no deseables.

Un método de síntesis simple, ecológicamente seguro, libre de disolvente, con mínimo gasto energético y con la posibilidad de obtener los productos en estados meta estable, son precisamente los procesos mecanoquímicos que realizan las transformaciones químicas y fisicoquímicas de las sustancias por medio de la energía mecánica suministrada.

Tres diferentes iminas producidas a partir de benzaldehído, p-metoxibenzaldehído y p-nitrobenzaldehído cada una reaccionando frente a la anilina han sido sintetizadas a partir de este procedimiento mecanoquímico. La formación de cada una de las iminas ha sido confirmada por los espectros de IR.

La reactividad química de las moléculas ha sido ampliamente estudiada y desarrollada bajo el esquema de la Teoría de Funcionales de la Densidad, TFD (Domingo et al., 2016). Se sabe que la reactividad de una molécula está controlada por sus propiedades electrónicas.

En este trabajo presentamos un estudio de la estabilidad de las posibles configuraciones del producto que se pueden formar durante la síntesis de cada una de las tres iminas. Los tiempos de reacción son muy cortos y tienen una relación con el tipo de sustituyente presente en el sistema aromático del aldehído. El análisis de cargas de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) refuerza y confirma el sitio en que se llevara a cabo el enlace entre el aldehído y la anilina y el efecto sobre el tiempo de reacción. El mecanismo de formación de iminas es confirmado a través de la determinación de los intermediarios y de uno de los estados de transición clave en esta reacción.

Metodología

Cálculos Químico - cuánticos

Todos los cálculos fueron llevados a cabo usando el programa de estructura electrónica Gaussian09. Las geometrías fueron optimizadas usando el funcional hibrido B3LYP, que es uno de los mejores para el estudio de reacciones orgánicas, el conjunto de base empleado fue el cc-pVTZ. El análisis vibracional armónico se llevó a cabo para los reactivos, especies intermedias y productos para asegurar que las geometrías correspondan al punto mínimo de energía. Los estados de transición se encontraron a través de proponer estructuras pausibles, optimizándolas bajo el esquema TS implementado en Gaussian09 donde la optimización se lleva a cabo usando la primera y segunda derivada, es decir, siguiendo el vector propio.

Los parámetros de reactividad estudiados son el potencial químico, μ. Calculado de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

Este parámetro está asociado con la facilidad del sistema para intercambiar densidad electrónica con el entorno.

La dureza química;

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO},$$

podemos pensarla como la resistencia de una molécula para intercambiar densidad electrónica con el medio.

Otro parámetro importante es la electrofilicidad, ω, definida como

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}.$$

Mide la tendencia de un electrófilo para adquirir una cantidad extra de densidad electrónica. Finalmente, la nucleofilicidad,

$$N = E_{HOMO} - E_{HOMO}^{TCE}.$$

Este índice está referido al tetracianoetileno (TCE), el cual es la especie neutra más electrofílica.

Resultados y discusión

Estabilidad de las configuraciones

La figura 1 se muestra la reacción general de la formación de iminas. El estudio se ha realizado a partir del benzaldehído, que llamaremos Reactivo 1 y en consecuencia la imina sintetizada a partir de este Reactivo y la anilina será *Imina 1.* Para la *Imina 2*, el Reactivo 2 es el p-metoxibenzaldehído y el p-nitrobenzaldehído es el Reactivo 3 y produce la *Imina 3*.

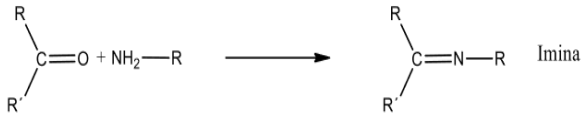


Figura 1. La reacción general es la que se muestra. Donde R' = (1) C_6H_5, (2) p-$C_6H_4OCH_3$, (3) p-$C_6H_4NO_2$. En el aldehído, R = H

En la figura 2 se muestran dos posibles conformaciones de las iminas sintetizadas.

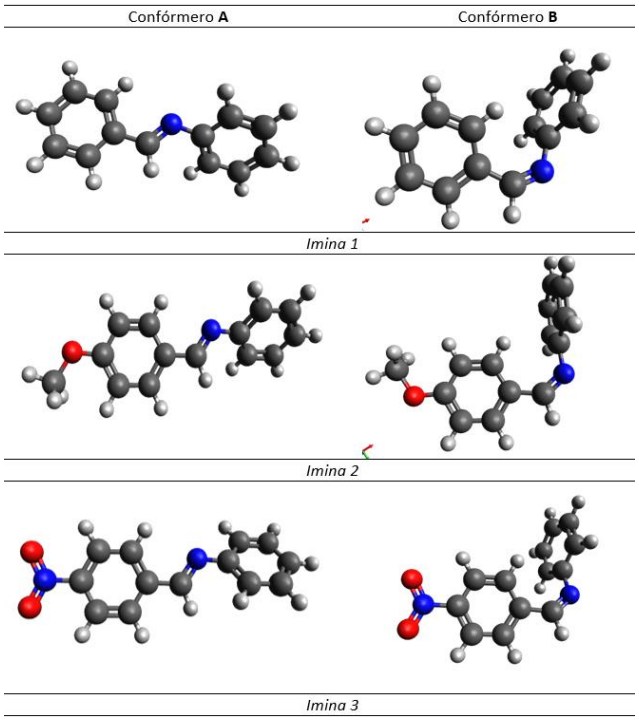


Figura 2. Posibles conformaciones de las iminas sintetizadas.

Podemos obervar que las estructuras espaciales no son planas y que particularmente los confórmeros B, presentan una interacción tipo Π - Hidrógeno, forma T. Una interación Π - Π entre los anillos aromáticos no llega a formarse, no es posible tener a los anillos paralelos.

La tabla 1, muestra la diferencia de energía entre los confórmeros A y B para cada imina producida, estas conformaciones corresponden a minimos locales. Para los tres casos, el confórmero A es más estable que el B. Sin embargo, estas diferencias de energía no son particularmente grandes como para descartar la presencia de los confórmeros B. Podriamos señalar que ambos confórmeros pueden estabilizarse, pero que el confórmero A podría estar presente en una cantidad un poco mayor que B.

Tabla 1. Diferencia de energía entre el conformero A y el B de cada imina, ΔE (A-B).

Imina	**Δ**E (kcal/mol)
1	-6.60
2	-6.38
3	-7.26

Energía de formación

Las reacciones de aldehídos con aminas son generalmente exotérmicas, sin embargo, observamos de la figura 3 que las energías de formación en este caso son endotérmicas. Esto lo podemos explicar a partir de recordar que el método de síntesis que estamos estudiando requiere de suministrar energía para llevar a cabo la reacción. Es importante recordar que la síntesis se lleva a cabo sin solvente ni aumentando la temperatura por calentamiento, la energía se suministra a través de la molienda mecánica de los reactivos.

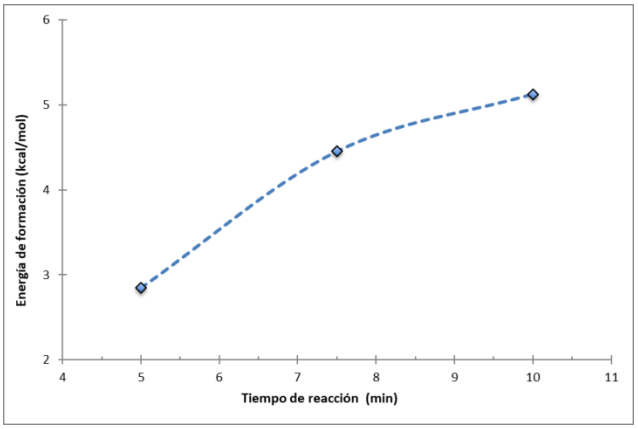


Figura 3. Relación entre la energía de formación (electrónica) y el tiempo de reacción. *Imina 1*, 7.5 min; *Imina 2*, 10 min; *Imina 3*, 5 min.

La figura 3 muestra la relación entre la energía de formación con respecto al tiempo de reacción, este tiempo de reacción se determino experimentalmente a partir de la toma de espectros IR cada 2.5 minutos, siguiendo la desaparición de la señal correspondiente al grupo carbonilo y la aparición caracteristica del enlace C=N. La *Imina 3* está formada a los 5 minutos y la energía de formación es la más baja.

Parámetros de reactividad

La reactividad de moléculas orgánicas ha sido ampliamente estudiada a través de índices de reactividad basados en la TFD, algunos de los más relevantes para el estudio de reactividad orgánica se presentan en la tabla 2. Estos índices nos dan una idea de cómo reaccionara el reactivo frente a la anilina para la formación de la imina correspondiente.

El potencial químico, revela que el p-nitrobenzaldehído es mejor aceptor de electrones de entre los tres reactivos, siendo el reactivo 2 el de menor disposición para aceptar electrones. De la tabla 2, vemos que el reactivo 3 es el que muestra menor resistencia a intercambiar densidad electrónica, siendo el más duro el reactivo 1. Para evaluar la electrofilicidad de una molécula, tenemos que si $\omega >$ 1.5 eV es considerada como fuerte electrófilo. Así tenemos que los reactivos son fuertes electrófilos. Mientras que la anilina es considerada como un electrófilo marginal al tener un valor de 0.78 eV.

De igual manera, para el índice de nucleofilicidad tenemos una escala que nos indica la fuerza nucleofilica. Los reactivos 2 y 3 son considerados moderados, mientras que el reactivo 3, es un nucleofilo marginal. La anilina es un fuerte nucleofilo, N = 3.72 eV

Tabla 2. Parámetros de reactividad global para los reactivos tres aldehídos reaccionaron frente a la anilina.

Reactivo	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	N (eV)
1	-4.63	5.20	2.06	2.18
2	-4.17	4.98	1.75	2.75
3	-5.59	4.47	3.50	1.59

Cargas de Hirshfeld

El análisis de carga nos da una idea de la distribusión electronica dentro de la molecula, dando la pauta para visualizar los atomos que han incrementado el número de electrones y en los cuales existe deficiencia. Samos que la reacción se lleva a cabo desde el nitrógeno de la amina hacia el carbonilo. En la tabla 3, se muestra la carga de los átomo de C y de O del carbonilo para cada reactivo. El Reactivo 2 tiene al grupo metoxi en posición *para* , este grupo ha inducido el aumento de la densidad electrónica en el anillo y en el carbonilo, lo cual se puede confirmar con la mayor carga en el átomo de oxígeno. El efecto contrario es observado para el reactivo 3, el grupo nitro saca densidad electrónica y por lo tanto la carga del átomo de oxígeno del carbonilo es la menor.

Tabla 3. Carga de Hirshfeld para los átomos de carbono y oxigeno del carbonilo de cada reactivo.

Reactivo	1	2	3
C	0.136	0.127	0.144
O	-0.250	-0.261	-0.234

Energía de activación

El mecanismo de reacción consta de al menos 3 especies intermdiarias y 4 estados de transición. Sin embargo, el segundo estado de transición, junto con la formación del hemiaminal son pasos claves para entender la rapida formación de la *Imina 3* sobre las otras dos y el efecto del sustituyente. La energía de activación para llegar al estado de transición, TS2 se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Sobre el carbonilo .

Imina	**Δ**E (TS2) (kcal/mol)	
1	-76.67	-62.75
2	-86.10	-48.95
3	-49.12	-33.89

Observamos que la formación de la Imina 3 se ve favorecida sobre las Iminas 1 y 2 por la menos energía de activación que presenta el estado de transición, asimismo la formación del hemiaminal energeticamente se alcanza al haber una brecha de solo 34 kcal/mol.

Conclusiones

Estudiamos la reacción y estabilidad de tres iminas sintetizadas a partir de un método amigable con el medio ambiente, el cual está libre de solventes y no se aumenta la temperatura por calentamiento del sistema de reacción. A través de los cálculos de estructura electrónica, pudimos establecer el confórmero más probablemente producido. Sin embargo, es posible encontrar una cantidad casi equimolar de ambos confórmeros en los tres casos, pues cabe recordar que el error de cálculo está en el 3%. Calculando la energía de formación a partir de las energías electrónicas de los productos y reactivos observamos el carácter endotérmico de la reacción, es necesario suministrar energía a través de un procedimiento mecánico. Encontramos que la energía de formación muestra una clara correspondencia con el tiempo de reacción determinado experimentalmente, donde se observa que la Imina 3 se forma rápidamente, en 5 minutos con la menos energía de formación. Los parámetros de reactividad explican el comportamiento de los reactivos involucrados y las cargas de Hirshfeld corroboran el

efecto del sustituyente en el benzaldehído, propiciando el aumenta de carga electrónica en el sistema por parte del grupo metoxilo y al ser la anilina un nucleofilo la reacción es más lenta. Lo contrario ocurre con el grupo nitro, que extrae carga del sistema facilitando el ataque nucleofilico de la anilina. Finalmente, la formación de la Imina 3 se da, junto con las evidencias ya mencionadas, por una baja energía de activación hacia el estado de transición para finalmente obtener una imina estable que ha sido caracterizada con espectroscopia IR.

Es importante señalar que el efecto de los sustituyentes es muy claro en esta síntesis de iminas, el benzaldehído al no tener grupos activantes ni desactivantes, permanece como una especie intermedia en reactividad en comparación con los otros dos reactivos estudiados. Como de trabajo futuro, podemos estudiar el efecto de las posiciones de los grupos metoxi y nitro sobre la energía de formación, los tiempos de reacción y si cambian los parámetros de reactividad, así como refinar el mecanismo de reacción en la producción de iminas por acción mecanoquímica.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por las facilidades en el uso de recursos de computo, así como del código computacional. AMN-L agradece a PRODEP por el apoyo recibido a través de la convocatoria para Nuevos Profesores de Tiempo Completo.

Referencias

Carey F.A. (2006). Química Orgánica, 6ta. Ed. Mc Graw Hill, p. 738-739.

Cushman M., Nagarathnam D., Gopal D., Chakraborti A. K., Lin C. M., Hamel E. (1991). Synthesis and evaluation of stilbene and dihydrostilbene derivatives as potential anticancer agents that inhibit tubulin polymerization. *J. Med. Chem*., 34: 2579-2588.

Domingo L.R., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P. (2016). Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, *21*: 748-770.

Hadjipavlou-Litina D.J., Geronikaki A.A. (1998). Thiazolyl and benzothiazolyl Schiff bases as novel possible lipoxygenase inhibitors and antiinflammatory agents. Synthesis and biological evaluation. *Drug Des. Discov*., 15: 199-206.

Hirshfeld F.L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, *44*: 129-138.

Layer R.W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews*, 63: 489–510.

Suresh R., Kamalakkannan D., Ranganathan K., Arulkumaran R., Sundararajan R., Sak-thinathan S.P. (2013). Solvent-free synthesis, spectral correlations and antimicrobial activities of some aryl imines. *Spectrochim. Acta Part A,* 101: 239 -248.

QUÍMICA DE LA VIDA

Bioquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Estudio fluorométrico de la interacción de fenolftaleína y lisozima

Tello Solís Salvador Ramón*, Martínez Solís Brenda

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

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

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Lisozima,
fenolftaleína,
fluorescencia

Keywords:
Lyzozyme,
phenolphthalein,
fluorescence

RESUMEN

Se estudió la interacción no covalente entra la lisozima y la fenolftaleína a pH 4, por seguimiento del apagamiento de la fluorescencia de la proteína por titulación con el ligando. Se estudió el proceso a 20, 25 y 30°C. Para el análisis de los datos experimentales se utilizó el modelo de Stern-Volmer y el modelo modificado de Stern-Volmer. A partir del gráfico del modelo modificado se determinó la constante de unión y la estequiometría de formación del complejo lisozima-fenolftaleína. Se observó que el modelo de interacción es de tipo estático con una estequiometría 1:1. Además, se determinaron los parámetros termodinámicos y se obtuvo que tanto ΔH como ΔS fueron mayores a cero, lo que implica que las fuerzas predominantes durante la interacción son de naturaleza hidrofóbica.

ABSTRACT

Non-covalent interaction between lysozyme and phenolphthalein at pH 4 was studied, by monitoring the protein fluorescence quenching by titration with the ligand. Interaction studies were performed at 20, 25 and 30°C. Experimental data analysis was performed using the Stern-Volmer model and the modified Stern-Volmer model. Binding constant and the stoichiometry of formation of the lysozyme-phenolphthalein complex were determined. It was observed that the interaction model is static type with a 1:1 stoichiometry. In addition, the thermodynamic parameters were determined and it was obtained that both ΔH and ΔS were greater than zero, which implies that the predominant forces during the interaction are hydrophobic nature.

Introducción

Las proteínas, son unas de las moléculas de mayor relevancia en procesos bioactivos, están relacionadas con la alimentación, la inmunidad y el metabolismo. El conocimiento de la interacción de proteínas con macromoléculas con diversos tipos estructurales y de funciones, por ejemplo, drogas, indicadores, carbohidratos u otras proteínas ha sido de gran interes en los últimos años (Zhu *et al.,* 2007). Un paso importante para el entendimiento de estos sitemas es el estudio de la interacción de la proteína y la macromolécula y la caracterización termodinámica de dicha interacción. Las propiedades más importantes durante la formación del complejo proteína-ligando (P-L) incluyen: la constante de unión, la relación estequiométrica, el cambio en la energía libre de Gibbs, el cambio en la entalpia y el cambio en la entropía. Todas estas propiedades pueden ser calculadas a partir de la evaluación experimental del equilibrio entre la proteína y el ligando (Suryawanshi *et al.,* 2016).

La espectroscopía de fluorescencia se usa comúnmente para estudiar las interacciones de ligandos con proteínas. El análisis del apagamiento de fluorescencia es una método conveniente para estudios de reconocimiento molecular ya que provee información precisa sobre las interacciones moleculares que se pueden dar entre una proteína y un ligando (Suryawanshi *et al.,* 2016).

En este trabajo se estudió la interacción de la lisozima con fenolftaleína, por espectroscopía de fluorescencia, a pH 4, y se determinó la constante de unión, la estequiometría de la unión, las propiedades termodinámicas (cambio en la energía libre de Gibbs, cambio en la entalpia y cambio en la entropía), y el mecanismo de interacción. El análisis de las titulaciones fluorométricas se realizó utilizando las ecuaciones de Stern-Volmer y Stern-Volmer modificada.

Lisozima

La lisozima de huevo de gallina, es una enzima compuesta de una sola cadena polipeptídica con 129 residuos de aminoácidos, su estructura globular está formanda por dos dominios o lóbulos: el dominio α con los residuos (1- 40 y 90-129) y el dominio β (41-89), unidos por una larga α-hélice (Matthyssensg *et al,* 1974; Davies *et al.,* 1969), la estructura globular de la proteína está estabilizada por la presencia de cuatro puentes disulfuro (van der Berg *et al.,* 1999). La lisozima presenta en su estructura seis residuos de triptófano, sin embargo, solo dos de ellos están expuestos en la superficie Tpr62 y Tpr108 los cuales son los responsables de la emisión de fluorescencia de la enzima.

Una de las funciones fisiológicas de la lisozima es el transporte de moléculas cuya efectividad depende de la unión enzima-ligando (Li y Li, 2011), por ejemplo, la unión de lípidos a lisozima (Gorbenko *et al.,* 2007).

Fenolftaleína

La fenolftaleína (CAS 77.09-8), de fórmula $C_{20}H_{14}O_4$, y masa molar 318. 327 g/mol, es un indicador ácido- base que en disoluciones 0 < pH < 8.2 permanece incoloro, pero en disoluciones básicas pH > 8.2 toma un color rosado. Sin embargo, en pH extremos (muy básicos o ácidos) presenta otros virajes de coloración: en disoluciones fuertemente básicas se torna incolora, mientras que en disoluciones fuertemente ácidas se torna naranja. La fenolftaleína se prepara en una disolución 80% etanol absoluto y 20% agua (v/v).

En su farmacología y terapéutica se utiliza como laxante catártico. En México y otros países, a pesar de que se ha limitado su uso como medicamento dada la suposición de que tiene efectos cancerígenos, fue incorporado a la farmacopea homeopática y se sigue vendiendo en las farmacias como especialidad homeopática.

En la figura 1, se muestra la estructura química de la fenolftaleína en ambiente ácido.

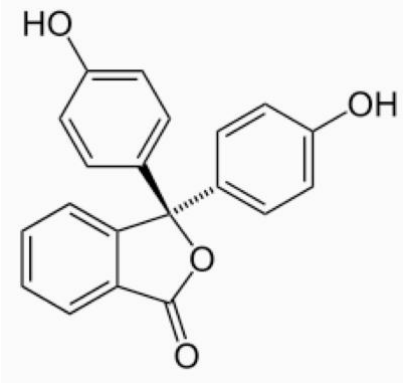


Figura 1. Estructura química de la fenolftaleía en su forma ácida.

Interacción Proteína-Ligando por apagamiento de fluorescencia, análisis de datos: Modelo de Stern-Volmer

La unión entre una proteína y un ligando es cuantificada a través de la constante de unión K_u (Freire, 2008), la cual refleja los efectos de las interacciones no-covalentes entre las especies y puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$P + L \rightleftharpoons PL \quad [1]$$

con:

$$Ku = \frac{[PL]}{[P][L]} \quad [2]$$

Donde [P] es la concentración molar de proteína en el equilibrio, [L] la concentración molar de ligandoen el equilibrio, [PL] es la concentración molar del complejo en el equilibrio y K_u la constante de unión a la temperatura T.

El mecanismo de la unión y Ku se pueden determinar analizando los espectros de titulación fluorométrica, apagamiento de fluorescencia, mediante el modelo de Stern-Volmer (Lakowicz, 2006):

$$\frac{Fo}{F} = 1+K_{sv}[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad [3]$$

Donde Fo es la emisión de fluorescencia de la proteína, F es la emisión de fluorescencia en presencia del fluoróforo en cada punto de la titulación, $K_{sv,}$ es la constante de apagamiento, [Q] la concentración molar del fluoróforo en cada punto de la titulación, τ_0 tiempo de vida media del fluoróforo en el estado excitado (normalmente 10^{-8} s para biomacromoléculas) (Lakowicz, 2006) y kq es la constante de apagamiento bimolecular del fluoróforo.

La constante de unión (Ku) y el número de sitios de unión (n), para la interacción entre una proteína y un ligando se puede determinar usando el método de Stern-Volmer modificado:

$$\log \frac{Fo - F}{F} = \log K_u + n \log[Q] \quad [4]$$

Donde Fo y F son las intensidades de fluorescencia de la proteína en ausencia y presencia del fluoróforo, respectivamente, Ku es la constante de unión y n es el número de sitios de unión.

Parámetros Termodinámicos

La unión de la interacción entre una proteína y un ligando, también puede ser cuantificada a través de la energía libre de unión, ΔG_u, la cual está relacionada con la constante de unión a través de la relación

$$\Delta Gu = -RTInKu = \Delta Hu - T\Delta Su \quad [5]$$

Donde ΔG_u es la energía libre de Gibbs de unión, R la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, ΔH_u es el cambio de entalpia de unión y ΔS_u es el cambio de entropía de unión. Una energía libre de unión negativa indica una interacción favorable entre el ligando y la proteína, sin embargo, depende de dos condiciones ambientales tales como la temperatura y el pH. ΔG_u es la suma de dos términos diferentes, uno entálpico ΔH_u y uno entrópico ΔS_u, los cuales dan información sobre la naturaleza de las interacciones involucradas, y por lo tanto, para lograr una alta afinidad es necesario que ambos términos contribuyan de manera favorable a la energética de unión (Freire, 2008 y Horn *et al.,* 2002). El cambio de entalpia está relacionado a la naturaleza de las interacciones no covalentes; como interacciones de van der Waals, interacciones de origen electrostático y puentes de hidrógeno, el cambio de entropía de unión es dependiente en primera instancia del efecto hidrofóbico e inherente a interacciones segregativas, por ejemplo, cambios en la configuración y la solvatación de grupos hidrófilicos/lipófilicos hacia la formación de complejos (Olsson *et al.,* 2008). Estas interacciones contribuyen de manera diferente al ΔH_u y ΔS_u es decir, poseen diferentes "firmas termodinámicas" (Freire, 2008 y Horn *et al.,* 2002).

Ross y Subramanian (1981), han resumido la naturaleza de las fuerzas en un proceso de interacción: 1.- $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, corresponde a un efecto hidrofóbico; 2.- $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, corresponde a contactos de van der Waals, formación de puentes de Hidrógeno 3.- $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, corresponde a interacciones iónicas/electrostáticas.

Para confirmar cual es la naturaleza de las interacciones o fuerzas que actúan, se determinan los valores del cambio de entalpia ΔH_u y el cambio de entropía ΔS_u de reacción. El ΔH_u puede ser determinado midiendo la dependencia de la temperatura sobre la constante de unión (Samari *et al.,* 2012) trabajando dentro de un intervalo de temperaturas en el que no se degraden las proteínas, mediante la ecuación de van't Hoff.

$$\text{In Ku} = -\frac{\Delta Hu}{RT} + \frac{\Delta Su}{R} \quad [6]$$

En donde K_u es la constante de unión a la temperatura T, y R es la constante universal de los gases.

Metodología

Lisozima

La lisozima de huevo de gallina (99%), Sigma-Aldrich, se usó sin ninguna purificación previa. La disolución de lisozima se prepararó en amortiguador de acetatos 5 mM pH 4. Se utilizó agua desionizada. La concentración de la disolución madre de lisozima se determinó espectrofotométricamente y fue de 3.6 μM.

Fenolftaleína

Se preparó una disolución madre de fenolftaleína en una mezcla 80% etanol absoluto + 20% regulador de acetatos 5 mM pH 4 (v/v) con una concentración 0.97 mM.

Espectroscopía de fluorescencia

Las mediciones de emisión de fluorescencia se realizaron en un espectrofotómetro PC1 de ISS (Champaign, IL, USA), equipado con un baño de agua, control de temperatura y agitación magnética. La longitud de onda de excitación fue de 280 nm y la longitud de onda de emisión en el intervalo 290 a 500 nm.

Se obtuvieron los espectros de fluorescencia para la lisozima y la disolución de fenolftaleína de manera individual.

Los estudios de apagamiento de la emisión de fluorescencia de la lisozima se realizaron titulando una disolución de lisozima de concentración fija 3.6 µM con cantidades crecientes de la disolución de fenolftaleína en el intervalo de concentraciones de 123 a 530 µM. Los estudios de fluorescencia se realizaron por duplicado a tres diferentes temperaturas 20, 25 y 30°C, a pH 4. En cada adición de disolución de fenolftaleína se dejó que el sistema se estabilizará a la temperatura correspondiente, en agitación constante *in situ* durante 3 minutos antes de obtener el espectro.

Resultados y discusión

En la figura 2 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia para la lisozima y la fenolftaleína libres, Se observa un máximo de emisión en 324 nm para la disolución de lisozima y se aprecia que la disolución de fenolftaleína no presenta interferencia alguna a dicha longitud de onda.

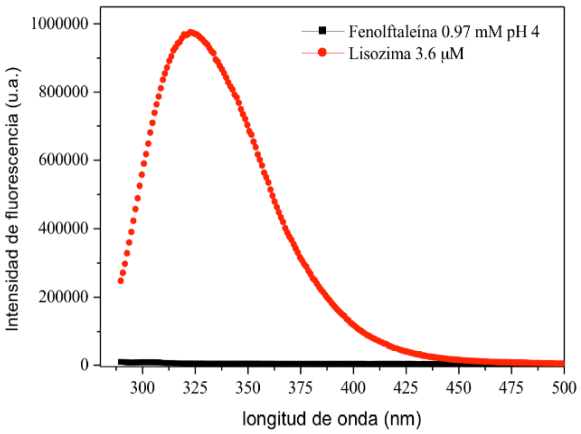


Figura 2. Emisión de fluorescencia de lisozima y fenolftaleína a 25°C.

En figura 3 se presenta el apagamiento de la emisión de fluorescencia de la disolución de lisozima, por titulación con la disolución de fenolftaleína a 25°C, el máximo observado a 324 nm disminuye al aumentar la concentración de fenolftaleína. Comportamiento similares se observaron a 20 y 30°C.

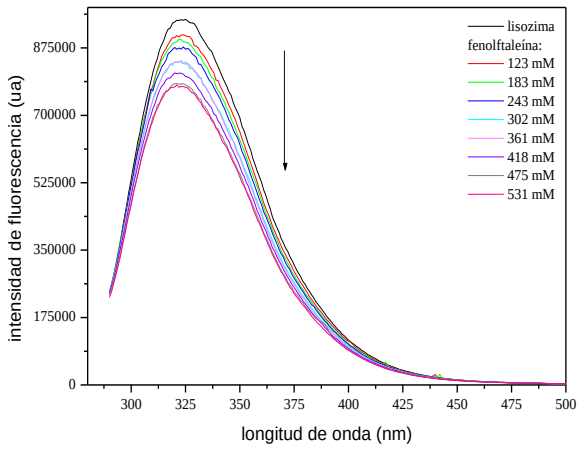


Figura 3. Titulación fluorométrica de lisozima en acetatos 5 mM pH 4.0 a 25 ºC, con fenolftaleína a pH 4.

A partir de las curvas de titulación fluorométrica a cada temperatura, se construyó un gráfico de Stern-Volmer, ecuación [3], se obtuvieron relaciones lineales con buenos factores de correlación, a partir de los cuales se calculó la constante Ksv (Figura 4).

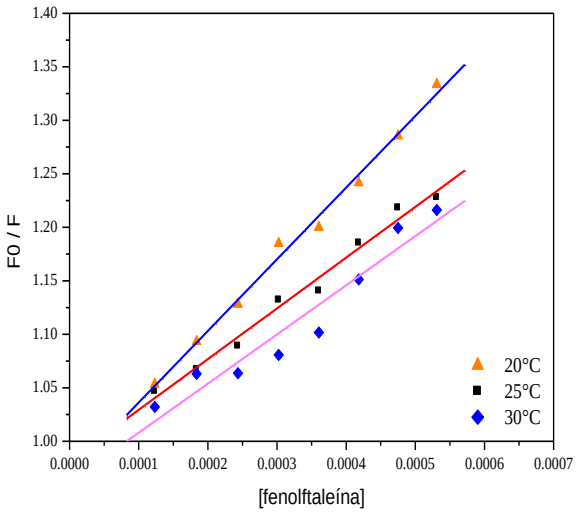


Figura 4. Gráfico de Stern-Volmer para la titulación fluorométrica de lisozima con fenolftaleína a pH 4. *(R = 0.9965 a 20 ºC, R = 0.9923 a 25 ºC y R = 0.96204 a 30 ºC).*

En la figura 5 se presenta el gráfico de la ecuación modificada de Stern-Volmer, ecuación [4] a cada temperatura estudiada para la titulación fluorométrica de la lisozima con fenolftaleína a pH 4. Se observaron buenas relaciones lineales, a partir de la pendiente se

calculó la estequiometría de la interacción (n) y de la ordenada al origen se calculó la constante de unión Ku, para el complejo lisozima-fenolftaleína.

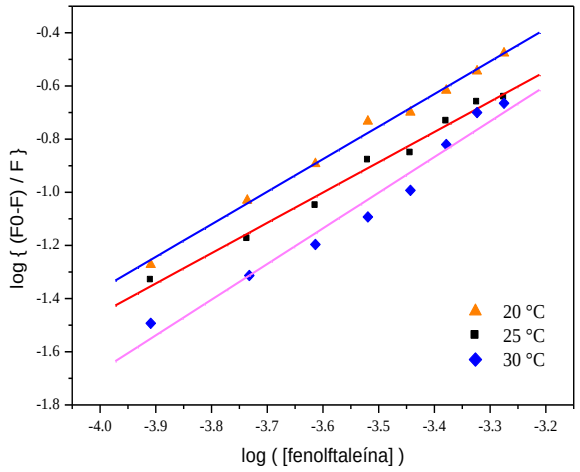


Figura 5. Gráfico de Stern-Volmer modificado para el apagamiento de la intensidad de fluorescencia de la lisozima por titulación con fenolftaleína. *(R = 0.99346 a 20 ºC, R = 0.99716 a 25°C y R = 0.98111 a 30°C).*

En la tabla 1 se presentan los resultados para Ksv, kq, Ku y n, para la formación del complejo lisozima-fenolftaleína, obtenidos a partir de las ecuaciones 3 y 4 y los gráficos de las figuras 5 y 6.

Tabla 1. Parámetros de Stern-Volmer en la interacción lisozima-fenolftaleína a pH 4.

T (ºC)	Ksv (M^{-1})	kq $10^{-10}(M^{-1}s^{-1})$	Ku (M^{-1})	n
20	699.7	6.997	1267.7	1.14 (±0.05)
25	474.4	4.744	3432.8	1.22 (±0.04)
30	459.5	4.495	4944.4	1.34 (±0.09)

Ya que si kq > 2 x 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ el mecanismo de apagamiento es estático (Delavari *et al.* 2015) y si es menor entoces es dinámico. De acuerdo a los valores de kq reportados en la tabla 1, se concluye que el mecanismo de interacción entre la lisozima y la fenolftaleína es estático, teniendo una estequiometría de 1:1.

Propiedades termodinámicas

Los valores de Ku evaluados en este trabajo (tabla 1), fueron utilizados para construir un diagrama de van't Hoff, como el reportado por Suryawanshi *et al.* (2016). En la figura 6 se presenta el diagrama de van't Hoff para la formación del complejo lisozima-fenolftaleína a partir de la pendiente se calculó el cambio de entalpia, ΔH = 100.7 kJ/mol y el cambio de entropía ΔS = 403.9 J/molK.

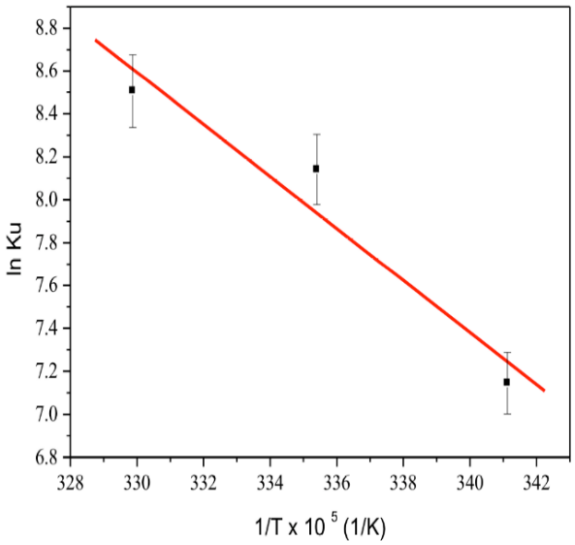


Figura 6. Diagrama de van't Hoff para la interacción de la lisozima y fenolftaleína a pH 4. *(R = 0.96842).*

Para la interacción lisozima fenolftaleína a pH 4, se obtuvo que tanto ΔH > 0, como ΔS > 0, de acuerdo a Ross y Subramanian (1981), se tiene que el tipo de interacción que se da entre la proteína y el ligando corresponde a interacciones de tipo hidrofóbico.

En la tabla 2 se presentan los valores de las propiedades termodinámicas para la interacción entre la lisozima y la fenolftaleína a pH 4. El aumento de ΔGu en función de la temperatura implica que la interacción es favorable.

Tabla 2. Propiedades termodinámicas de la interacción lisozima-fenolftaleína a pH 4.

T (ºC)	Ku (M^{-1})	ΔG* (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)
20	1267.7	-17405.7	100.7	403.9
25	3432.8	-20170.7		
30	4944.4	-21428.1		

* ΔG = -RT ln Ku

Conclusiones

Se estudió la interacción no covalente entre la lisozima y la fenolftaleína a pH 4, por seguimiento del apagamiento de la fluorescencia. Se observó la formación de un complejo lisozima-fenolftaleína con una estequiometría 1:1 y una interacción de tipo estático. Además, se determinaron los parámetros termodinámicos y se obtuvo que tanto ΔH como ΔS fueron mayores a cero, lo que implica que las fuerzas predominantes durante la interacción no-covalente son de naturaleza hidrofóbica.

Referencias

B. Delavari, A. Saboury, M. Atri, A. Ghasemi, B. Bigdeli, A. Khammari, P. Maghami, A. Moosavi-M, T. Haertlé, B. Goliaei. (2015). Alpha-lactalbumin: A new carrier for vitamin D3 food enrichment. *Food Hydrocoll., 45*,124–131.

Davies R.C., Neuberger A., Wilson G.M. (1969). The Dependence of Lysozyme activity on pH and ionic strength. *Biochim. Biophys. Acta,* 178: 294-503.

Freire E. (2008). Do enthalpy and entropy distinguish first in class from best in class? Drug Discov. *Today, 13*: 869–874.

Gorbenko G.P., Valeriya M. Ioffe M.V., Kinnunen P.K.J. (2007). Binding of Lysozyme to phospholipid bilayers: evidence for protein aggregation upon membrane association. *Biophysc. J., 93*: 140-153.

Horn J.R., Brandts J.F., Murphy K.P. (2002). van't Hoff and calorimetric enthalpies II: effects of linked equilibria. Biochemistry, 41: 7501-7507.

Lakowicz J.R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd Edition Springer, New York, USA.

Li S., Li D. (2011). Investigation on the pH-dependent binding of benzocaine and Lysozyme by fluorescence and absorbance. Spectrochim. *Acata A Mol. Biomol. Spectrosc., 82:* 396-405.

Matthyssensg G.E., Giebens O., Kanarek L. (1974). Structure and antigenicity of hen egg-white Lysozyme ragments study of region 57-107. *Eur. J. Biochem., 43*: 353-362.

Olsson T., Williams M.A., Pitt W. R. (2008). The thermodynamics of protein–ligand interaction and solvation: insights for ligand design. *J. Mol. Biol., 384*: 1002–1017.

Ross P. D. and Subramanian S. (1981). Thermodynamics of protein association reactions: forces contributing to stability. *Biochemistry, 20:* 3096-3102.

Samari F., Hemmateenejad B., Shamsipur M., Rashidi M., and Samouei H. (2012). Affinity of two novel five-coordinated anticancer Pt(II) complexes to human and bovine serum albumins: a spectroscopic approach., *Inorg. Chem., 51:* 3454–3464.

V. Suryawanshi, L. Walekar, A. Gore, P. Anbhule, G. Kolekar. (2016). Spectroscopic analysis on the binding interaction of biologically active pyrimidine derivative with bovine serum albumin, *J. Pharm. Anal., 6:* 56–63.

van der Berg B., Chong E. W., Robinson C. V., Mateo P. L., and Christopher Dobson C. (1999). Oxidative refolding of hen Lysozime and Its catalysis by protein disulfide isomerase*. J. Europ. Mol. Biol. Organ., 18*: 4794-4803.

X. Zhu, J. Sun, Y. Hu. (2007). Determination of protein by hydroxypropyl-b-cyclodextrin sinsitized fluorescence quenching method with erythrosine sodium as fluorescence probe. *Anal. Chem. Acta, 596*: 298-302.

Biotecnología

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Elaboración y evaluación de una biopelícula comestible con el uso de grenetina, miel y cera de abeja, para la conservación de tres variedades de *Vitis vinifera* (uva)

Espejel Gaspar Xochitlanezi, Hernández López Guadalupe de Los Ángeles, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martín*

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de metabolismo de la diabetes mellitus, Av. de los Barrios No. 1, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. C.P. 54090. México.

Autor para correspondencia: palomarmoralesmartin@gmail.com

Recibido:
24/febrero/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Biopelícula,
cera de abeja,
grenetina,
Vitis vinifera (uva)

Keywords:
Biofilm,
Bee wax,
grenetina,
Vitis vinifera (grape)

RESUMEN

Una biopelícula es una capa delgada, constituida por compuestos biodegradables, que provee de protección a vegetales cosechados, y permite aumentar la vida de anaquel, pues propicia un efecto barrera contra gases y vapor de agua. *Vitis vinifera* (uva) es un fruto con gran importancia económica en México, sin embargo, presenta problemáticas en su manejo post cosecha, por lo que el objetivo de este estudio fue diseñar una biopelícula a base de grenetina, miel y cera de abeja para prolongar su vida útil. Se elaboraron tres tratamientos, con distintas proporciones y se aplicaron a tres variedades de uvas (verde, roja y morada). La biopelícula preparada con 1 mL de miel, 0.2 g cera de abeja, 0.65 g de grenetina y 0.5 µL tween 80 mostró mayor efectividad que otras dos, ante el aplazamiento de la maduración en las uvas verde y roja, además de reducir la pérdida de humedad.

ABSTRACT

A biofilm is a thin layer, composed for biodegradable substances, that provides protection to the harvested vegetables, and permits to increase the shelf life, due to provides a fence against gases and water vapor. *Vitis vinifera* (grape) is a fruit with great economic importance in Mexico, however, there are several problems in the post-harvest management. The objective of this study was to design a biofilm with natural gelatin, honey, and bee wax to elongate the useful life. Three treatments were elaborated, with different proportions, and were applied to three grape varieties (green, red and purple). Biofilm prepared with 1 mL of honey, 0.2 g of bee wax, 0.65 g of natural gelatin and 0.5 µL of tween 80 shown high effectiveness than the other two biofilms with respect to the maturation of the green and red grapes, and reduces the humidity loss.

Introducción

Una biopelicula debe poseer, como característica general, propiedades mecánicas que generen un efecto de barrera ante el paso y salida de gases y humedad en el alimento vegetal. En la actualidad la información técnica disponible para la elaboración de biopelículas es amplia, pero no universal, lo que implica el desarrollo de recubrimientos específicos para cada producto (Bósquez, 2003).

Uno de los elementos que presenta características aprovechables para su uso en la elaboración de biopelículas es la miel de abeja, ya que es rica en carbohidratos, carotenos y flavonoides, características que le confieren la capacidad de formar una matriz estructural que proporciona flexibilidad al recubrimiento; sumado a esto posee propiedades antioxidantes, antifúngicas y antibacterianas, lo que la hace una excelente opción para formar una biopelícula comestible (Becerra et al., 2016).

Rincón (2017) elaboró una biopelícula con k-carragenina 1%, glicerol 30%, ácido oleico 40%, miel 20% y ácido ascórbico 1%, para la conservación de fresa silvestre, y afirma que la miel como componente de la biopelícula funge como un excelente antioxidante y le otorga flexibilidad al recubrimiento.

Otro componente utilizado en las biopelículas es la cera de abeja, un lípido que debido a sus propiedades fisicoquímicas es fácil de manipular, además tiene propiedades emulsificantes y provee de plasticidad (Morales, 2011). Villegas y Albarracín (2016) evaluaron el incremento de la vida útil de *Rubus glaucus* (mora de castilla) recubierta con una biopelícula elaborada a base de hidroxipropil metil celulosa y cera de abeja, y obtuvieron resultados favorables en dos de los tratamientos, en los cuales la concentración de cera de abeja fue mayor.

Entre la gran variedad de proteínas utilizadas para la elaboración de biopelículas que actúa como barrera contra el agua y oxígeno, se encuentra la grenetina que es una proteína soluble en agua y tiene la capacidad de formar geles transparentes (Quintanilla, 2016).

La utilización de esta tecnología presenta dos grandes ventajas, una de ellas es en la post-cosecha de la fruta, pues permite mantener en condiciones óptimas sus características organolépticas y nutricionales durante un lapso de tiempo mayor (Vázquez-Briones y Guerrero-Beltrán, 2013); otra ventaja es la incentivación a la eliminación de los envases tradicionales y por tanto una considerable reducción de materiales de deshecho (Rincón, 2017).

Una de las frutas que exige mayor cuidado y que a la fecha presenta problemas en el manejo post-cosecha, relacionados con la conservación de la calidad y aumento en el periodo de vida de anaquel es *Vitis vinífera*, conocida comúnmente como uva (García-Robles et al., 2007). Esta fruta tiene gran importancia Nacional, ya que México se encuentra entre los primeros lugares como productor a nivel mundial (Vásquez, 2011). Sin embargo, se manifiesta una problemática con respecto al tiempo de llegada a su destino final (de entre 16 a 21 días) (García-Robles et al., 2007). Por lo anterior el objetivo de este trabajo es diseñar una biopelícula comestible a base de grenetina, miel y cera de abeja para la conservación y prolongación de la vida útil de *V. vinifera*.

Metodología

Obtención del material biológico

Las tres variedades de *V. vinifera* (verde, roja y morada) fueron adquiridas en la central de abastos Iztapalapa, Ciudad de México. Para la elección del material biológico se realizó un criterio de exclusión visual; se eligieron frutos grandes, firmes y con un tamaño similar, y se descartó el producto con daños mecánicos o contaminación fúngica. La miel y la cera de abeja se obtuvieron de una granja apícola localizada en la localidad de Lanzarote, Municipio de Tepotzotlán, Estado de México; la grenetina se obtuvo con proveedores locales.

Preparación del recubrimiento

Se elaboraron tres diferentes recubrimientos, la composición final de los cuales se indica en la tabla 1. En un vaso de precipitados (250 mL) se calentaron 20 mL de agua destilada y la cera de abeja hasta que ésta se derritió, posteriormente se adicionaron 5 µL del emulsificante Tween 80, se agregó la grenetina y por último se colocó el plastificante (miel de abeja), y con ayuda de un agitador se mezclaron para homogeneizar. El agregado resultante se mantuvo a temperatura alta hasta el punto de ebullición. Finalmente, la mezcla caliente se vacía en cajas Petri de vidrio y se deja secar a temperatura ambiente.

Pruebas fisicoquímicas del recubrimiento

Densidad de las biopelículas

Una vez solidificadas las biopelículas, de cada una se obtuvieron tres cuadros de 0.01 g de peso, a las cuales se les determinó la densidad de acuerdo al diagrama de la figura 1. Esta metodología se obtuvo de Buensuceso (2010).

Contenido de humedad

Las biopelículas se cortaron en cuadros con un peso de 0.5 gramos cada uno. Las piezas se colocaron en recipientes de aluminio y se colocaron dentro de un horno a 100^0 C, hasta que tuvieron un peso constante. Para calcular el porcentaje de humedad, se usó la siguiente ecuación:

$$Cont.\ Hum.\ (\%) = [(Pi - Pf)/Pf]\ 100$$

Donde: Pi es el peso inicial de la muestra, y Pf el peso final de la misma.

Tabla 1. Proporciones de los componentes para la formulación de cada biopelícula.

Biopelícula	Miel (mL)	Cera de abeja (g)	Grenetina (g)	Tween 80 (µL)
1	3	0.1	0.6	5
2	2	0.1	0.65	5
3	1	0.2	0.65	5

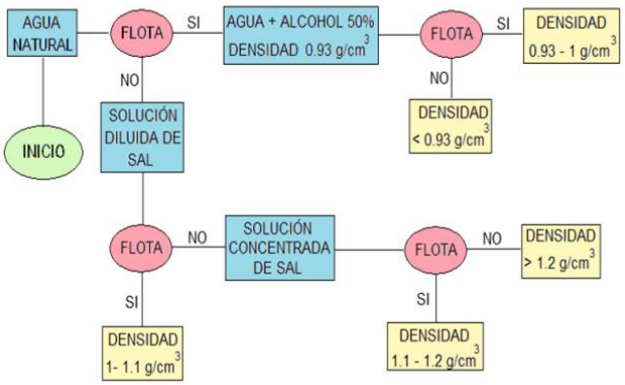


Figura 1. Diagrama de flujo para la determinación cualitativa de la densidad.

Aplicación de los tratamientos

Antes de aplicar los tratamientos, las uvas se colocaron en agua clorada durante 10 minutos, pasado este tiempo se dejaron secar a temperatura ambiente. Una vez secas, se les aplicó la biopelícula por el método de inmersión.

Para cada recubrimiento se ocuparon un total de 15 frutos de cada variedad de uva, ya que se hicieron 3 repeticiones, cada una con 5 frutos. En el grupo control, fueron 5 uvas sin recubrimiento por cada variedad. Las uvas con los tratamientos se dejaron almacenadas a temperatura ambiente durante un lapso de tiempo de 14 días.

Pruebas fisicoquímicas en uvas

A los tratamientos se les aplicaron las siguientes pruebas fisicoquímicas antes y después del tiempo de almacenamiento: porcentaje de acidez con algunas modificaciones en la fórmula para calcular el porcentaje de ácido málico, y el porcentaje de pérdida de peso se evaluó por el método de Restrepo y Aristizábal (2010). Los sólidos solubles se determinaron con un refractómetro digital HI 96801 HANNA Instruments; el índice de madurez se evaluó en base al método de Rincón (2017); la concentración de fenoles por Singleton de acuerdo a Zapata et al. (2013), la cuantificación de antocianinas por el método utilizado por Guerra y Ortega (2006).

Pruebas organolépticas

A 20 estudiantes de licenciatura, con edad de entre 18 a 21 años, se les dieron a probar uvas verdes control, uvas verdes con biopelícula 1, uvas rojas control, y uvas rojas con biopelícula 1, y se les pidió que en una escala de tipo Likert (Sánchez-Garcia et al., 2014), evaluaran apariencia, sabor, olor, color y textura. La encuesta se visualiza en la tabla 2.

Es importante mencionar que las pruebas solo se hicieron en la biopelícula 1, porque presentaba menos cantidad de cera de abeja y por lo tanto presenta la mejor apariencia, esto se decidió antes de los resultados de las pruebas fisicoquímicas de las biopelículas.

Tabla 2. Escala de Likert utilizada en la encuesta.

Parámetro a evaluar	Valor numérico
Me gusta mucho	1
Me gusta moderadamente	2
Me gusta ligeramente	3
Ni me gusta ni me disgusta	4
Me disgusta ligeramente	5
Me disgusta moderadamente	6
Me disgusta mucho	7

Análisis estadístico

Para evaluar el efecto de las tres biopelículas en las variables fisicoquímicas, se utilizó el análisis de varianza simple seguido por el método LSD cuando fue necesario, con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$). Estos valores fueron analizados con la prueba de Kruskall-Wallis en el programa SPSS, de manera ciega (la persona que empleó el programa y realizó el análisis no conocía que tratamientos se habían aplicado). Este tipo de análisis permite convertir valores cualitativos en numéricos, y buscar diferencias entre grupos.

Resultados y discusión

Densidad

La densidad es una propiedad importante en los recubrimientos comestibles, debido a que se relaciona a la capacidad que tienen de formar barreras. Cuanto mayor sea la densidad será una mejor barrera para los gases; esto coincide con los resultados obtenidos en este trabajo (tabla 3), ya que se encontró que la biopelícula 3 (densidad mayor a 1.2 g/cm^3) logró disminuir la pérdida de humedad en las variedades de uva verde y roja.

Tabla 3. Determinación de la densidad de las tres biopelículas (BP), dada por su flotabilidad (Si: flotó, No: no flotó).

Medio acuoso	BP 1	BP 2	BP 3
Agua	No	No	No
Agua con NaCl (0.07 g)	No	Si	No
Agua con NaCl (1.6 g)	Si	…..	No

Contenido de humedad

En la tabla 4 se aprecia que la biopelícula con mayor porcentaje de humedad fue la 2, mientras que la biopelícula 1 tenía el menor porcentaje de humedad; el tratamiento 1 presentaba una mayor cantidad de miel (3 mL) en comparación con las biopelículas 2 y 3, con 2 y 1 mL respectivamente.

Tabla 4. Porcentaje de humedad contenido en las biopelículas. Los resultados representan promedios más/menos desviación estándar (tres repeticiones independientes). No hay diferencias significativas entre grupos.

Biopelícula	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Humedad (%)
BP1	0.49 ± 0.057	0.23 ± 0.030	53. 06
BP 2	0.54 ± 0.040	0. 21 ± 0.055	61.11
BP 3	0.5 ± 0.0	0.20 ± 0.045	60.00

Según Moguel et al. (2005), componentes como la miel de abeja suelen reservar una mayor cantidad de humedad por su naturaleza hidrofílica; altos contenidos de carbohidratos explican sus propiedades de viscosidad, granulación e higroscopicidad (Quintero, et al., 2010), esta última se refiere a que tiene una gran capacidad de absorber humedad del ambiente, sin embargo en este trabajo los resultados fueron contrarios a lo esperado, ya que como se muestra, el menor porcentaje de retención de humedad está dado por la biopelícula con mayor cantidad de miel.

Por otro lado, podemos resaltar que los recubrimientos contienen más del 50% de humedad en todos los casos, por lo que este elevado porcentaje pudo influir negativamente en el objetivo que la misma tenía.

Para contrarrestar el problema de los altos niveles de humedad se empleó un componente hidrofóbico con punto de fusión alto que actuase como barrera contra la humedad (cera de abeja). Osorio (2018) elaboró biopelículas a base de cera de abeja, aceite de clavo y carragenina, en donde la cantidad de cera de abeja utilizada fue del 1%, porcentaje mayor al empleado en este trabajo (0.49%) y en contraste con nuestros resultados sus recubrimientos tenían menor cantidad de humedad.

Capacidad protectora de las biopelículas.

Tanto las uvas verdes como las rojas tratadas con las biopelículas, se conservaron hasta dos semanas después, con una apariencia natural; sin embargo, de manera inesperada, las uvas moradas tratadas con cualquiera de las tres biopelículas se llenaron de hongos desde los seis días después de aplicado el tratamiento.

Acidez de la uva

En la tabla 5 se muestra que desde el primer día en que se midió la acidez, la variedad de uva roja control presentó el mayor porcentaje de acidez (7.3612%).

Tabla 5. Valores de las pruebas fisicoquímicas: % de acidez, grados Brix, e Índice de maduración de tres variedades de uva con y sin biopelícula en el día 1.

Muestra	Acidez%	Grados Brix	Índice de Maduración
Uva verde	0.6164	18.6	30.17
Uva roja	7.36129	12.8	1.7388
Uva verde B1	0.6312	17.8	28.200
Uva verde B2	0.603	17.2	28.52
Uva verde B3	0.67	15.8	23.58
Uva roja B1	0.73	14.9	20.4109
Uva roja B2	0.603	14.7	24.378
Uva roja B3	0.6834	15.5	19.94
Uva morada	0.6298	24.7	39.21
Uva morada B1	0.279	n.d.	n.d.

Después de 14 días, se observó una reducción en el porcentaje de acidez en todas las variedades con tratamiento y en el grupo control (Figura 2).

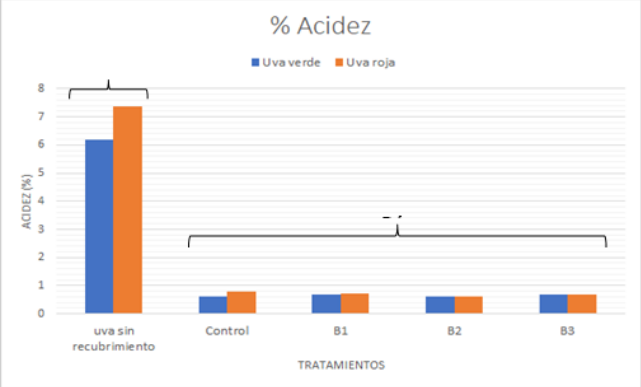


Figura 2. Porcentaje de acidez de la variedad de uva verde y roja con biopelícula y sin biopelícula. Los resultados muestran que el tratamiento 3 causó aumento de la vida útil de la uva roja de manera significativa ($p< 0.05$). Por otra parte, el porcentaje de la pérdida de peso fue menor en comparación con los otros tratamientos y el grupo control.

La variedad de uva roja con los tres tratamientos presentó un menor porcentaje de acidez que su respectivo control. Esto quiere decir que ninguna de las biopelículas retardo la maduración en la uva roja; conforme va madurando el fruto, disminuye su contenido de ácidos. Eman (2015) obtuvo resultados similares, donde el porcentaje de acidez del tratamiento con 15% de miel fue menor al control. Sin embargo, las biopelículas 1 y 3 contribuyeron a retrasar la maduración en la variedad de uva verde.

Índice de maduración de la uva

El índice de maduración de todas las uvas con recubrimiento aumento después de 14 días, sin embargo, el tratamiento 3 obtuvo mejores resultados en retardar la maduración, tanto en la uva verde como en la uva roja.

Porcentaje de peso

En este trabajo se observó que la biopelícula 3, tuvo un efecto positivo en evitar que perdieran peso ambas variedades de uva (roja y verde). Por otra parte, la biopelícula 1 y la biopelícula 2 tuvieron un efecto positivo en las uvas verdes, como se puede apreciar en la figura 3.

Los datos obtenidos en este trabajo se pueden contrastar con los resultados de Tarazana (2007), quien obtuvo datos similares, ya que reporta que cuando se incrementa el porcentaje de cera, se conseguía una prolongación en la vida útil del fruto, lo que inhibe significativamente la pérdida de peso, esto se debe a que la cera de abeja reduce la transferencia de humedad entre los alimentos y la atmósfera (Miramont, 2012), y evita la pérdida de componentes volátiles y por lo tanto la pérdida de peso del fruto (Velázquez y Guerrero, 2013). Por otro lado, López-Enríquez et al. (2016) reportaron que la interacción entre los componentes cera-proteína hace más eficaz la capacidad de los recubrimientos para evitar que los frutos pierdan peso.

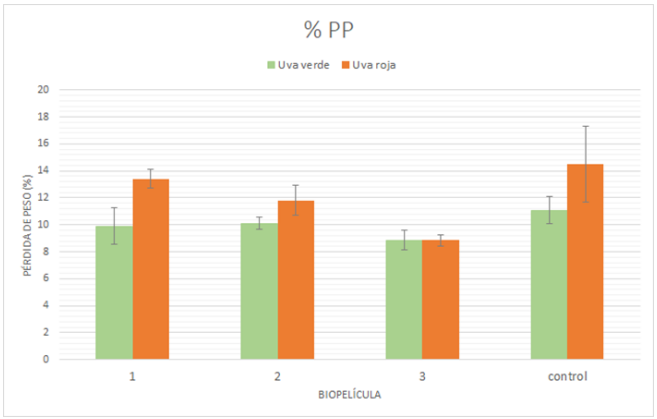


Figura 3. Porcentaje de Pérdida de peso en las variedades de uva verde y roja, con biopelícula y sin biopelícula.

Fenoles

Las uvas verdes con biopelícula 2 y 3 presentaron un incremento en la cantidad de fenoles totales. Sin embargo, ninguno de los tres tratamientos aplicados a la uva roja afectó la cantidad de estos compuestos orgánicos, lo que se puede apreciar en la tabla 6. Por otro lado, en las uvas control, tanto verdes como rojas, se puede observar una disminución de fenoles.

Tabla 6. Fenoles totales en las uvas (µg equivalentes de ácido gálico/g de tejido) recubiertos con las biopelículas.

Recubrimiento	Fenoles en uva verde	Fenoles en uva roja
Inicial	332.33	194.55
Sin biopelícula	22.33	51.22
Biopelícula 1	7.33	46.77
Biopelícula 2	613.16	45.11
Biopelícula 3	907.05	48.44

Conforme van madurando las uvas, hay un aumento de la cantidad de fenoles y alcanza un máximo cuando el fruto está maduro, pero empieza a disminuir el contenido de fenoles cuando existe una sobremaduración, esto puede explicar porque tenían mayor cantidad de fenoles totales las uvas control y posteriormente esta disminuyó drásticamente.

Sólidos solubles

La variedad de la uva verde con biopelícula 3 presentó los valores más bajos de sólidos solubles y la biopelícula 1 los valores más altos, para esta misma variedad, y todos los tratamientos se mantuvieron por debajo del grupo control.

En la variedad de uva roja, la biopelícula 2 fue la que tuvo una mayor reducción de sólidos solubles; sin embargo, la concentración de los mismos fue mayor en todos los tratamientos que en el control.

Los resultados obtenidos nos permiten inferir que el tratamiento 3 es más eficaz en retrasar el proceso de maduración y por tanto la acumulación de azucares; la cual es un reflejo de que un fruto ha alcanzado su madurez fisiológica (Pinzón et al., 2007). Esto gracias a que la cera de abeja disminuye la respiración del fruto y de esta manera retarda la oxidación enzimática (Vázquez-Briones y Guerrero-Beltrán, 2013). Resultados similares se observan en el estudio realizado por Márquez y Pretell (2010), quienes fabricaron una biopelícula y observaron que los frutos recubiertos presentaban menos sólidos solubles.

Pruebas organolépticas

Los resultados de las pruebas organolépticas se resumen en la tabla 7. Se indica la respuesta más común dada por los estudiantes encuestados, para cada una de las cuatro muestras a evaluar.

Podemos decir que la uva que tuvo mejor aceptación en general, entre los estudiantes fue la verde sin biopelícula. Para éste tipo de datos, el análisis estadístico indicó que hay diferencia solamente en apariencia, sabor y textura, pero no en color u olor.

Tabla 7. Respuesta más común de los estudiantes encuestados, para los dos tipos de una, sin y con recubrimiento. Se indica también el porcentaje de respuesta. * Diferente estadísticamente ($p < 0.05$) de las otras muestras.

	Uva verde natural	**Uva verde con biopelícula**	**Uva roja natural**	**Uva roja con biopelícula**
Apariencia	Me gusta mucho (35%); Me gusta moderadamente (35%)	Me gusta ligeramente (30%)	Me gusta mucho (60%) *	Me gusta mucho (30%)
Color	Me gusta moderadamente (40%)	Me gusta mucho (55%)	Ni me gusta ni me disgusta (30%)	Me gusta moderadamente (30%); me gusta ligeramente (30%)
Olor	Me gusta moderadamente (45%)	Me gusta moderadmente (40%)	Me gusta moderadamente (30%); me gusta ligeramente (30%)	Ni me gusta ni me disgusta (35%)
Sabor	Me gusta moderadamente (40%)	Me gusta mucho (60 %) *	Me gusta mucho (35%)	Me gusta ligeramente (30%)
Textura	Me gusta moderadamente (40%)	Me gusta mucho (75%)*	Me gusta moderadamente (25%)	Me desagrada ligeramente (25%)*

Conclusiones

Tomados en conjunto, los resultados sugieren que la biopelícula 3 retrasa mejor los procesos de maduración en anaquel, e impide que el fruto se descomponga. Para estudios posteriores, es recomendable buscar la integridad entre los componentes de la biopelícula y sus propiedades, así como que la biopelícula no afecte el sabor de los frutos, por lo que estos resultados no son tan favorables; se tienen que hacer más combinaciones para mejorar el sabor y al mismo tiempo optimizar al máximo las propiedades de todos los componentes de la biopelícula.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por el proyecto PE210319, del Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación, DGAPA, UNAM. Geovana Gutiérrez Hernández, Paulina Rosales Gaona y Andrés Sánchez Gómez colaboraron en el desarrollo experimental del trabajo. La miel y cera de abeja fueron donados por el Sr. Roberto Espejel Jiménez. La maestra Elizabeth Gómez Sánchez del Tecnológico de Estudios Superiores de Cuautitlán Izcalli (TESCI) la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez (UTFV) permitió la aplicación de las pruebas organolépticas y la encuesta a sus estudiantes.

Referencias

Becerra T.D.J., Carrera U.J.C., Solano M. (2016). Efecto antibacteriano de la miel de abeja en diferentes concentraciones, frente a *Staphylococcus aureus*. *Rev. Cien. Cien. Med.,* 19: 38-42.

Bósquez M.E. (2003). Elaboración de recubrimientos comestibles formulados con goma de mezquite y cera de candelilla para reducir la cinética de deterioro en fresco del limón persa (*Citrus latifolia Tanaka*). Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Biológicas. UAM. México. p.9.

Buensuceso S.V. (2010). Elaboración y caracterización de biopelículas a partir de almidón de Yuca *(Manihot esculenta crantz),* Ingeniero químico industrial, Escuela superior de ingeniería química e industrial, extractivas, IPN, México, D.F., 80p.

Eman A.A., Kamel H.M., Zaki Z.A., Rehab M.A. (2015). Effect of honey and citric acid treatments on postharvest quality of fruits and fresh-cut of guava. *World J. Agric. Sci.*, 11: 255-267.

García-Robles J.M., Tobón-Quijano J.I., Bringas-Taddei E., Mercado-Ruiz J.N., Luchsinger-Lagos L., Báez-Sañudo R. (2007). Daños y desórdenes fisiológicos en uva de mesa sonorense después del preenfriado y almacenamiento. *Rev. Iberoam. Tecnol. Postcos.* 8: 89-100.

Guerra M., Ortega G., (2016). Separación, caracterización estructural y cuantificación de antocianinas, mediante métodos químicos-físicos. Parte 2, ICIDCA, XL: 2-11.

López-Enriquez D.F., Cuatin-Ruano L.Y., Andrade J.C., Osorio M. O. (2016). Evaluación de un recubrimiento comestible a base de proteínas de lactosuero y cera de abeja sobre la calidad fisicoquímica de uchuva (*Physalis peruviana* L). *Acta Agron.,* 65: 326-333.

Márquez V.L., Pretell V.C. (2010). Cobertura biodegradable gelatina-almidón-tara y las características fisicoquímicas, microbiológicas y sensoriales de uva (*Vitis vinifera*) Red Globe, durante el almacenamiento. *Pueblo cont.*, 21: 199-214.

Miramont S. (2012). Recubrimientos elaborados a partir de biopolímeros para el soporte de sustancias con actividad antimicrobiana: carvacrol y sorbatos. Tesis de maestría, Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires, Argentina.

Moguel O.Y.B., Echazarreta G.C., Mora E.R. (2005). Calidad fisicoquímica de la miel de abeja Apis mellifera producida en el estado de Yucatán durante diferentes etapas del proceso de producción y tipos de floración, *Téc. Pec. Méx.*, 43:323-334.

Morales R. (2011). Generalidades y aplicación de películas y recubrimientos comestibles en la cadena hortofrutícola. Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, México.

Pinzón I.M.P., Fischer G., Corredor G. (2007). Determinación de los estados de madurez del fruto de la gulupa (*Passiflora edulis* Slim). *Agron. Colomb.*, 25(1): 83-95.

Quintanilla P.C.T. (2016). Efecto de recubrimiento a base de gelatina de colágeno durante el almacenamiento del músculo semitendinosus de res, en dos tipos de empaque. Tesis para obtener el título de Ingeniero en Agroindustria Alimentaria. Escuela Agrícola Panamericana, Honduras.

Quintero C.J., Falguera V., Muñoz H.A. (2010). Biopelículas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Tumbaga*, 5: 93-108.

Restrepo F.J.I., Aristizábal T.I. D. (2010). Conservación de fresa (*Fragaria x Ananassa* Duch cv. *camarosa*) mediante la aplicación de recubrimientos comestibles de gel mucilaginoso de penca sábila (*Aloe barbadensis* Miller) y cera de carnauba. *Rev. Fac. Quím. Farm.*, 7: 252-263.

Rincón G.V. (2017). Diseño de una biopelícula para la conservación de fresa silvestre (*Fragaraia vesca*): una estrategia encaminada a la sustitución de empaques plásticos. Tesis Maestría. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia.

Sánchez-García R., Reyes-Morales H., González-Unzaga, M.A. (2014). Preferencias alimentarias y estado de nutrición en niños escolares de la Ciudad de México. *Bol. Méd. Hosp. Inf. Méx.*, 71(6), 358-366.

Vázquez-Briones. M.C., Guerrero-Beltrán. J.A. (2013). Recubrimientos de frutas con biopelículas. *Tem. Sel. Ing. Alim*., 7: 5-14.

Vázquez V.N (2011). Asociación agrícola local de productores de uva de mesa, modelo de la agricultura moderna en México en el siglo XXI. Fundación Produce Sonora, A.C., México.

Villegas C., Albarracín W. (2016). Aplicación y efecto de un recubrimiento comestible sobre la vida útil de la mora de castilla (*Rubus glaucus* Benth). *VITAE Rev. Fac. Cien. Farm. Alim.,* 3: 204-209.

Zapata K., Cortes F. B., Rojano B. A. (2013). Polifenoles y actividad antioxidante del fruto de guayaba agria (*Psidium araca*). *Inf. Tecnol.,* 24: 103-112.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Remoción de colorantes textiles aplicando hongos ligninolíticos inmovilizados en turmalina

Mendoza Santamaría Luis Octavio, Cruz Colín María del Rocío*, Chávez Martínez Margarita, Ávila Jiménez Miguel, Castañeda Briones María Teresa, Espinoza-Castañeda Marisol

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

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

Recibido:
13/marzo/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
Remoción,
hongos innmovilizados,
turmalina

Keywords:
Removal,
immobilized fungus,
tourmaline

RESUMEN

En este trabajo se estudió la remoción del colorante textil Azul-F-Oro, por los hongos ligninolíticos *Phanerochaete chrysosporium* y *Pycnoporus cinnabarinus*, dos géneros importantes por sus eficientes sistemas enzimáticos degradadores de compuestos orgánicos. El soporte de inmovilización fue turmalina, mineral borosilicato con alto contenido de hierro y otros metales que actúan como cofactores de las enzimas, mejorando su actividad. La inmovilización de los hongos por separado, se realizó inoculando caldo extracto de malta (conteniendo la turmalina estéril) con una suspensión de esporas e incubando a temperatura ambiente durante 5 días. Los hongos inmovilizados se agregaron por duplicado en matraces con 150.0 mL conteniendo una solución acuosa del colorante a una concentración de 50 ppm y se incubaron en cultivo estático durante 24 días. La decoloración se determinó por el método espectrofotométrico a 564 nm. Los porcentajes de remoción del colorante fueron del 96.7% con *P. chrysosporium* y del 99.7% con *P. cinnabarinus*.

ABSTRACT

In this paper, the removal of Blue-F-Gold textile dye by ligninolytic fungi was studied. *Phanerochaete chrysosporium* and *Pycnoporus cinnabarinu* are two important genera due to their efficient enzymatic systems that degrade organic material. The immobilization solution was tourmaline, a borosilicate mineral high in iron and other metals that act as cofactors of enzymes, improving their activity. Immobilization of the fungi was performed separately whereby inoculating malt extract broth (containing sterile tourmaline) with a spore suspension and incubating at room temperature for 5 days. The immobilized fungi were added in duplicate to 150.0 mL flasks containing an aqueous solution of the dye at a 50 ppm concentration and incubated in static cultivation for 24 days. Discoloration was determined by spectrophotometric method at 564 nm. The dye removal percentages were 96.7% with *P. chrysosporium* and 99.7% with *P. cinnabarinus*.

Introducción

Las aguas residuales textiles son difíciles de tratar, ya que los colorantes que contienen poseen estructuras aromáticas complejas, estables en el ambiente y muy recalcitrantes, que pueden ser grupos cromóforos tipo azo, carbonilo, metilo, nitro y quinoide (Christie, 20019). En la actualidad existen variados procesos para la remoción de colorantes en aguas residuales, los cuales pueden ser tratamientos físicos, químicos y biológicos. La biorremediación es un tipo de tratamiento biológico donde se utilizan bacterias y hongos para la eliminación de colorantes en agua, por la acción de enzimas microbianas. Los basidiomicetos conocidos como hongos de pudrición blanca poseen un importante sistema enzimático para degradar lignina que además pueden oxidar una gran variedad de sustratos entre los cuales se encuentran los colorantes textiles, por tener una estructura similar a las subunidades de fenil propano que conforman al polímero de lignina, por lo que logran su mineralización (Cardona et al., 2009; Fernández et al, 2009). El sistema enzimático de los hongos ligninolíticos está constituido por tres enzimas inespecíficas llamadas: Lignina Peroxidasa (LiP) (E.C.1.11.1.14), Manganeso Peroxidasa (MnP) (E.C.1.11.1.13) y la Lacasa (Lac) (1.10.3.2), las cuales están clasificadas como oxidasas (Battaner, 2013). La producción de biomasa fúngica es un factor importante para la degradación de colorantes, ya que se relaciona con la capacidad de adsorción en la pared celular, compuesta en un 70% por polisacáridos con carga negativa como la quitina, a los que se pueden unir por intercambio iónico una gran variedad de moléculas de colorantes. Por otro lado, si la biomasa se inmoviliza en soportes inorgánicos y porosos, se desarrollan eficientes portadores bifásicos, que combinan las propiedades físicas de la matriz sólida con el potencial bioquímico de las enzimas del hongo inmovilizado (Gómez et al., 2008). Existen muchos y muy variados tipos de soportes, entre los cuales la turmalina sobresale por sus propiedades eléctricas, magnéticas y caloríficas, que pueden estimular el crecimiento y metabolismo de los hongos. Además, la turmalina contiene altas concentraciones de metales como el hierro que las enzimas de los hongos lo utilizan como cofactores para la activación de su sitio activo (Wang et al., 2014).

Metodología

La experimentación de este trabajo se realizó en el Laboratorio de Microbiología Ambiental de la UAM-Azcapotzalco. Se removió el colorante Azul F-oro de una solución acuosa utilizando los hongos *Phanerochaete chrysosporium* (*Ph*) y *Pycnoporus cinnabarinus* (*Py*). La cepa de P. *chrysosporium* (N° de clasificación: ATCC 34540 y CDBB-H-686) fue donada por la Colección de Cultivos Microbianos (CDBB-500) del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). De la cepa de *P. cinnabarinus* no se cuenta con los datos de clasificación. La turmalina utilizada provino de la mina Veróica II, localizada en el Municipio de Suaqui Grande, en el estado mexicano de Sonora. Dicho mineral fue caracterizado por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infra Rojo por Transferencia de Fourier (FITR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Electrónica de Energía Dispersiva (EDS), encontrándose que pertenecía al grupo de los ciclosilicatos con formas de prismas romboedrales, con una composición microanalítica de los siguientes elementos químicos: Na, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe y Ni (Chávez et al., 2016).

Preparación de la solución del colorante

La solución del colorante Azul F-oro, fue preparada con los componentes que se indican en la tabla 1. Cabe hacer notar que esta solución contenía las sales básicas necesarias para el desarrollo de los hongos propiciando la utilización del colorante como sustrato principal.

Tabla 1. Composición de la solución del colorante Azul F-oro.

Componente	Concentración (g/L)
Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)	10.0
Fosfato monopotásico (KH_2PO_4)	2.0
Sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4*7H_2O$)	0.5
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	0.1
Tartrato de amonio ($(NH_4)_2C_4H_4O_6$)	0.5
Colorante Azul F-oro	0.05
Agua desionizada	cpb

Se elaboró una curva de calibración para determinar la concentración de colorante en la solución. Se prepararon diluciones que iban de 0 a 50 ppm de colorante y se obtuvo el espectro de absorción para cada dilución en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Se determinó la longitud de onda con la absorbancia máxima y se hizo el tratamiento de datos generando así la relación de la absorbancia con la concentración de colorante.

Preparación de los inóculos

Se desarrollaron cultivos de agar inclinado de las dos cepas de hongos utilizadas *Ph* y *Py*, durante cinco días a 28°C, utilizando el agar Extracto de Malta (AEM) de la marca Difco. Para la realización de la "cosecha" por barrido de las esporas maduras, se agregó a los tubos de cultivos, 1.0 mL de una solución salina (NaCl 0.15M) estéril, para obtener las suspensiones de esporas que se utilizaron como inóculo.

Acondicionamiento de la turmalina

La turmalina fue triturada para obtener un tamaño de partícula menor y una mayor superficie de contacto para el crecimiento de los hongos. Después se tamizó con una malla de 2 mm. La turmalina tamizada se muestra en la figura 1. Para determinar el grado de porosidad de la turmalina, se le tomaron micrografías utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido ZEIZZ Modelo SUPRA 55VP perteneciente a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería (DCBI) de la UAM Azcapotzalco.



Figura 1. Imagen de la turmalina tamizada utilizada para la inmovilización de los hongos *Ph* y *Py*.

Inmovilización de los hongos en la turmalina

Para realizar la inmovilización de los hongos, se colocaron 10.0 g de turmalina en cajas Petri chicas agregando 10.0 mL de caldo extracto de malta marca Difco y fueron sometidas a dos procesos de esterilización. La primera esterilización fue en autoclave durante 15 minutos a 121°C y la segunda exponiéndolas 15 minutos a la luz UV directa en una campana de flujo laminar Thermo Scientific 1300 Series A2. Una vez estériles, las cajas con el caldo de cultivo y la turmalina, se inocularon con 1.0 mL de la suspensión de esporas y se dejaron desarrollar durante 5 días a 28°C. En la figura 2, se observa el desarrollo de este proceso.

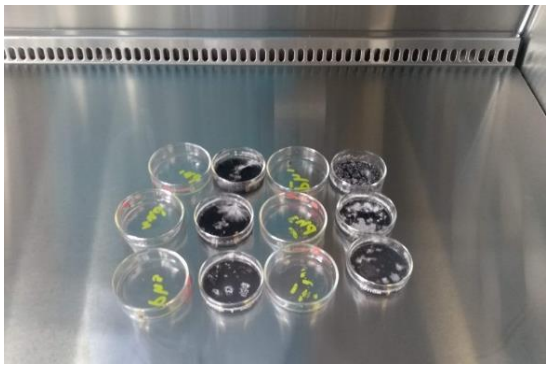


Figura 2. Cajas Petri deonde se realizó el proceso de inmovilización de los hongos en la turmanlina.

Tratamiento de remoción del colorante

Para el proceso de remoción del colorante Azul F-oro, se prepararon por duplicado biorreactores en matraces Erlenmeyer de 250 mL, a los que se les agregaron 150.0 mL de la solución del colorante antes mencionada y el correspondiente hongo ya inmovilizado en la turmalina. Para evaluar la remoción del colorante por los hongos sin inmovilizar, se prepararon biorreactores agregando solo los inóculos sin la turmalina. Asimismo, para saber si hubo adsorción del colorante en el micelio de cada uno de los hongos, se prepararon los biorreactores con el hongo desarrollado en la turmalina y posteriormente esterilizado. Como testigo para todos los tratamientos, se preparó un biorreactor con turmalina sin inocular y se procedió a incubar de la misma manera que los demás, a temperatura ambiente y en condiciones estáticas. En la tabla 2, se presentan los tratamientos realizados.

Tabla 2. Condiciones en los biorreactores para la remoción del colorante Azul F-oro.

Biorreactor	Condición
Biorreactor 1	Turmalina + *P. chrysosporium*
Biorreactor 2	Turmalina + *P. cinnabarinus*
Biorreactor 3	Turmalina
Biorreactor 4	*P. chrysosporium*
Biorreactor 5	*P. cinnabarinus*
Biorreactor 6	Turmalina + *P. chrysosporium* (micelio estéril)
Biorreactor 7	Turmalina + *P. cinnabarinus* (micelio estéril)

Resultados y discusión

Acondicionamiento de la turmalina

Al observar las micrografías de la turmalina (figuras 3 y 4) se comprueba que la turmalina no funciona como matriz fibrilar ya que no se observó porosidad en los diferentes aumentos. Al no funcionar como matriz fibrilar el hongo solamente se desarrolló por encima de su superficie y no por dentro de la turmalina.

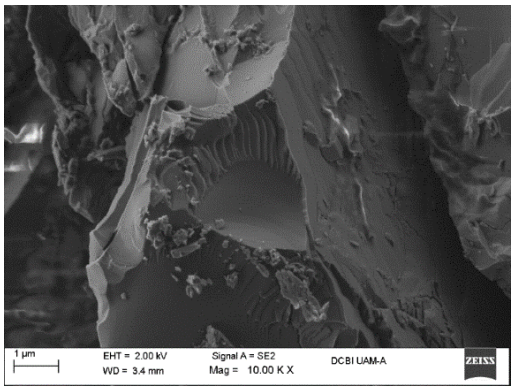


Figura 3. Micrografía de la turmalina a 10,000 aumentos.

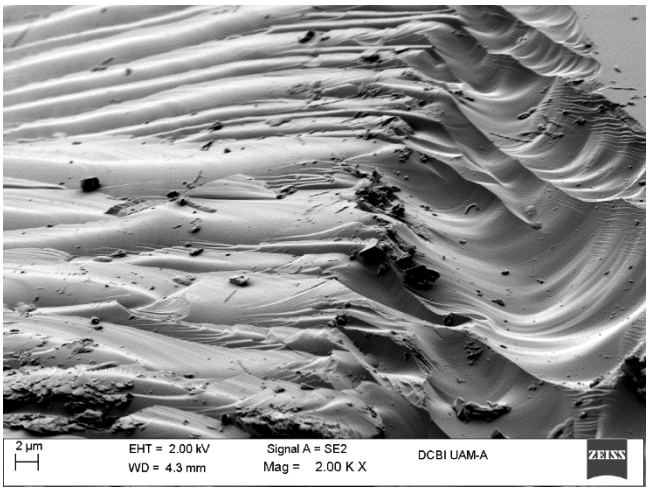


Figura 4. Micrografía de la turmalina a 2,000 aumentos.

Curva de calibración del colorante

Los espectros de absorción de las diluciones del colorante presentaron una absorbancia máxima a 564 nm. La curva de calibración mostrada en la figura 5 mostró un coeficiente de correlación de 0.99914, esto indica que la absorbancia y la concentración de colorante se relacionan de manera lineal en el intervalo de 0 a 50 ppm.

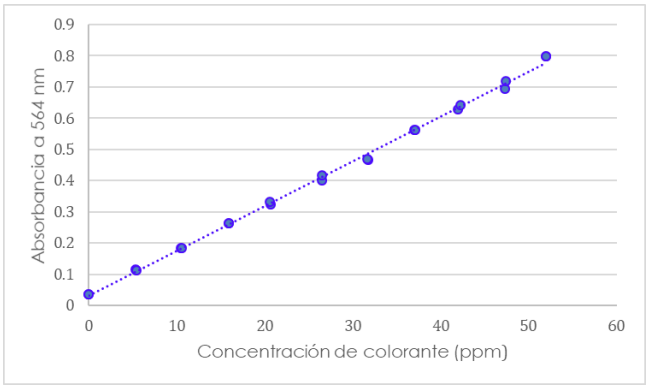


Figura 5. Curva de calibración del colorante Azul F-oro.

Tratamientos de decoloración

Turmalina + P. chrysosporium

En la figura 6 se muestra la variación del espectro de absorción con respecto al tiempo, observándose una disminución de la absorbancia en todo el intervalo de longitud de onda y la misma forma del espectro conforme pasa el tiempo. Finalmente, a partir del día 21 la absorbancia registrada a 564 nm para el colorante tiende a ser constante y muy cercana a cero por lo que el día 24 se detuvo el tratamiento de decoloración.

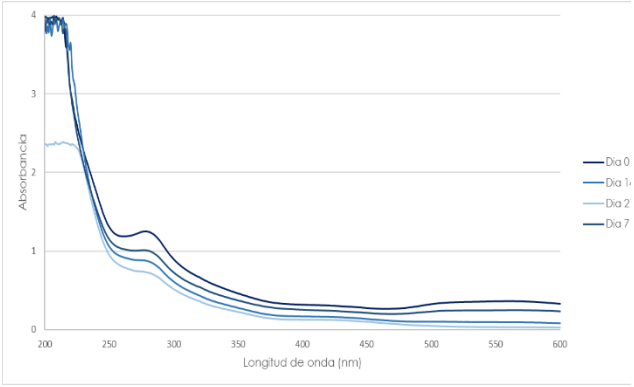


Figura 6. Espectro de absorción del tratamiento Turmalina + *Ph*.

La figura 7 muestra la tendencia de remoción del colorante, observandose que a partir del día 3 se comienza a remover constantemente hasta el día 10 donde la concentración se acerca cada vez más al cero. A partir del día 14 la remoción de colorante comenzó a mostrarse constante. El biorreactor 1 "*Phanerochaete* + turmalina" obtuvo remociones de colorante del 96.7% después de los 24 días de tratamiento.

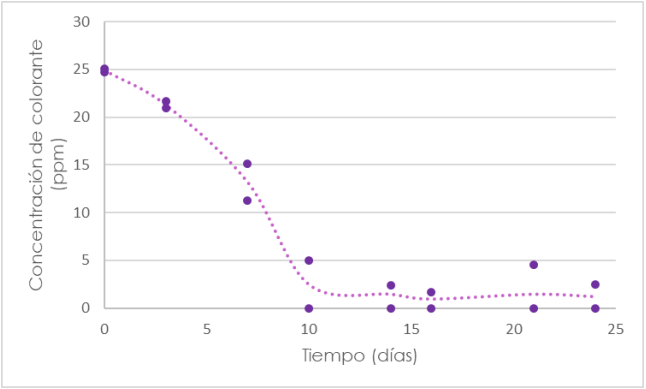


Figura 7. Variación de la concentración del colorante en el tratamiento Turmalina + *Ph*.

Turmalina + P. cinnabarinus

En la figura 8 se muestran los espectros de absorción obtenidos en el biorreactor 2 con respecto al tiempo, observándose que a partir del día 10 la absorbancia de la región ultravioleta comienza a aumentar en 280 nm mientras que en la región visible comienza a ser constante cercana a cero. Se mantiene la teoría de que el hongo primero transforma el colorante en moléculas menos complejas y después asimila estas moléculas.

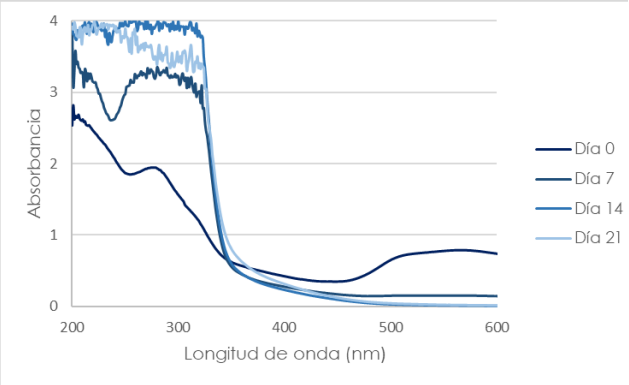


Figura 8. Espectro de absorción del tratamiento Turmalina + *Py*.

En la figura 9 se muestra el comportamiento de la concentración de colorante para el reactor 2. Se observa que desde el día cero comienza a remover el colorante y a partir del día 10 los valores son constantes, cercanos a cero. Por otro lado, la absorbancia a 280 nm referente a los subproductos comienza a aumentar hasta el día 10 y disminuye conforme pasa el tiempo. En este tratamiento se obtuvo una remoción del colorante del 99.7%, es importante resaltar que este hongo removió el colorante desde el día 10.

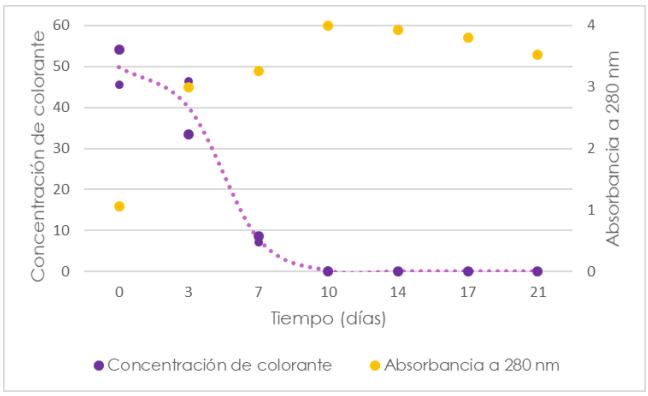


Figura 9. Variación de la concentración del colorante en el tratamiento Turmalina + *Py*.

Phanerochaete chrysosporium

En la figura 10 se presentan los espectros de absorción durante el tratamiento utilizando el hongo *P. chrysosporium* sin inmovilizar, observando que a partir del día 7 comienza a ser constante la absorbancia máxima de la región visible. Al igual que el reactor 1 los espectros de absorbancia para este reactor decrecen de manera constante siguiendo la teoría de que *P. chrysosporium* degrada con eficiencia al colorante.

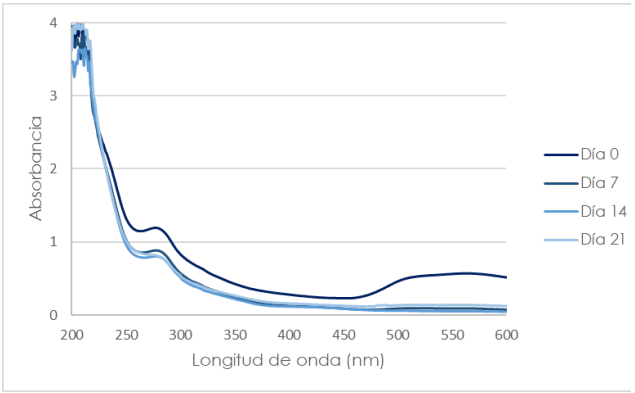


Figura 10. Espectros de absorción del tratamiento solo con *Phanerochaete chrysosporium*.

En la figura 11 se observa la biodegradación del colorante solo con *Phanerochaete chrysosporium*. , la velocidad de decoloración fue mayor en comparación del reactor 1. Al final del tratamiento se alcanzó un 98.2% de remoción de colorante.

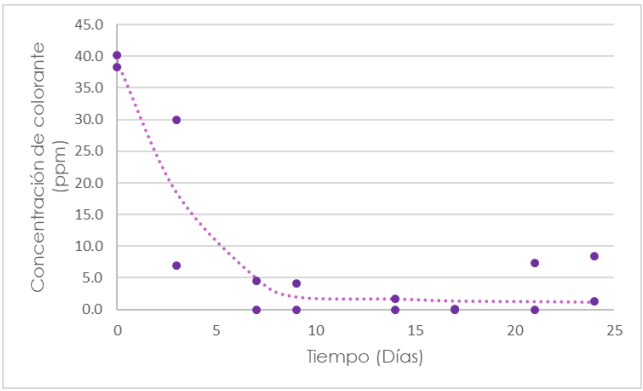


Figura 11. Variación de la concentración del colorante del tratamiento solo con *Phanerochaete chrysosporium*.

Pycnoporus cinnabarinus

En la figura 12 se muestra los espectros de absorción del tratamiento con *Pycnoporus cinnabarinus.*

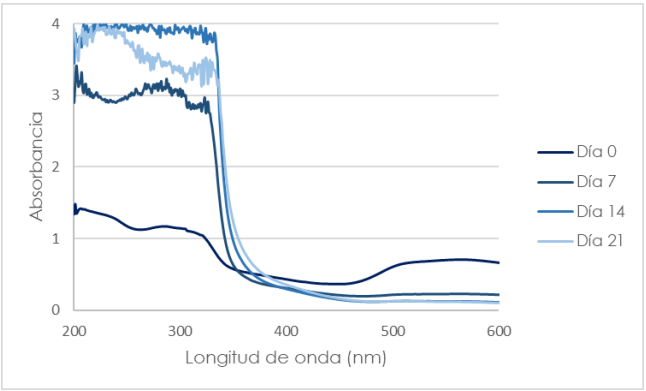


Figura 12. Espectros de absorción del tratamiento solo con *Pycnoporus cinnabarinus*.

Se presentan los espectros de absorción durante el tratamiento utilizando el hongo *P. cinnabarinus* sin inmovilizar, observando que la transformación del colorante produce varios subproductos que también son transformados al final del tratamiento.

La remoción del colorante en este tratamiento fue del 84.8%. La figura 13 muestra la disminución de la concentración de colorante con respecto del tiempo.

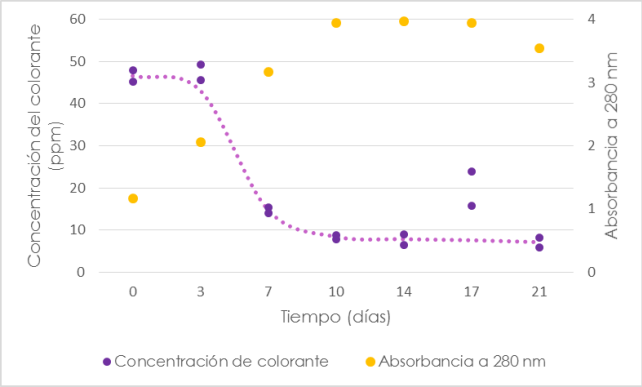


Figura 13. Variación de la concentración del colorante del tratamiento solo con *Pycnoporus cinnabarinus.*

Los biorreactores 3, 6 y 7, que se colocaron como testigos para determinar si se presentaba la desaparición del colorante solo en el soporte y por adsorción en los micelios inertes de los hongos, presentaron contaminación y no fue posible sacar conclusiones.

En la tabla 2, se presentan los porcentajes de degradación del colorante Azul F-oro en los tratamientos realizados

Tabla 2. Porcentajes de degradación obtenidos en los tratameintos realizados.

Tratamiento	% de Remoción
Turmalina + *P. chrysosporium*	96.7
Turmalina + *P. cinnabarinus*	99.7
Turmalina	-------
P. chrysosporium	98.2
P. cinnabarinus	84.2
Turmalina + *P. chrysosporium* (micelio estéril)	-------
Turmalina + *P. cinnabarinus* (micelio estéril)	-------

Conclusiones

De acuerdo a las micrografías de la turmalina, se concluye que no funciona como matriz fibrilar al no poseer una superficie porosa.

P. chrysosporium removió al colorante a partir del día 14 del tratamiento, por lo que se concluye que degrada directamente a la molécula de colorante, mientras que *P. cinnabarinus* lo hizo desde el día 7, por lo que se propone que este hongo primero transforma el colorante en moléculas menos complejas y después las metaboliza.

Comparando los porcentajes de remoción del colorante de cada hongo inmovilizado en la turmalina, se tiene que el *P. cinnabarinus* fue más eficiente que *P. chrysosporium*. Por otro lado, al comparar los porcentajes de remoción del colorante de cada hongo sin inmovilizar, se concluye que *P. chrysosporium* fue mas eficiente que *P. cinnabarinus*.

Finalmente se tiene que, en este trabajo, el mejor tratamiento de remoción de colorante textil Azul-F-Oro fue *P. cinnabarinus* inmovilizado en la turmalina.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DCBI por permitirnos utilizar el Microscopio Electrónico de Barrido ZEIZZ Modelo SUPRA 55VP ubicado en la planta baja del edificio W, para la caracterización de la turmalina utilizada.

Referencias

Battaner A.E. (2013). Compendio de Enzimología. Ediciones de la Universidad de Salamanca. España.

Cardona M., Osorio J., Quintero J. (2009). Degradación de colorantes industriales con hongos ligninolíticos. *Revista de la Fac. de Ing.. Universidad de Antioquia*. 48: 27-37.

Chávez M.M., Salcedo L.M.C., Naranjo C.F.A., Hernández M.L., Cruz C.M.R., Ávila J.M. (2016). Estudio y caracterización de turmalina de Suaqui Grande, Sonora México. *Revista Tendiq*. 2, 2: QM157-166.

Christie R.M. (2001). Color Chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry. United Kingdom.

Fernández J.A., Henao, L.M., Pedroza-Rodríguez, A.M., Quevedo-Hidalgo B. (2009). Inmovilización de hongos ligninolíticos para la remoción del colorante negro reactivo 5. *Rev. Colomb. Biotecnol*. 11: 59-72.

Gómez-Bertel S., Amaya-Bulla D., Maldonado-Saavedra C., Martínez-Salgado M.M., Quevedo-Hidalgo B., Soto-Guzmán A., Pedroza-Rodríguez A.M. (2008). Evaluación de *Phanerochaete chrysosporium, Trametes versicolor, Pleurotus ostreatus* y *Aspergillus níger* como alternativa para el tratamiento de aguas residuales del curtido de pieles. *Rev. Int. Cont. Amb*. 24: 93-106.

Wang C., Yu L., Zhang Z., Wang B., Sun H. (2014). Tourmaline combined with *Phanerochaete chrysosporium* to remediate agricultural soil contaminated with PAHs and OCPs. *Journal of Hazardous Materials.* 264: 439-448.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Impacto de *Bacillus subtilis*-vermicomposta en el crecimiento de la acelga (*Beta vulgaris var cycla*)

Alamilla Abreu Ingrid Anel, Arias Martínez Carlos Andrés, Zacaria Vital Aliana, Elías Fernández Guillermo, Chirino Galindo Gladys*

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: gchirinog@hotmail.com

ecibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Acelga,
vermicomposta,
bacillus

Keywords:
Chard,
vermicompost,
bacillus

RESUMEN

La producción de hortalizas en México ha ido en aumento, deteriorando tanto su calidad, como el suelo en que son cultivadas, por lo que surge la necesidad de incorporar alternativas amigables con el ambiente, sin afectar el contenido nutrimental. En el presente trabajo se evaluó el impacto sinérgico y por separado de vermicomposta y *Bacillus subtilis*, sobre plantas de acelga, a través de la evaluación de la altura, índice estomático, clorofilas, carotenos, carbohidratos y proteínas; para describir estas últimas se realizó además una electroforesis en gel de poliacrilamida. Los tratamientos con *Bacillus subtilis* y vermicomposta individualmente propician un mejor desarrollo de la planta, a diferencia del sinérgico, ya que la competencia por los nutrientes puede afectar el desarrollo de la planta. Aun así, no se presentaron diferencias significativas, por lo que se sugiere, sobre todo, ampliar el tamaño muestral y el periodo de experimentación.

ABSTRACT

The production of vegetables in Mexico has been increasing, deteriorating both their quality and the soil in which they are grown, which is why the need arises to incorporate environmentally friendly alternatives, without affecting the nutritional content. In the present work, the synergistic and separate impact of vermicompost and *Bacillus subtilis* on chard plants was evaluated through the evaluation of the height, stomatal index, chlorophylls, carotenes, carbohydrates and proteins; To describe the latter, a polyacrylamide gel electrophoresis was also performed. Treatments with Bacillus subtilis and vermicompost individually favor better plant development, unlike synergistic, since competition for nutrients can affect plant development. Even so, there were no significant differences, so it is suggested, above all, to expand the sample size and the experimentation period.

Introducción

México produce anualmente cerca de 16 mil toneladas de hortalizas, siendo las más consumidas; maíz, calabaza, pepino y acelga (SAGARPA, 2016), de esta última su producción anual es de 8 mil toneladas y por su fácil aclimatación se cultiva desde el nivel del mar hasta los 2500 metros de altitud. Su importancia cultural radica en que está presente en diversos platillos de la gastronomía mexicana (Hanan & Mondragón, 2009). La acelga aporta vitamina C, A, B12, hierro, calcio y fibra. También es un auxiliar en enfermedades renales, aumenta la quema de calorías, es digestivo, diurético, controla la glucosa en sangre y es utilizado tópicamente para inflamaciones de la piel (Rozano, 2004).

Por la alta producción de acelga se debe a su monocultivo y el uso excesivo de pesticidas y fertilizantes. Por lo anterior, surge la necesidad de buscar alternativas orgánicas libres de fertilizantes químicos como la composta el cual es un abono orgánico formado por la degradación microbiana de materiales sometidos a un proceso de descomposición. Los microorganismos que llevan a cabo dicho proceso lo realizan de manera natural (Cruz-Crespo et al., 2014). Otras técnicas utilizadas son la vermicomposta y el biocontrol por Bacterias Promotoras del Crecimiento Vegetal (BPCV).

El vermicompostaje es un proceso de bio-oxidación y estabilización de residuos orgánicos por la acción combinada de lombrices y microorganismos que da lugar a un producto denominado humus de lombriz, el cual aumenta el contenido de nutrientes y facilita a las plantas su asimilación, siendo el humus el responsable directo e indirecto de la producción de fitohormonas (Vargas-Machuca, 2010).

Las BPCV han demostrado que las del género Bacillus tienen potencial para degradar nutrientes, lo que ha impulsado su estudio para el control biológico de patógenos y la promoción del crecimiento vegetal. Dicho crecimiento puede ocurrir de forma directa o indirecta. El primero se observa en bacterias rizosféricas que son capaces de llevar a cabo la fijación biológica de nitrógeno, la solubilización de minerales como el fósforo y son auxiliares en la producción de hormonas reguladoras del crecimiento vegetal. El segundo está relacionado con la producción de sustancias que actúan como antagonistas de patógenos o induciendo resistencia en las plantas (Tejera-Hernández et al., 2011).

Se ha investigado la relación del efecto de Bacillus y vermicomposta en el desarrollo de diversas plantas como el realizado por Velasco-Velasco et al. (2001) quienes evaluaron el efecto de vermicomposta, endomicorriza arbuscular *Glomus intraradix* y *A. brasilense* en el rendimiento de tomate. Observaron que la adición de vermicomposta, sola o combinada con *G. intraradix y A. brasilense,* mostró efecto positivo. Además, observaron un efecto sinérgico en la combinación de vermicomposta + *G. intraradix*, que superó al tratamiento testigo. Por otra parte, Bautista (2006), utilizó agentes biológicos para el control y desarrollo de frutos y hortalizas aplicando *B. Subtilis*, se cual obtuvo un efecto significativo en la defensa además de un adecuado crecimiento.

En 2011, Mogollón, utilizó el vermicompostaje para remediar el efecto de la salinización del suelo en el crecimiento de hortalizas. Se encontró un impacto significativo en el aumento de la actividad enzimática de las plantas, mejor respiración, estabilización de pH y mayor tasa de mineralización y fijación de nitrógeno. González (2012) demostró que los tratamientos con *B. subtilis* afectaron de manera positiva ya que igualó la productividad y calidad del fruto de la fresa, en comparación con un sistema convencional de fertilización, adicionalmente, se vio mejorada la calidad nutracéutica de los frutos, probablemente a causa de la combinación positiva de los efectos nutricionales y bioestimuladores.

De la Mora y colaboradores en 2016, utilizaron dos tratamientos, estiércol como abono y dos tipos de *Bacillus, B. sporasarcina* y *B. paenibacillus alvei*, para nutrición y defensa de cultivos de hortalizas. Obteniendo una mejora en el rendimiento y crecimiento.

El uso de vermicomposta tiene un efecto positivo en el crecimiento del área foliar, tallos y altura de las plantas, mientras que las bacterias del género Bacillus ayudan a la fijación de nutrientes y defensa de las hortalizas, por lo que se espera que la combinación de *Bacillus subtilis*-vermicomposta tenga un efecto benéfico sinérgico en el desarrollo de *Beta vulgaris var. cycla*. Por lo cual el propósito de este trabajo fue determinar el efecto de la vermicomposta-Bacillus subtilis en el crecimiento de *Beta vulgaris var. cycla*.

Metodología

La investigación se realizó en el invernadero de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Municipio de Tlalnepantla de Baz, Estado de México de febrero a junio de 2018.

Se utilizaron 20 plántulas de acelga (*Beta vulgaris var. Cycla)* cultivadas con solución nutritiva en piedra *volc*ánica con agrolita, las cuales fueron proporcionadas por la Maestra Irma Castillo Padilla del Laboratorio de Investigación Científica II.

La cepa de *Bacillus subtilis* fue proporcionada por la doctora Graciela Molina, del Laboratorio de Cultivos

microbianos. Se utilizó una técnica de diferenciación por medio de agar tripticaseína. Después se incubaron a 37°C por dos días y posteriormente se dejaron a temperatura ambiente por dos días hasta que alcanzaron una densidad de 1,5x109 UFC/mL.

El profesor Alfonso Reyes Olivera de la asignatura de Morfofisiología proporcionó la vermicomposta producida dentro de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala.

Se obtuvo la tierra del Vivero Lomas ubicado en Av. Adolfo Ruíz Cortines, esq. Tultitlán Sur, la cual se sometió a un proceso de tamizado y a una posterior esterilización.

El experimento se realizó en macetas de 1L conteniendo una plántula y sustrato en diferentes proporciones, estas se mantuvieron en condiciones de invernadero a una temperatura promedio de 27°C, además se implementó un sistema de riego por goteo con la finalidad de mantener húmedo el sustrato. Los tratamientos utilizados fueron: Control positivo (TCp), el cual consto de cuatro repeticiones con piedra volcánica, agrolita y solución nutritiva; Como testigo, se utilizó una plántula con tierra estéril; Para los siguientes tratamientos se realizaron 5 repeticiones; Vermicomposta (TV), con 50% de tierra estéril y 50% de vermicomposta (p/p); *Bacillus subtilis*-Vermicomposta (TBV), con 50% de tierra estéril, 50% de vermicomposta y 15 mL de solución con 〖1×10〗^7 UFC/mL de *Bacillus subtilis*; *Bacillus subtilis* (TB), con tierra estéril y 15 mL de solución 〖1×10〗^7 UFC/mL de la bacteria.

Cada 7 días después de la siembra (dds) y durante tres semanas, se midió la altura de las plantas. A los 20 dds se evaluó el contenido de clorofila a y b (Mackinney, 1941), β-carotenos (Wettstein, 1957), índice estomático (Wilkinson, 1979), concentración de carbohidratos por el método Nelson (1944) Somogyi (1952), proteínas por el método Lowry (1951), determinación del tipo de proteínas por electroforesis en gel de poliacrilamida SDS-PAGE (Yábar, 2003).

A los datos obtenidos se les realizó un Análisis de Varianza (ANOVA) de un factor, (α= 0.05) y de existir diferencias significativas, se utilizó la prueba de la diferencia mínima significativa (LSD).

Resultados y discusión

Clorofilas y carotenos

En la concentración de clorofila a, el Tratamiento Bacillus subtilis, en adelante mencionado como TB, (0.92mg/ml ± 0.25) y el Tratamiento Vermicomposta, en adelante mencionado como TV, (0.92 mg/ml ± 0.23) presento su mayor valor, superando al testigo. Existió una diferencia significativa entre los tratamientos (p=1.0462E-08). En relación con clorofila b los tratamientos que presentaron una mayor concentración fueron TV (0.39mg/ml ± 0.047) y TB (0.407 mg/ml ± 0.148) superando al testigo sin presentar diferencias significativas. Respecto a la concentración de carotenos, el mayor valor fue el Tratamiento Control positivo, que se mencionara como TCp en adelante, (0.124 mg/ml ± 0.077) superando al testigo, aunque no significativamente (p=2.069E-20). Figura 1.

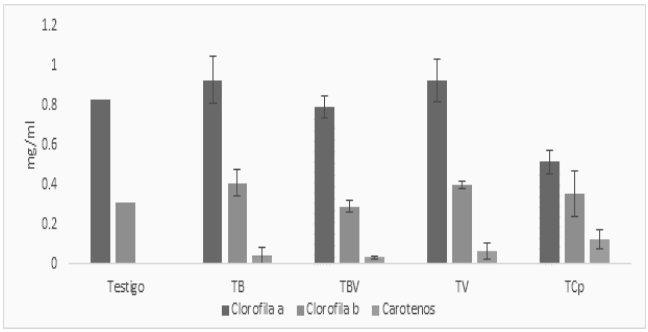


Figura 1. Comparación de concentraciones de clorofilas y carotenos de los tratamientos con respecto al control positivo y al testigo. Se encontró diferencia significativa en clorofila a, mostrando al TV y TB como los más altos (p-valor= 1.0462E-08).

En el proceso fotosintético, uno de los componentes más importantes es la clorofila, la cual se encarga de absorber la energía luminosa, para después convertirla en carbohidratos que son de utilidad para la planta, como la sacarosa y el almidón. Pero para hacer esto, también es indispensable la asimilación de CO_2, la cual se da a través del ciclo de Calvin y que también nos da como resultado la formación de un azúcar de 6 carbonos, además de moléculas de energía como el ATP, el cual nos permitirá continuar con los ciclos indispensables para la planta (Méndez, 2014) (IPNI, 1999)

La determinación de clorofila en tejidos vegetales es un método utilizado para estimar el estado nutrimental del cultivo en lo que se refiere a nitrógeno, hierro y magnesio principalmente (Sachdchina y Dimitrieva, 1995). Se aprecia que en el TBV las concentraciones de clorofilas y carotenos fueron bajos en comparación con el TB y el TV. Esto debido a que las cepas de Bacillus subtilis son capaces de producir compuestos de bajo peso molecular llamados sideróforos los cuales se activan para capturar mejor el hierro cuando se encuentra limitado, si la cantidad de sideróforos aumenta promueve así la competencia por este mineral en el suelo (Camelo et al., 2011).

Índice estomático

Se puede observar que TB (18.99% ± 0.715) y el Tratamiento Bacillus subtilis-Vermicomposta, en adelante mencionado como TBV, (18.52% ± 1.045) fueron los tratamientos con un mayor porcentaje de estomas, además de tener diferencias significativas con respecto a los otros tratamientos (p-valor= 0.0003) en donde el menor valor se encontró en TCp (12.61% ± 0.99). Figura 2.

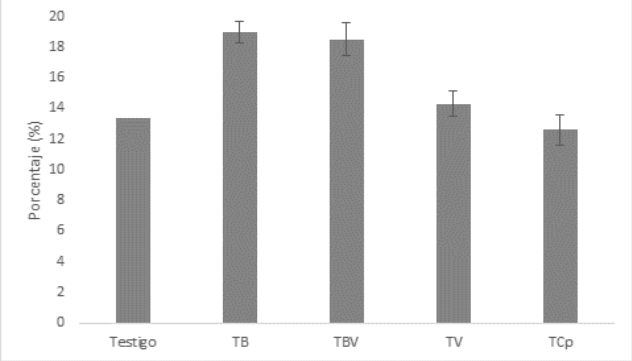


Figura 2. Índice estomático obtenido en los diferentes tratamientos. Se encontró diferencia significativa en TB y TBV (p-valor= 0.00032522)

El TBV y TB tuvieron un mayor porcentaje de estomas, en el caso del primero la sinergia negativa, parece ser la causa más aparente, las plantas al igual que muchos organismos son capaces de buscar alternativas para su homeostasis. Los estomas son parte de la regulación natural de la planta para lograr este objetivo, por esto mismo cuando existe una deficiencia en algún aspecto nutricional (Cañizares, 2003) los nutrientes presentes en la tierra, cuando son bajos, los estomas tienden a aumentar buscando un medio de regulación debido al estrés nutricional.

Carbohidratos

A través de la fotosíntesis se convierte al CO_2 y a otras sustancias en carbohidratos, para esto es necesario la transferencia de energía de moléculas como ATP (IPNI, 1999). Puede apreciarse que TB es el que contiene una mayor cantidad de carbohidratos, esto puede ser debido a que se le agregó Bacillus subtilis, que, como indican Restrepo y cols. (2015), es una bacteria solubilizadora de fosfato (BSF), es decir, puede hacer que este ion sea más asimilable para la planta y así, tenga un mejor aprovechamiento. Figura3.

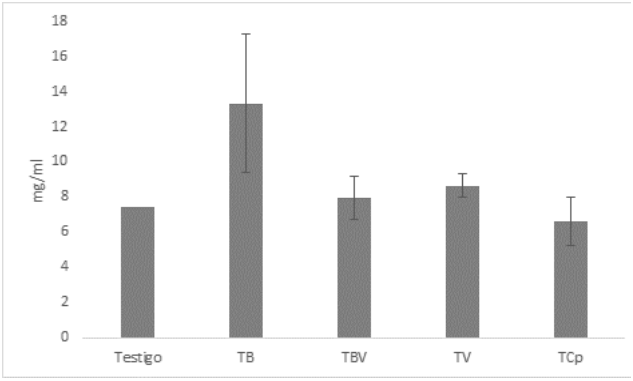


Figura 3. Concentración (mg/mL) de carbohidratos para cada tratamiento. Se observa que la mayor concentración está en TB (13.31704 mg/mL ± 3.936), mientras que las del testigo, TBV, TV y TCp son similares. No se encontraron diferencias significativas.

Proteínas

El TCp (13.726 mg/ml ± 1.986) y TV (13.20 mg/ml ± 4.248) presentan una mayor concentración de proteínas a diferencia del tratamiento sinérgico TBV (10.57 mg/ml ± 1.20) y TB (10.53 mg/ml ± 1.69), quienes presentan una concentración similar. Figura 4.

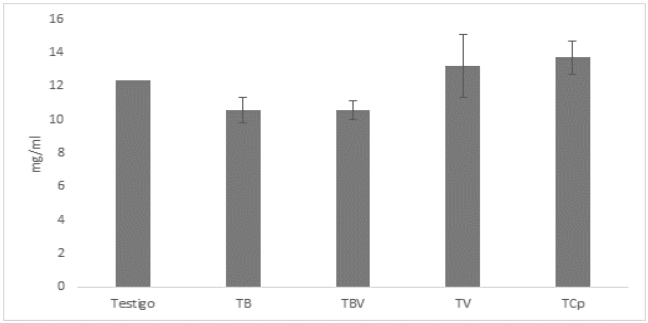


Figura 4. Concentración (mg/ml) de proteínas presentes en los diferentes tratamientos, estadísticamente no hay diferencias significativas.

No hubo una diferencia significativa entre los tratamientos. Sin embargo, la concentración en TCp correspondientes a solución nutritiva y TV fue mayor. Esto debido a que en el TCp no hubo un cambio en cuanto a la tierra contenida y a su forma de riego, manteniendo así inalterables los macro y micro nutrientes que la solución nutritiva le provee a la planta. Uno de estos macronutrientes es el N, el cual se obtiene a partir del NO3, el cual es utilizado para sintetizar compuestos orgánicos o almacenarlos dentro de la planta (Maldonado et al., 2013). El tratamiento con Vermicomposta presentó una mayor concentración de proteína, ya que contiene una elevada carga enzimática y bacteriana la cual incrementa la solubilidad de los elementos nutritivos, liberándose en forma paulatina, facilitando así su asimilación por las raíces; de igual

manera, el tratamiento le confiere una actividad antibiótica que le proporciona resistencia a la planta contra plagas, mejorando así su crecimiento (Domínguez et al., 2010). Figura 5.

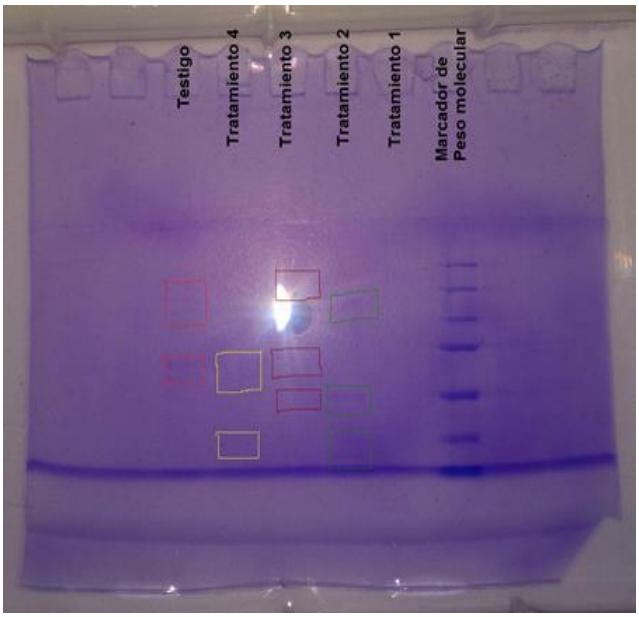


Figura 5. Electroforesis de proteínas en gel de poliacrilamida. El tratamiento 4 fue TB; tratamiento 3, TBV; el tratamiento 2, TV; y tratamiento 1, TCp. En el TV se lograron separar cuatro proteínas, en los tratamientos TBV y TB se lograron separar tres proteínas con diferente peso molecular y en el testigo se separaron cinco proteínas.

En el gel de poliacrilamida los tratamientos que se lograron visualizar proteínas fueron TV, TBV, TB y testigo, que en comparación con el control positivo (TCp) no se pudo observar una separación de proteínas.

Se encontraron proteínas como la Colina Monooxigenasa, identificada en el TV y el TBV y cuyo peso molecular oscila entre 50 y 51 kDa, la cual es capaz de catalizar la síntesis de glicina betaína, un osmoprotector acumulado por muchas plantas en respuesta a la salinidad y la sequía (Yancey, 1994). Esta proteína se encuentra presente en las hojas y raíces de acelga como lo demostró Russell et al., en 1998.

En el TBV fue más evidente el estrés hídrico, producto de la proliferación bacteriana presente, ya que los fluidos que se encuentran en la tierra son indispensables para los microorganismos y estos organismos en exceso pueden causar una disminución de dicho elemento para la utilización de la planta.

En el TB se identificó la proteína P5CS (Delta-1-pyrroline-5-carboxylate synthase), la cual sintetiza prolina. Al igual que la glicina betaína, la biosíntesis de prolina ayuda a muchas plantas a aumentar el potencial osmótico de sus células cuando se encuentran bajo un estrés hídrico y/o estrés salino (Chien-an et al., 1992). Pizard y colaboradores observaron que el alto contenido de prolina en plantas bajo estrés hídrico es frecuentemente observado en varias especies.

Altura

En la altura de las plantas se puede apreciar que la que obtuvo una mayor altura fue el TCp (17.38±5.37) en comparación con los otros tratamientos, además de que el testigo también supera el promedio de los tratamientos. Figura 6.

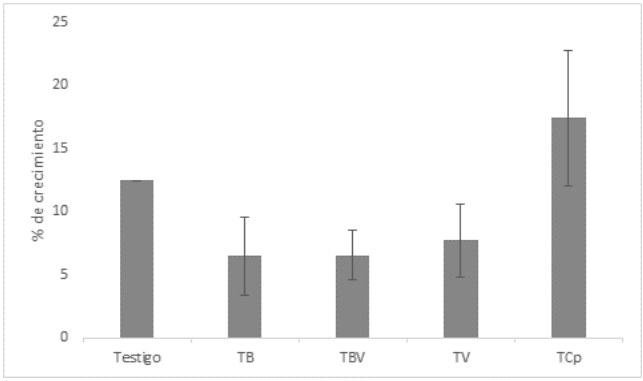


Figura 6. Porcentaje de crecimiento para cada una de los tratamientos. El control positivo fue el mejor presentó crecimiento, seguido del testigo, mientras que TB, TBV y TV presentan porcentajes

La baja absorción de nutrientes en el tratamiento sinérgico se debe potencialmente a que la cepa de Bacillus subtilis, al ser una bacteria BPCV (bacteria promotora del crecimiento vegetal) produce compuestos sideróforos, los cuales tienen una gran afinidad por iones hierro, volviéndose esencial para el metabolismo ya que cumple con funciones como la fijación de nitrógeno; éste actúa de manera directa para la estimulación del crecimiento de las plantas, aunque también activa un mecanismo indirecto estimulando la competencia por el nicho ecológico o sustratos (Aguado–Santacruz et al., 2012); es factible que la vermicomposta, al liberar sus componentes, incentivara una competencia por los nutrientes presentes en la planta, obligando a ésta a buscar alternativas para su nutrición en la fotosíntesis, lo cual se vio reflejado en los porcentajes de crecimiento.

El TBV tuvo un menor efecto en su concentración proteínica, clorofilas y carbohidratos debido a diversas causas, entre ellas la competencia bacteriana. La vermicomposta contiene una gran cantidad de microorganismos, los cuales se encargan de degradar la materia orgánica, esto permite la fácil absorción de los nutrientes por la planta; sin embargo, cuando existe una sobrepoblación microbiana, esta es capaz de provocar una competencia en lugar de generar una simbiosis. En este tratamiento se ocupó una cantidad mayor de

vermicomposta (50%) que lo utilizado de forma estándar (de 10 a 40%) (Moreno-Reséndez et al., 2012) además se le administraron 3 dosis (1x107 UFC/mL) de Bacillus subtilis en 20 días, por lo cual hubo una sobrepoblación bacteriana, generando un estrés nutricional sobre la planta, lo cual disminuye su concentración de clorofilas, proteínas y carbohidratos; sin embargo, el índice estomático resultó ser alto en este tratamiento, debido a la búsqueda por parte de la planta de alternativas para su supervivencia y equilibrio.

El impacto positivo de TV recae en funciones específicas de la vermicomposta, en este caso sobresale en la cantidad de proteínas presentes en él, esto es posible gracias a que el humus de lombriz es capaz de almacenar una gran cantidad de nitrógeno previamente fijados por los microorganismos de esta vermicomposta, el nitrógeno es una molécula fundamental en todas las proteínas que influye en la concentración de esta biomolécula presente en la planta (Natureland, 2009).

En TB hubo una mayor concentración de carbohidratos, así como de clorofila a y b y un índice estomático más alto, al haber mayor número de estomas, la regulación tanto de la absorción de CO_2, indispensable para la fotosíntesis, como la expulsión de agua será más eficiente, ayudando así, a que exista una mayor resistencia ante el posible estrés hídrico y nutricional. Si existe un estrés hídrico moderado se verá afectada la fotosíntesis como una consecuencia ante el cierre de estomas (Méndez, 2014).

Conclusiones

A pesar de no haber obtenido diferencias significativas, en la mayoría de las pruebas realizadas, se observó que la Vermicomposta y el Bacillus por separado tienen un impacto positivo en el crecimiento de las plantas. El tratamiento que presentó mejores resultados fue TB, alcanzando diferencias significativas en las pruebas de clorofila a e índice estomático. No hubo un mayor crecimiento, así como asimilación de proteínas en el tratamiento sinérgico, dada la competencia bacteriana por Bacillus y Vermicomposta por la captación de estos nutrientes. De tal forma se recomienda utilizar de manera controlada la cantidad de unidades formadoras de colonias de *B. subtilis* pues a pesar de que se ha reportado como un BPCV (Bacterias Promotoras del Crecimiento Vegetal) en exceso ocasiona un estrés nutricional e hídrico de la planta.

Agradecimientos

Los autores quieren distinguir la colaboración de la Maestra Irma Castillo por proporcionar las plantas, de la Doctora Graciela Molina por la cepa bacteriológica, del profesor Alfonso Reyes Olivera por la vermicomposta, del Maestro Marcial García por el apoyo en el invernadero y del Doctor Martín Palomar por el apoyo con la técnica de electroforesis.

Referencias

Aguado-Santacruz Gerardo A., Moreno-Gómez. B, Jiménez-Francisco. B., García-Moya E., Preciado-Ortiz R. E. (2012). Impacto de los sideróforos microbianos y fitosidéforos en la asimilación de hierro por las plantas: una síntesis. Revista fitotecnia mexicana, 35(1), 9-21. Recuperado en 04 de junio de 2018, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-73802012000100004&lng=es&tlng=es.

Bautista S. (2006.) El control biológico en la reducción de enfermedades postcosecha en productos hortofrutícolas: uso de microorganismos antagónicos. Instituto Politécnico Nacional. Yautepec- Jojutla.

Camelo R.M., Vera M.S., Bonilla B.R. (2011). Mecanismos de acción de las rizobacterias promotoras del crecimiento vegetal. *Corpoica. Ciencia y Tecnología Agropecuaria, 12* (2), 159-166.

Cañizares A. (2003). Características de los estomas, índice y densidad estomática de las hojas de lima Tahiti (*citrus latifolia Tanaka*) injertada sobre ocho patrones cítricos. *Revista UDO Agrícola 3* (1): 59-64.

Chien-an A, Hu, Ashton J. Delauney y Desh Pal S. Verma. (1992). A bifunctional enzyme (Al-pyrroline-5-carboxylate synthetase) catalyzes the first two steps in proline biosynthesis in plants. *Plant Biology Proc. Natd. Acad. Sci. USA, 89*, pp. 9354-9358.

Cruz-Crespo E., Can- Chulim A., Pineda-Pineda J., Flores-Canales R., Juárez-López P., Alejo-Santiago G. (2014) Concentración nutrimental foliar y crecimiento del chile serrano en función de la solución nutritiva y el sustrato. *Revista Fitotecnia Mexicana, 37*(3): 289-295.

De La Mora-Covarrubias, A., Vázquez-González F.J., Valero-Galván J. 2016. Sucesión bacteriana del género Bacillus en el proceso de compostaje y lombricompostaje con diferentes fuentes de estiércol. Medio ambiente y desarrollo sustentable.

Domínguez J. Lazcano C., Gómez-Brandón M. (2010). Influencia del vermicompost en el crecimiento de las plantas: Aportes para la elaboración de un concepto objetivo. *Acta zoológica mexicana, 26*(spe2), 359-371. Recuperado en 04 de junio de 2018, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0065-17372010000500027&lng=es&tlng=es.

Saánchez Magaña M.M. (2015). Efecto de Bacillus subtilis sobre el rendimiento, desarrollo y propiedades nutracéuticas de la fresa. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional, México.

Hanan Alipi A., Mondragón Pichardo J. (2009). Beta vulgaris. Ficha informativa. [Online] Conabio.gob.mx. Available at: http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/chenopodiaceae/beta-vulgaris/fichas/ficha.htm [Accessed 22 Mar. 2018].

IPNI. (1999). Funciones del fósforo en las plantas. Informaciones Agronómicas, (36), 9,10.

Lowry O.H. Rosebrough N.J., Farr Randall R.J. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. J Biol Chem. 193(1):265-75.

Maldonado Torres, R., Álvarez Sánchez M.E., Acevedo D. C., Ríos Sánchez E. (2013). Nutrición mineral de forraje verde hidropónico. Revista Chapingo. *Serie horticultura, 19(2),* 211-223. https://dx.doi.org/10.5154/r.rchsh.2011.10.053

McKlNNEY C., (1941). Absorption of Light by Cholorophyll Solutions *Jour. Biol. Chem. 140(*2):315-322.

Méndez A. (2014). Papel de los carbohidratos en la tolerancia al estrés hídrico en líneas recombinantes con sustitución de cromosomas de cebada. Estudio bioquímico y molecular. Doctorado. Universidad de Salamanca, España.

Mogollón Pastor J., Tremont O., Rodríguez N. (2011). Efecto del uso de un vermicomposta sobre las propiedades biológicas y químicas de suelos degradados por sales. *Venesuelos, 9*(1 y 2), 48-57.

Moreno-Reséndez A., García-Gutiérrez L., Cano-Ríos P., Martínez-Cueto V., Márquez-Hernández C., y Rodríguez-Dimas N. (2012). Desarrollo del cultivo de melón (Cucumis melo) con vermicompost bajo condiciones de invernadero. Ecosistemas y recur. agropecuarios 1 (2)

Natureland (2009). Vermicompost, el Abono natural para la fertilización del suelo. Recuperado el 3 de mayo de 2018 desde: https://www.naturland.de/images/SP/Productores/06_2011_Vermikompost_Homepage_ES.pdf

NELSON N. (1944). A photometric adaptation of Somogyi method for the determination of glucose*. J Biol Chem.* 153:257-262.

Pizard A., Alyari H., Shakiba M.R., Zehtab-Salmasi S, Mohommadi A. (2006). Essential oil content and composition of german chamomille (Matricaria chamomilla L.) at different irrigation regimes. *Journal of Agronomy, 5*(3), 451-455.

Restrepo G., Moreno S., de la Fe-Pérez Y., Díaz-de la Osa A., Lucia-Baldani V., Hernández-Rodríguez A. (2015). Bacterias solubilizadoras de fosfato y sus potencialidades de uso en la promoción del crecimiento de cultivos de importancia económica. CENIC, 46.

Rozano (2004). Hortalizas, la llave de la energía. Revista Digital Universitaria. UNAM.

Russell Brenda L. Rathinasabapathi Bala, Hanson Andrew D. (1998). Osmotic Stress Induces Expression of Choline Monooxygenase in Sugar Beet and Amaranth, *Plant Physiol, 116*: 859–865.

Sachdchina T.M. Dimitrieva V. (1995). Leaf chlorophyll content as a possible diagnostic mean for the evaluation of plant nitrogen uptake from the soil. *Plant Nutr. 18:* 14271437

SAGARPA (2016). 4° Informe de Labores. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/254118/CuartoInformeDeLabores_SAGARPA.pdf

SOMOGYI M. (1952). Notes of sugar determination. *J Biol Chem. 1,* 195:19-23.

Tejera-Hernández B., Rojas-Badía M., Heydrich-Pérez M. (2011). Potencialidades del género Bacillus en la promoción del crecimiento vegetal y el control biológico de hongos fitopatógenos. *Revista CENIC, 42* (3), 131-138.

Vargas-Machuca Rogelio Nogales. (2010). Vermicompostaje en el reciclado de residuos agroindustriales. XII Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo. Santo Domingo, 17-19 nov 2010. Ecuador.

Velasco-Velasco J., Ferrera-Cerrato R., Almaraz-Suárez J. (2001). Vermicomposta, micorriza arbuscular y Azospirillum brasilense en tomate de cáscara. Terra Latinoamericana, 19 (3), 241-248.

Wettstein D. (1957). Chlorophyll lethals & submicroscopic morphological changes in plastids*. Exp Cell Res, 12*(3):427-506. German.

Wilkinson H. (1979). La superficie de la planta (principalmente hoja). En: C.R. Metcalfe y Chalk (eds.). Anatomía de Dicotiledons. Oxford Claredous Press. Londres. pp. 97-165

Yancey PH. (1994). Compatible and counteracting solutes. In K Strange, ed, Cellular and Molecular Physiology of Cell Volume Regulation. CRC Press, Boca Raton, FL, pp 81–109

Yábar-Varas C.A. (2003). Manual de procedimientos de electroforesis para proteínas y ADN. Ministerio de Salud, Instituto Nacional de Salud, Lima. https://bvs.ins.gob.pe/insprint/SALUD_PUBLICA/NOR_TEC/38.pdf

Microbiología

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Evaluación del efecto de inhibición bacteriana de micropartículas core@shell en agua natural

Espinoza-Castañeda Marisol*, García Delgadillo Ismael, Castañeda Briones María Teresa, Haro Pérez Catalina, Cruz Colín María del Rocío

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

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

Recibido:
11/marzo/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Micropartículas de plata, core@shell, patógenos

Keywords:
Silver microparticles, core@shell, pathogens

RESUMEN

La problemática de las enfermedades biológico-infecciosas causadas por el consumo de aguas contaminadas se encuentra en un estado alarmante, por lo que día a día se buscan nuevas técnicas para la erradicación de bacterias patógenas presentes en agua, una gran alternativa para la eliminación de dichos contaminantes es el uso de micromateriales metálicos de fácil recuperación. Por lo que, en este trabajo se presenta una metodología para obtener micropartículas de magnetita cubiertas con plata (core@shell) mediante síntesis verde, con la finalidad de evaluar su efecto inhibitorio sobre de *Bacillus subtilis* y *Escherichia coli* en presencia de dichas micropartículas. Los experimentos fueron evaluados en un lapso de 24 horas, donde se encontró que las core@shell inhiben en su totalidad el desarrollo bacteriano, demostrando tener un efecto bactericida. Debido al centro paramagnético de las core@shell su recuperación se lleva a cabo mediante un imán de forma rápida y eficiente.

ABSTRACT

The problem of biological-infectious diseases caused by the consumption of contaminated water is in an alarming state, every day new techniques are sought for the eradication of pathogenic bacteria present in water, a great alternative for the elimination of these contaminants is the use of metallic micromaterials. This paper presents a methodology to obtain magnetite microparticles covered with silver (core@shell) by green synthesis, in order to evaluate the effect of inhibition of bacterial growth of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* in the presence of the microparticles. The experiments were evaluated in a 24-hour period, where was found that core@shell completely inhibit bacterial development, proving to have a bactericidal effect. Due to the paramagnetic center of the core@shell, its recovery is carried out by means of a magnet, quickly and efficiently.

Introducción

La contaminación del agua es uno de los principales problemas que se tienen a nivel mundial, ya que agrava el suministro de agua potable; los tipos de contaminantes que en ella se encuentran pueden ser: desechos humanos, desperdicios caseros, descargas pluviales y desechos industriales principalmente, los cuales son vertidos en ríos que desembocan en las aguas dulces alterando sus propiedades químicas, físicas, y biológicas; repercutiendo en el funcionamiento del ecosistema. Dicha contaminación repercute prácticamente en todos los ámbitos de las actividades humanas, sin embargo, en un país en vías de desarrollo como lo es México, el efecto en la salud de las personas es prioridad nacional ya que la población es blanco fácil de enfermedades causadas por microorganismos patógenos presentes en alimentos y aguas contaminadas. La mayoría de las enfermedades relacionadas con el agua contaminada se deben a la contaminación por microorganismos, entre las principales están las infecciones gastrointestinales causadas por bacterias asociadas con material fecal (Robert, 2014) tales como *Salmonella typhi* que causa fiebre tifoidea; *Vibrio cholerae* que provoca cólera; *Escherichia coli* (*E. coli*) que produce diarrea; *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) causante de intoxicación alimenticia; entre otras.

Dos de los principales microorganismos presentes en el agua residual son: *B. subtilis*, bacteria Gram positiva (G+), facultativa y formadora de endosporas protectoras resistentes que le permiten tolerar condiciones extremas. No es considerada patógena estricta, pero puede estar presente en alimentos y en algunos casos causa intoxicación alimenticia. Se han hecho estudios con *B. subtilis* por ser una bacteria omnipresente, comúnmente encontrada en suelos, agua y aire (Méndez et al., 2004). Por otro lado, *E. coli*, es una bacteria Gram negativa (G-), facultativa, asociada con enfermedades gastrointestinales, entre las que destacan diarrea y disentería; se encuentra en los intestinos de la mayor parte de los mamíferos formando parte de la flora intestinal, ayudando a la absorción de nutrientes (Allocati et al., 2013). La eliminación de microorganismos ya sea del agua, suelo o aire, se lleva a cabo por un proceso denominado desinfección, dentro del cual existen los procesos físicos, tales como la radiación UV, por calor, entre otros, que dañan la pared celular de los microorganismos alterando la fisiología y ocasionando la muerte; también existen los métodos químicos los cuales penetran la pared celular y paralizan el metabolismo provocando la muerte; como la cloración, ozonación, así como también el uso de la plata (CONAGUA, 2016).

Una alternativa a los tratamientos comunes es el uso de nanopartículas (NPs), ya que representan un campo de estudio lleno de aplicaciones, sobre todo en la creación de materiales más resistentes por sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, físicas y químicas, entre otras, muchas de las cuales están en relación a su forma, además de que pueden ser funcionalizadas en su superficie (Veiga-Álvarez et al., 2015). Uno de los campos donde están adquiriendo relevancia es su aplicación en el medio ambiente ya que las NPs se usan para dar seguimiento a la contaminación, prevenirla y también para eliminar contaminantes presentes en el ambiente (Villarraga, 2016). Un aspecto importante al momento de sintetizar NPs, es el material a partir del cual serán sintetizadas, ya que, dependiendo de éste, es el uso que se les puede dar. Por otra parte, las condiciones de síntesis permiten controlar la morfología y proveer los medios para adaptar las propiedades de las NPs (Zanella, 2014). La principal característica de las NPs metálicas es que contienen un número determinado de electrones libres que les dan propiedades como la sensibilidad de la resonancia del plasma al ambiente, esto ha llevado al uso de NPs en sensores químicos biológicos (DeVries et al., 2008).

Particularmente las nanopartículas de plata (NPsAg), tienen características ópticas, como la longitud de onda absorbida; químicas, especialmente catalíticas; mecánicas como la resistencia a la deformación, corrosión e impacto; y por supuesto antibacterianas. El método más común para la síntesis de NPsAg consiste en la reducción de una solución salina de plata con un agente reductor como el borohidruro de sodio, el citrato o el ascorbato (Leyva, 2013). Como agentes antibacterianos, las NPsAg inhiben la replicación del ADN de las células, además se ha observado que este efecto depende de la concentración de NPs provocando la destrucción de la bacteria (Bao et al., 2015; Camacho et al., 2013).

La tendencia de los métodos de síntesis, actualmente se enfoca en el uso de compuestos que no causan daño al medio ambiente (Kaviya et al., 2011). Es por esto que en este trabajo se plantea la síntesis de micropartículas de magnetita ($MPsFe_3O_4$) que en una segunda etapa serán recubiertas con plata ($MPsFe_3O_4$@Ag), usando un extracto de la cáscara del limón agrío, como agente reductor. Las cuáles serán usadas como agentes inhibidores del crecimiento de microorganismos patógenos presentes en agua cruda. Al tener un centro paramagnético permitirá su fácil recuperación mediante la aproximación de un campo magnético (imán), para así evitar los posibles riesgos y daños a la salud que pudieran derivar de su aplicación.

Metodología

Obtención del extracto de cáscaras de limón y su caracterización

A un limón agrio, previamente lavado, se le retiró la cáscara en trozos pequeños, se pesaron 4 g. En un vaso de precipitados de 250 mL se añadieron 40 mL de agua Milli-Q, fueron calentados en una parrilla. Una vez que el agua entró en ebullición, se agregaron los 4 g de cáscara, con ebullición constante durante dos minutos (Lima, 2018). Transcurridos los dos minutos, se dejó enfriar a temperatura ambiente, el extracto obtenido fue filtrado con papel filtro Whatman No. 1; posteriormente se almacenó en un recipiente cerrado a 4°C.

Se determinó su absorbancia en un espectrofotómetro (EPOCH2 de Biotek), colocando 300 µL, por triplicado, en una placa de 96 pocillos haciendo un barrido de 200 nm a 900 nm de longitud de onda.

Síntesis de $MPsFe_3O_4$

Las $MPsFe_3O_4$ se sintetizaron siguiendo la técnica de coprecipitación propuesta por Santos et al. (2011), realizando algunas modificaciones (Gómez, 2016).

En 50 mL de agua Milli-Q se agregaron 200 mg de $FeCl_2{\cdot}4H_2O$. Por otra parte, se pesaron 135 mg de $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ y se agregaron a otros 50 mL de agua Milli-Q. El matraz balón fue colocado en un sonicador a una temperatura de 60°C, posteriormente en él se mezclaron las 2 soluciones.

Con la ayuda de una bureta se agregaron 42 mL de NaOH 1M, gota a gota, durante este proceso se va obteniendo un precipitado negro, el sobrenadante se mantiene transparente. Posteriormente se mantuvo en sonicación constante durante 30 minutos más a 60°C.

Verificación de la propiedad paramagnética y su limpieza

Para verificar que las $MPsFe_3O_4$, fueran paramagnéticas, se acercó un imán de neodimio al precipitado obtenido. Una vez comprobado, éstas fueron separadas del sobrenadante con ayuda de un separador magnético y colocadas en tubos Eppendorf (Epp) para posteriormente ser lavadas con una solución de agua-etanol al 50% (v/v), tres veces.

Finalmente, las $MPsFe_3O_4$ fueron secadas un horno de secado a 70°C durante 1 hora, obteniendo un polvo negro. Las cuales fueron almacenadas en un Epp.

Caracterización de $MPsFe_3O_4$

Para la caracterización fue necesario resuspender las $MPsFe_3O_4$, a una concentración de 1 mg/mL en Milli-Q. Posteriormente fueron colocadas en sonicación constante durante 20 minutos.

Espectrofotometría de ultravioleta visible

Se colocaron 300 µL de $MPsFe_3O_4$ a 1 mg/mL, por triplicado, en una placa de 96 pocillos, ésta se colocó en un espectrofotómetro EPOCH2, con un rango de longitud de onda de 200 – 900 nm, para determinar el máximo de absorbancia, el cual está en relación directa con la concentración, cada determinación fue realizada por triplicado.

Tamaño Z

Todas las medidas se realizaron por triplicado en el equipo ZetaSizer de Malvern, donde fueron colocados 800 µL de $MPsFe_3O_4$ a 1 mg/mL, en una celda de 1 cm^2 para determinar el tamaño hidrodinámico de las micropartículas.

Síntesis de $MPsFe_3O_4$@Ag

Se agregaron 40 mL de agua Milli-Q a un matraz balón de 50 mL, posteriormente se colocó en una parrilla de calentamiento a 90°C. Por otra parte, se prepararon 2 mL de $MPsFe_3O_4$ [2 mg/mL] y fueron colocados en sonicación constante durante 20 minutos.

Una vez que el agua del matraz balón alcanzó la temperatura de 90°C, se agregaron 20.7 mg de $AgNO_3$ y la solución de $MPsFe_3O_4$, después se agregaron 9 mL del extracto de limón. La solución se mantuvo a temperatura constante en una parrilla durante 60 minutos. Después, el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente, la suspensión de partículas fue puesta en un recipiente cerrado y almacenadas a 4°C. Finalmente se acercó un imán al matraz para comprobar el efecto paramagnético.

Caracterización de $MPsFe_3O_4$@Ag

Espectrofotometría de ultravioleta visible

Se colocaron 300 µL, por triplicado, en una celda de 96 pocillos. Se realizó un barrido en un rango de longitud de onda de 200 – 900 nm, para determinar el máximo de absorbancia, el cual está en relación directa con la concentración.

Tamaño Z

Mediante la dispersión de luz dinámica, se determinó el diámetro hidrodinámico promedio de las $MPsFe_3O_4$@Ag sintetizadas, para lo cual fue necesario colocar 800 µL en una celda de 1 cm^2, la muestra fue analizada en el equipo ZetaSizer por triplicado.

Preservación y verificación de la pureza de las bacterias

La verificación de la pureza se realizó mediante observación de frotis por duplicado de las cepas con tinción diferencial de Gram, los cuales fueron observados en un microscopio con un objetivo de 100X con el fin de encontrar bacilos Gram negativo (coloración roja o rosa) en el caso de *E. coli* y bacilos Gram positivo en el caso de *B. subtilis*. Una vez comprobada la pureza de las cepas, para su preservación cada una fue resembrada en dos tubos de agar nutritivo inclinado y dos tubos de caldo nutritivo, incubándose a 37°C durante 48 horas para su desarrollo. Transcurrido este tiempo fueron colocados en refrigeración a 4°C. Cada dos meses se llevó a cabo la resiembra de las bacterias para su preservación.

Determinación de la curva de crecimiento de las bacterias

Para cada bacteria se determinó la curva de crecimiento mediante UV-Vis, para lo cual en una placa de 6 pocillos se colocaron 7 mL de caldo nutritivo estéril en cada uno de ellos, 2 pocillos fueron inoculados con una asada de la bacteria de *E. coli*, otros 2 inoculados de igual manera con *B. subtilis* y los 2 restantes únicamente contenían el caldo nutritivo estéril utilizados como control. Posteriormente la placa se puso en incubación en el equipo EPOCH2 durante 48 horas a 37°C determinando su absorbancia cada hora a 625 nm.

Determinación de la escala de turbidez de McFarland

Para obtener dicha escala se prepararon dos soluciones: la primera de $BaCl_2$ al 1.175% y la segunda de H_2SO_4 al 1%, cada uno aforados con agua Milli-Q a 100 mL. Posteriormente, se prepararon los estándares mostrados en la tabla 1, donde se indica la concentración de UFC/mL correspondiente a cada tubo.

Tabla 1. Concentración de UFC/mL correspondiente a cada tubo, (Perilla et al., 2003).

Tubo	$BaCl_2$ / mL	H_2SO_4 / mL	UFC/mL ($x10^8$)
0.5	0.05	9.95	1.5
1	0.1	9.9	3
2	0.2	9.8	6
3	0.3	9.7	9
4	0.4	9.6	12
5	0.5	9.5	15
6	0.6	9.4	18
7	0.7	9.3	21
8	0.8	9.2	24
9	0.9	9.1	27
10	1	9	30

Inmediatamente después de preparar la serie de tubos, se determinó la absorbancia a una longitud de onda de 625 nm en el espectrofotómetro EPOCH2, colocando por triplicado 300 µL de cada tubo en una placa de 96 pocillos.

Pruebas de actividad antimicrobiana en agua cruda en presencia de $MPsFe_3O_4$@Ag

Se tomaron 100 mL de una muestra de agua cruda, obtenida de un charco formado por la lluvia, para evaluar la eficiencia del sistema desarrollado en presencia de interferentes naturales (microorganismos, algas u otros contaminantes presentes en la muestra). Ésta se colectó en un recipiente estéril y fue almacenada a 4°C.

Caracterización del agua cruda

La muestra fue caracterizada mediante observación al fresco, para determinar la presencia de protozoarios, y mediante preparación de frotis por duplicado y tinción de Gram para determinar la presencia de microorganismos.

Evaluación de la actividad antimicrobiana en agua cruda

Se preparó una placa de 6 pocillos utilizando la distribución presentada en la tabla 2, se llevó a incubación durante 24 horas con agitación constante a una temperatura de 37°C en el EPOCH2, esto se realizó para cada una de las bacterias por separado en presencia de las $MPsFe_3O_4$@Ag concentradas.

Tabla 2. Distribución para la placa de 6 pocillos en la prueba de inhibición en agua cruda.

	1	2	3
A	300 µL bacteria, 300 µL $MPsFe_3O_4$@Ag 7 mL de agua cruda	300 µL bacteria, 300 µL $MPsFe_3O_4$@Ag 7 mL de agua cruda	300 µL bacteria, 300 µL $MPsFe_3O_4$@Ag. 7 mL de agua cruda
B	300 µL bacteria 7 mL de agua cruda	300 µL de $MPsFe_3O_4$@Ag 7 mL de agua cruda	7 mL de agua cruda

Resultados y discusión

Obtención del extracto de cáscaras de limón y su caracterización

Las cáscaras fueron agregadas al vaso con agua cuanto ésta se encontraba en ebullición y se dejaron así durante 2 minutos, como se ve en la figura 1a. Posteriormente, el vaso de precipitados se retiró de la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue filtrado utilizando papel filtro Whatman N°1 como se observa en la figura 1b.

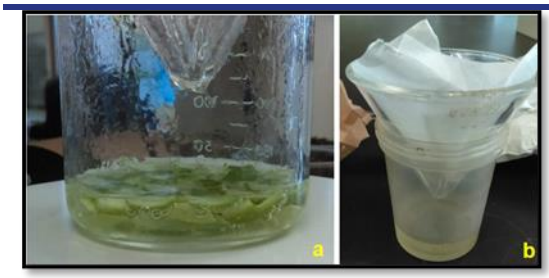


Figura 1. a) Cáscaras de limón en agua en ebullición, **b)** filtración del extracto de limón en un recipiente estéril.

Síntesis de partículas de magnetita

Verificación de la propiedad paramagnética

Una vez finalizado el proceso de síntesis de las $MPsFe_3O_4$, se comprobó que fueran paramagnéticas, acercando un imán al precipitado sintetizado, donde las partículas fueron atraídas por el imán. En la figura 2, se observa el fondo del matraz balón con las $MPsFe_3O_4$, del lado izquierdo se observa que, al acercar un imán a la pared del matraz, las $MPsFe_3O_4$ son atraídas a él, con lo cual se comprueba su efecto paramagnético.



Figura 2. Precipitado reaccionando al campo magnético del imán.

Una vez comprobado que las partículas fueran paramagnéticas se procedió a lavarlas, poniendo el precipitado negro en tubos Epp, los cuales fueron colocados en un separador magnético (Figura 3), posteriormente una vez que las partículas fueron atraídas por el separador, se retiró el sobrenadante con ayuda de una pipeta beral.



Figura 3. $MPsFe_3O_4$ contenidas en tubos Epp en un separador magnético

Después de ser lavadas y secadas en el horno de calor seco, todas las partículas en polvo fueron concentradas en un solo Epp donde nuevamente se comprobó que aún fueran paramagnéticas.

Caracterización de $MPsFe_3O_4$

Espectrofotometría de ultravioleta visible

Se preparó 1 mL a 0.125 mg/mL, el cual fue sonicado durante 20 minutos para romper los aglomerados formados en el proceso de secado, finalmente se determinó la absorbancia (Figura 4).

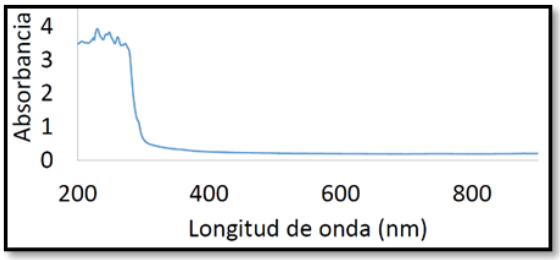


Figura 4. Espectro de absorbancia de la solución de $MPsFe_3O_4$.

Se puede observar que no hay picos significativos, este espectro de absorbancia sirve como referencia para determinar la presencia del recubrimiento de plata en las $MPsFe_3O_4$@Ag.

Tamaño Z

Se obtuvo un diámetro hidrodinámico promedio de 110.423±2.592 nm de una solución de $MPsFe_3O_4$, a una concentración de 0.25 mg/mL.

Caracterización de las $MPsFe_3O_4$@Ag

Espectrofotometría de ultravioleta visible

Se tomaron, por triplicado, 300 µL de la dilución de $MPsFe_3O_4$@Ag, se colocaron en una placa de 96 pocillos y con ayuda del equipo EPOCH2 se midió su absorbancia en un rango de 200 - 900 nm de longitud de onda arrojando la curva mostrada en la figura 5.

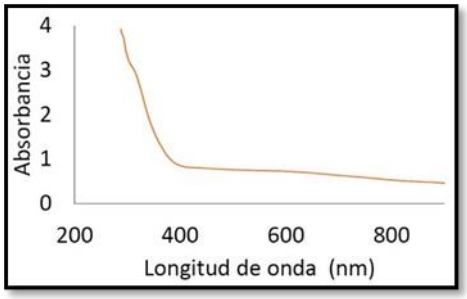


Figura 5. Espectro de absorbancia de $MPsFe_3O_4$@Ag.

Se observa un ligero pico a 620 nm, lo cual es indicativo de que las $MPsFe_3O_4$ han sido recubiertas de plata.

Tamaño Z

Se obtuvo un incremento en el diámetro hidrodinámico, lo cual es indicativo de la formación de la corteza de plata. El diámetro obtenido fue de 525.8±25.36 nm.

Determinación de la curva de crecimiento de las bacterias

Se realizó una determinación cada hora durante 50 horas, a una temperatura de incubación de 37°C. La figura 6A muestra la curva de crecimiento de *B. subtilis*; se observa que el crecimiento exponencial comienza a las 5 horas de incubación, en la figura 6B se observa la curva de *E.* coli; donde también el crecimiento exponencial comienza a las 5 horas. En ambos casos el incremento de la absorbancia es indicativo del buen desarrollo de ambas bacterias.

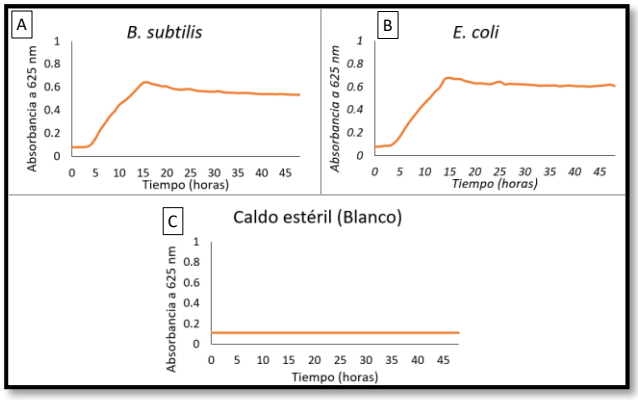


Figura 6. Curvas de crecimiento de **(A)** *B. subtilis* y **(B)** *E. coli*, como control caldo estéril **(C)**.

En la figura 6C se observa el espectro obtenido para el caldo estéril (control), donde al no observarse ningún pico, se comprueba su esterilidad.

Determinación de la escala de turbidez de McFarland
Una vez preparados los tubos de la escala, se midió su absorbancia y con esos valores se construyó la gráfica mostrada en la figura 7.

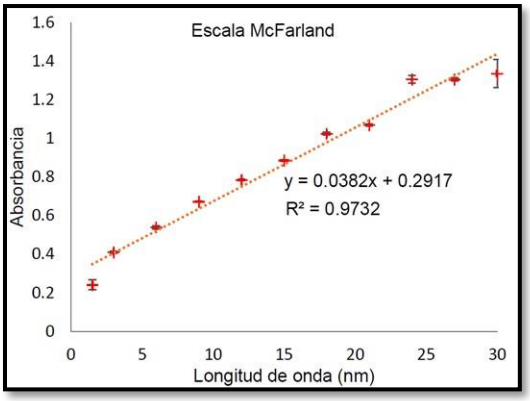


Figura 7. Curva de calibración obtenida de la Escala de McFarland.

Pruebas de actividad antimicrobiana en agua cruda en presencia de $MPsFe_3O_4$@Ag

Para determinar la eficiencia de $MPsFe_3O_4$@Ag en presencia de interferentes naturales, se tomaron 100 mL de una muestra de agua de lluvia encharcada, ésta se colectó en un recipiente estéril. Como se observa en la figura 8, hay partículas sólidas precipitadas en la muestra.



Figura 8. Muestra de agua cruda.

Posteriormente se evaluó la actividad antibacteriana de $MPsFe_3O_4$@Ag, frente a *E. coli* y *B. subtilis*.

Caracterización del agua cruda
En la figura 9A se muestra una fotografía de lo observado al microscopio de una preparación de gota al freso. Se reporta la presencia de materia orgánica y de esporas.

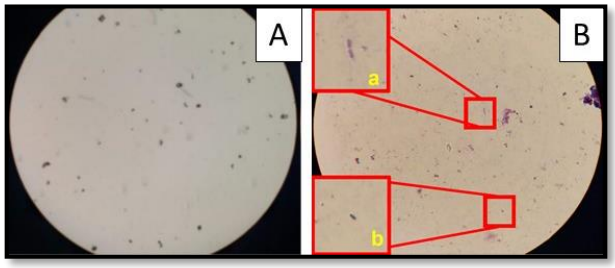


Figura 9. Observaciones al microscopio de; **(A)** Materia orgánica en la muestra de agua, **(B)** Microorganismos presentes en la muestra de agua.

En la figura 9B se muestra una fotografía de lo observado al microscopio frotis con tinción de Gram, se determina la presencia de bacterias con una morfología correspondiente a bacilos tanto Gram negativos (inserto a) como Gram positivos (inserto b), ambos nativos de la muestra de agua. Lo cual demuestra ser apta para el desarrollo bacteriano.

Evaluación de la actividad antimicrobiana en agua cruda

Esta prueba se realizó por triplicado, para cada bacteria se preparó una placa de 6 pocillos utilizando la distribución presentada en la tabla 2, la cual fue puesta en incubación en el equipo EPOCH2 durante 24 horas,

midiendo la absorbancia cada hora a una longitud de onda de 625 nm. En la tabla 3 se muestran las absorbancias correspondientes al inicio y final de la prueba, donde se observa que en un periodo de 24 horas hubo una inhibición del 57.1% para el desarrollo de *E. coli* en presencia de $MPsFe_3O_4$@Ag.

Tabla 3. Resultados de la prueba de inhibición transcurridas las 24 horas de incubación.

	Abs./ 0 h	Abs./24 h	Inhibición
Agua+*E. coli*	0.281±0.004	0.697±0.027	57.10%
Agua+*E. coli* +$MPsFe_3O_4$	0.327±0.548	0.398±0.032	

En la tabla 4 se puede observar que las $MPsFe_3O_4$@Ag lograron inhibir el desarrollo de *B. subtilis* en un 50.5% en un periodo de 24 horas.

Tabla 4. Resultados de la prueba de inhibición transcurridas las 24 horas de incubación.

	Abs./ 0 h	Abs./24 h	Inhibición
Agua+ *B. subtilis*	0.135±0.542	0.453±0.001	50.55%
Agua+ *B. subtilis*+ $MPsFe_3O_4$	0.186±0.159	0.229±0.004	

Con estos resultados se demuestra la eficiencia de las $MPsFe_3O_4$@Ag como agentes inhibidores del desarrollo bacteriano de *E. coli* y *B. subtilis*. Además, al tener un centro paramagnético su recuperación fue muy sencilla, ya que al acercar un imán a la pared de la celda las $MPsFe_3O_4$@Ag fueron atraídas a él, lo cual facilitó su recolección, ver figura 10.

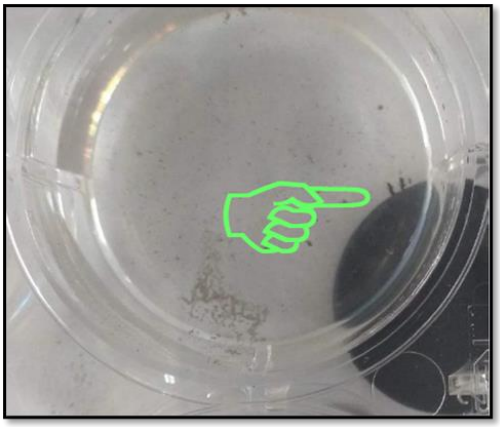


Figura 10. Se observa como las $MPsFe_3O_4$@Ag son atraídas por el campo magnético del imán.

Por lo cual éstas $MPsFe_3O_4$@Ag pueden ser usadas con agentes antibacterianos de manera controlada sin representar un riesgo para la salud debido a su fácil recuperación.

Conclusiones

Se demostró que, mediante una técnica optimizada se pueden sintetizar $MPsFe_3O_4$, con un diámetro hidrodinámico de 110.423±2.592 nm. Posteriormente fueron recubiertas satisfactoriamente con plata mediante una síntesis de química verde utilizando un extracto de cáscara de limón como agente reductor, lo cual fue confirmado por el incremento en el diámetro hidrodinámico de las $MPsFe_3O_4$@Ag que fue de 525.8±25.36 nm.

Además, se expuso que pueden ser usadas como agentes antibacterianos, ya que fueron aplicadas como inhibidores del desarrollo de bacterias Gram positiva y Gram negativa en una muestra de agua cruda. Mediante su caracterización se reportó la presencia de bacterias nativa en la muestra de agua, así como materia orgánica, los cuales son considerados interferentes naturales. Al haber microrganismos, se determinó que la muestra de agua contenía los nutrientes necesarios para poner inocular y obtener un buen desarrollo de las bacterias de interés en este trabajo, las cuales fueron inoculadas e incubadas en presencia de $MPsFe_3O_4$@Ag. Transcurridas las 24 horas de incubación, se obtuvo una inhibición del 57.10% y del 50.55% para *E. coli* y *B. subtilis*, respectivamente, donde la mayor eficiencia se presentó frente a *E. coli*, la cual es una bacteria Gram negativa.

El uso de micropartículas con centro magnético, como es este caso, incrementa su potencial de aplicación, debido a su fácil recuperación. Ya que basta con acercar un imán para atraer a dichas micropartículas. Por lo que estas pueden ser reutilizadas en un segundo proceso, además de tener una gran eficiencia, la cual puede ser incrementada al aumentar la concentración de las mismas. Su fácil recuperación las hace más aptas para ser usadas en agua, sin representar riesgos a la salud.

Referencias

Allocati N., Masulli M., Alexeyev M.F., Di Ilio C. (2013). *Escherichia coli* in Europe: an overview. *International journal of environmental research and public health*, 10(12), 6235–6254.

Bao H., Yu X., Xu C., Li X., Li Z., Wei D., Liu Y. (2015). New toxicity mechanism of silver nanoparticles: promoting apoptosis and inhibiting proliferation. *PLoS One,* 10(3), e0122535.

Camacho P., J.D., Deschamps M., L.A., Herrera B., A.D. (2013). Síntesis de NPs de plata y modificación con pulpa de papel para aplicación antimicrobial. Tesis de Doctorado, Universidad de Cartagena.

CONAGUA. (2016). Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Desinfección para sistemas de agua potable y saneamiento. 35-108. México: secretaría de medio ambiente y recursos naturales.

DeVries G., Brunnbauer M., Hu Y., Jackson A.M., Long B., Neltner B.T., Uzun O., Wunsch B.H., Stellacci F. (2008), Divalent metal nanoparticles.. *Science* 315, 358 (2007);

Gómez C.A.V.S. (2016). Diseño y fabricación de un biosensor electroquímico nanoestructurado para detectar *Escherichia coli* O157:H7 en agua. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México.

Kaviya S., Santhanalakshmi J., Viswanathan B., Muthumary J., Srinivasan K. (2011). Biosynthesis of silver nanoparticles using citrus sinensis peel extract and its antibacterial activity. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy,* 79(3), 594-598.

Leyva G.G. (2013). NPs de plata: tecnología para su obtención, caracterización y actividad biológica. Investigación en discapacidad, 2(1), 18-22.

Lima M.L.I. (2018). Síntesis verde de NPs de plata para el estudio de su actividad antibacteriana contra bacterias Gram positiva y Gram negativa. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México.

Méndez M.B., Orsaria L.M., Philippe V., Pedrido M.E., Grau, R.R. (2004). Novel roles of the master transcription factors spo0A and σB for survival and sporulation of *Bacillus subtilis* at low growth temperature. *Journal of bacteriology,* 186(4), 989–1000.

Perilla M.J., Bopp C., Elliott J., Facklam R., Popovic T., Wells J. (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*. Ginebra: World Health Organization.

Robert P.M. (2014). Microorganismos indicadores de la calidad del agua potable en Cuba. *Revista CENIC. Ciencias biológicas*, 45 (1), 25-36.

Santos A.F., Macedo L.J., Chaves M.H., Espinoza-Castañeda M., Merkoçi A., Lima, F.D. C.A., Cantanhêde W. (2011). Hybrid self-assembled materials constituted by ferromagnetic nanoparticles and tannic acid: a theoretical and experimental investigation. *Journal of the brazilian chemical society*, 27(4), 727-734.

Veiga-Álvarez A., Sánchez-de-Alcázar D., Martínez-Negro M., Barbu A., González-Díaz J.B., Maquea-Blasco J. (2015). Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de NPs en entornos laborales. *Medicina y seguridad del trabajo*, 61(239), 143-161.

Villarraga F.G. (2016). NPs metálicas y sus aplicaciones. *Revista digital innovación y ciencia.* 13:34:24

Zanella R. (2014). Metodologías para la síntesis de NPs: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología,* 5(1).

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Crecimiento de *Saccharomyces boulardii* con agavinas acetiladas como fuente de carbono

Londoño-Moreno Alejandro[1*], Buitrago-Arias Carolina[2], Ávila-Reyes Sandra V.[2], Jiménez-Aparicio Antonio R.[2], Arenas-Ocampo Martha L.[2], Camacho-Díaz Brenda H.[2]

[1]Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, Facultad de Ciencias de la Salud, Pregrado en Biotecnología. Carrera 78#65 – 46, Medellín, Antioquia. C.P. 050034, Colombia.
[2]Instituto Politécnico Nacional - CeProBi. Carretera Yautepec-Jojutla, Col. San Isidro, Yautepec, Morelos. C.P. 62731. México.

*Correspondencia: alejo96m@gmail.com

Recibido:
16/marzo/2020

Aceptado:
25/octubre/2020

Palabras clave:
Agavinas, fermentabilidad, probióticos

Keywords:
Agavins, fermentability, probiotics

RESUMEN

Las agavinas son polímeros de fructosa provenientes del agave. Poseen enlaces β (2-1) y β (2-6), característica que no permite su hidrolisis por enzimas digestivas y las clasifica como oligosacáridos no digeribles. Estas moléculas han tomado relevancia debido a sus diferentes aplicaciones como encapsulantes de componentes bioactivos para liberarlos en sitios específicos y su capacidad prebiótica. Las bacterias del intestino grueso y cepas probióticas como *Saccharomyces boulardii* pueden fermentar las agavinas, generando cambios positivos en la microbiota. En esta investigación se evaluó la fermentabilidad de agavinas nativas, comerciales y acetiladas por la levadura probiótica *S. boulardii*, con el fin de compararlos como fuentes de carbono. Como resultado se obtuvo que el desarrollo celular en el medio con agavinas acetiladas fue mayor ($9{,}0\times10^{6}$ UFC/mL) respecto a las comerciales ($5{,}7\times10^{6}$ UFC/mL) y nativas ($7{,}5\times10^{5}$ UFC/mL), sin embargo, su crecimiento no fue mayor al medio con glucosa ($3{,}5\times10^{7}$ UFC/mL).

ABSTRACT

Agavins are polymers of fructose from agave that have β (2-1) and β (2-6) bonds, a characteristic that makes them resistant to hydrolysis by digestive enzymes and are classified non-digestible oligosaccharides. Currently, agavins have become relevant due to their different applications as an encapsulant of bioactive compounds to release them at specific sites and for their prebiotic characteristics. Bacteria from the large intestine and probiotic strains such as *Saccharomyces boulardii* can ferment agavins, generating positive changes in the microbiota. In this research, the fermentability of native, commercial and acetylated agavins by the probiotic yeast *S. boulardii* was evaluated, in order to compare them as carbon sources. As a result, it was obtained that the cell growth in the medium with acetylated agavins was higher ($9{,}0\times10^{6}$ CFU/mL) compared to commercial ones ($5{,}7\times10^{6}$ CFU/mL) and native agavins ($7{,}5\times10^{5}$ CFU/mL), however, its growth was not greater than the medium with glucosa ($3{,}5\times10^{7}$ CFU/mL).

Introducción

Las agavinas son polímeros de fructosa presentes en plantas de agave, su conformación química y grado de polimerización (GP) dependen del tiempo de vida de la planta; aumentando su complejidad mientras aumenta la edad de esta. (Huazano *et al*., 2017) Para ejemplares con edades entre los dos y cuatro años el contenido de agavinas es alto y el GP es bajo, además, presentan estructuras químicas más simples, en comparación con plantas con edades comprendidas entre cinco y siete años, que poseen gran cantidad de agavinas con alto GP y estructuras químicas altamente ramificadas. (Huazano y López, 2015).

Estos polímeros poseen enlaces β (2-1) y β (2-6), característica que los hace resistentes a hidrolisis por parte de enzimas digestivas durante su paso por el estómago y el intestino delgado, por lo cual se clasifican como oligosacáridos no digeribles (Alvarado, 2020). Lo anterior, permite su llegada hasta al ciego y el colon, donde la microbiota presente en estos sitios puede fermentarlas.

En los últimos años, las agavinas han tomado relevancia debido a sus diversas aplicaciones como encapsulantes de componentes bioactivos, para liberarlos en sitios específicos (Miramontes *et al*., 2019; Buitrago, 2017) y su capacidad prebiótica, representando beneficios para la salud del huésped al inducir cambios en la composición y actividad de la microbiota presente en el intestino (Alvarado *et al*., 2020), además de ser empleadas como fuente de carbono para cepas probióticas. Según la FAO/OMS, los probióticos son microorganismos que al ser administrados en cantidades adecuadas, confieren un beneficio a la salud del huésped mediante su crecimiento y/o actividad en el cuerpo humano, algunos ejemplos de estos microorganismos son los géneros de bacterias *Lactobacillus* y *Bifidobacterium* (FA0, 2011), al igual que *Saccharomyces boulardii,* única levadura probiótica aprobada por la FDA (Ávila *et al*., 2016) y reconocida por poseer una resistencia intrínseca a los antibióticos, no presentar patogenicidad, ser resistente a la acidez gástrica, a altas temperaturas y a la proteinólisis (Zamora, 2011; Rojas, 2018). Estas características le permitente permanecer en cantidades constantes de manera viable dentro del tracto gastrointestinal, además de presentar actividad inhibitoria al crecimiento de microorganismos patógenos y fermentar las agavinas, promoviendo la producción de ácidos grasos de cadena corta y representando beneficios para la salud gastrointestinal. (Buts, 2005; Bravo *et al*., 2008; Zamora, 2011; Ávila *et al*., 2016; Rojas, 2018).

Si bien, las agavinas han sido empleadas en diferentes aplicaciones, como se mencionó anteriormente, su naturaleza hidrófila limita sus usos, por tal motivo se han reportado ensayos para realizar modificaciones químicas con grupos hidrófobos y de esta manera generan polisacáridos repelentes al agua, con afinidad hacia componentes menos polares. (Miramontes *et al*., 2020; Buitrago, 2017). Sin embargo, es necesario explorar como afectan estas modificaciones químicas su fermentabilidad por parte de microorganismos probióticos. En este trabajo se evaluó la capacidad de *Saccharomyces boulardii* para fermentar agavinas modificadas por acetilación.

Metodología

Este proyecto se realizó en el Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CeProBi), del Instituto Politécnico Nacional (IPN), ubicado en la ciudad de Yautepec, Morelos, México. Apoyado por el laboratorio de Microscopía e Imagenología, la planta piloto de extracción de polisacáridos de agave (patente en trámite MX/a/2015/016512) y demás instalaciones del centro de investigación.

Materia prima

Las agavinas de la especie *Agave angustifolia* Haw fueron extraídas mediante un sistema modular piloto diseñado por investigadores del CeProBi, (patente en trámite MX/a/2015/016512). Una vez obtenidos los extractos líquidos se realizó la deshidratación mediante secado por aspersión, con secador de disco rotatorio a temperaturas de ingreso a 200°C y temperatura de salida a 70°C. Las agavinas fueron acetildas empleando la metodología de varios autores (Wu & Lee, 2000; Robert, *et al*., 2012; Walz, *et al.,* 2018; Miramontes, *et al.,* 2020).

Activación de cepa probiótica *(Saccharomyces boulardii)*

Para la recuperación de la cepa probiótica y la obtención del inoculo inicial se vertió el contenido de una cápsula comercial de *Saccharomyces boulardii* en 50 mL de caldo YPD estéril (NaCl 0,5 g/L, glucosa 10 g/L, peptona de caseína 5 g/L, extracto de levadura 5 g/L), en caso de requerir medio sólido se empleó agar-agar (15 g/L), pH ± 6,7. La temperatura de incubación a 37ºC y la agitación a 75 rpm se mantuvieron constantes durante todo el proceso, por un periodo de 12 horas.

Posteriormente se tomaron dos muestras; la primera, de 5 mL, para inocular en 100 mL de caldo YPD estéril e incubar en las condiciones anteriormente descritas, por 12 horas. La segunda muestra, de 100 µL, fue diluida en 900 µL de PBS estéril (NaCl 8 g/L, KCl 0,2 g/L, Na_2HPO_4 1,44 g/L, KH_2PO_4 0,24 g/L), hasta llegar a la dilución 10^{-6} para sembrar cada una en agar YPD empleado la técnica de microgota (Miles *et al.,* 1938); esta técnica consiste en sembrar en una misma caja de Petri, dividida en 6

secciones iguales, 10 µL de cada dilución haciendo pequeñas gotas con ayuda de una micro-pipeta sobre el medio de cultivo. Esto permite verificar la reactivación de la levadura y adicionalmente descartar la presencia de microrganismos contaminantes. Adicionalmente se realizó la observación de una muestra en fresco en un microscopio óptico (Figura 1.B.).

Pasadas las 12 horas, se tomaron de nuevo 5 mL de muestra de levadura para inocular en 100 mL de caldo YPD estéril y fermentar por otro periodo de 12 horas. Pasado este tiempo se realizó la siembra en agar YPD, de la misma manera que se describió anteriormente. Esta fermentación fue empleada finalmente como cultivo inicial para el proceso experimental.

Como paso final se tomaron 12 muestras de 1000 µL de la levadura reactivada en tubos eppendorf estériles, se sometieron a centrifuga y el sobrenadante fue descartado. Se adicionó 500 µL de medio YPD estéril y 500 µL de glicerina estéril para conservar el microrganismo en congelación.

Preparación de medios de cultivo

Los caldos YPD fueron preparados bajo las mismas condiciones y variando las fuentes de carbono; glucosa (CG), agavinas nativas (AN), comerciales (AC) y modificadas químicamente por acetilación (AM1 y AM2) para indagar el comportamiento de *Saccharomyces boulardii.* Cabe destacar que los medios de cultivo con agavinas modificadas presentan un menor volumen de preparación debido a la disponibilidad de materia prima en este proceso exploratorio de fermentabilidad.

Las agavinas modificadas fueron lavadas con 10 mL de agua desionizada y centrifugadas a 11700 rpm, por 10 minutos a 10 ºC. El lavado se realizó hasta que el olor a ácido acético, que provenía de la modificación química, desapareció. Posteriormente fueron congelados 24 horas para ser liofilizados y diluidas en el medio de cultivo para proceder a la esterilización en autoclave.

Inoculación y fermentación

Para los medios sin (SG) y con glucosa (CG), agavinas nativas (AN) y comerciales (AC) el inóculo de la levadura fue al 2%, para el caso de las agavinas modificadas (AM1 y AM2), el inóculo se realizó al 5%. Las condiciones de incubación se dieron a 37 ºC, por 24 horas a una agitación de 75 rpm. Fueron extraídas muestras a las 0, 6, 12 y 24 horas para determinar el crecimiento del microorganismo a través del conteo en placa y así registrar la cantidad de Unidades Formadoras de Colonia por mililitro (UFC/mL) presentes a la hora del muestreo.

Crecimiento celular

Para determinar el crecimiento celular se emplearon placas de agar YPD, sembrando por microgota (Miles *et al.,* 1938) diluciones seriadas de 10^{-1} hasta 10^{-6}, realizadas en tubos eppendorfs con PBS estéril para los 3 tiempos evaluados.

Se realizaron siembras directas desde el caldo de cultivo a placas de medio YPD para los fructanos de agave modificados, con la intención de verificar la presencia de la levadura en la muestra encubada a lo largo del tiempo. Las placas se mantuvieron a 37ºC, el conteo de las placas se realizó 24 horas posteriores a la siembra.

Análisis estadístico

El análisis se realizó empleando el paquete estadístico IBM SPSS Statistics 26.0, comparando las medias del crecimiento entre los 4 tiempos muestreados y buscando diferencias significativas entre los tratamientos evaluados con relación al crecimiento celular.

Resultados y discusión

Activación de la cepa probiótica *(Saccharomyces boulardii)*

El crecimiento de la cepa de levadura comercial (Floratil® Merk, S.A. de C.V., México) se desarrolló por un periodo de 36 horas en total.

La concentración de microorganismos sembrado en las placas, empleando diluciones seriadas y la técnica de microgota fue calculado empleado la ecuación 1 Para determinar la concentración de colonias en las muestras sembradas por microgota.

$$\frac{\boldsymbol{UFC}}{\boldsymbol{mL}} = \frac{\#\ Colonias\ contadas * Factor\ de\ dilución\ (positivo)}{mL\ de\ muestra\ inoculados}$$

Ecuación 1

El conteo de las muestras sembradas en placa se dio 24 horas después de la inoculación con el cultivo madre y la concentración inicial del cultivo se encontró en $1{,}7x10^{7}$ UFC/mL, se encontraron células de aproximadamente 7 µm de tamaño, con su característica forma ovoide, como se muestra en la figura 1.

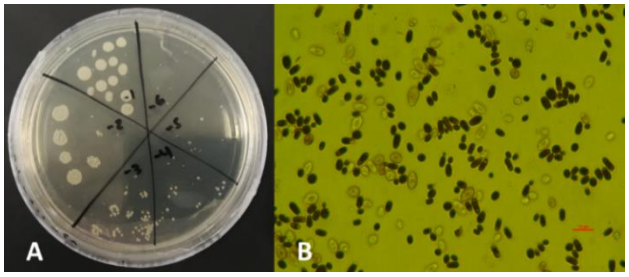


Figura 1. A. Crecimieno en placa del inóculo inicial, sembrado a través del método de microgota con 10 µL de muestra por cada dilución, desde 10^{-1} hasta 10^{-6}. **B**. Células de *Saccharomyces boulardii* de aproximadamente 7 µm, teñidas con cristal violeta y observadas bajo un aumento de 40x, con ayuda de un filtro azul bajo un microscopio Nikon Eclipse 80i.

Crecimiento celular

El crecimiento celular fue medido a las 6, 12 y 24 horas haciendo conteo de las colonias presentes en los medios de cultivo suplementado con las diferentes fuentes de carbono. Las medias del aumento de biomasa de *S. boulardii* a través del tiempo se reportan en la tabla 1, estas presentaron diferencias significativas ($p<0,05$) a partir de las 24 horas**.** Por lo anterior, el crecimiento a las 24 horas fue tomado en cuenta para comparar el desarrollo celular de la levadura al estar en presencia de las diferentes fuentes de carbono disponibles en el medio de cultivo.

Tabla 1. Media del crecimiento celular a las 0, 6, 12 y 24 horas de la fermentación con las fuentes de carbono evaluadas.

	Horas			
	0 Horas Media	**6 Horas** Media	**12 Horas** Media	**24 Horas** Media
Crecimiento (UFC/mL)	$3,7x10^{6}{}_{a}$	$1,6\ x10^{6}{}_{a}$	$4,3\ x10^{6}{}_{a}$	$1,1\ x10^{7}{}_{b}$

Nota: los valores de la misma fila y subtabla que no comparten el mismo subíndice son significativamente diferentes en p< ,05 en la prueba bilateral de igualdad para medias de columna. Las casillas sin subíndice no se incluyen en la prueba. Las pruebas asumen varianzas iguales.

La relación entre el crecimiento celular a las 24 horas y la fermentación de las diferentes fuentes de carbono se reportan en la tabla 2, donde se compara estadísticamente el aumento de biomasa entre los sustratos disponibles. En ausencia de glucosa (SG) y cuando la fuente de carbono presente en el medio de cultivo eran agavinas nativas (AN) *S. boulardii* no presenta diferencias significativas ($p>0,05$) en el crecimiento, lo que indica que el microorganismo presenta dificultades para degradar de este polisacárido. Por otro lado, al relacionar las agavinas nativas (AN) y las comerciales (AC) se hayan diferencias significativas ($p<0,05$) relacionadas con el crecimiento celular de *S. boulardii,* siendo mayor el crecimiento a las 24 horas en el medio de cultivo con AC paralelado con las AN.

Al comparar la fermentación de las agavinas modificadas 1 (AM1) con las agavinas comerciales (AC) y el medio de sin glucosa (SG) tampoco se hayan diferencias significativas entre estos tratamientos ($p>0,05$). En el caso del medio suplementado con glucosa (CG) y el medio suplementado con agavinas modificadas 2 (AM2) presentan diferencias significativas entre ellos ($p<0,05$), respecto a los otros tratamientos. Lo anterior brinda acercamientos a la capacidad de la *S. boulardii* para fermentar las agavinas modificadas.

Tabla 2. Concentración celular en UFC/mL a las 24 horas de los sustratos evaluados como fuentes de carbono para el crecimiento de *S. boulardii*.

			Sustrato					
			SG Media	**CG** Media	**AN** Media	**AC** Media	**AM1** Media	**AM2** Media
Crecimiento (UFC/mL)	**Horas**	**24 Horas**	$2,4x10^{6}{}_{a,d}$	$3,5,\ x10^{7}{}_{b}$	$7,5\ x10^{5}{}_{a}$	$5,7\ x10^{6}{}_{c}$	$4,7\ x10^{6}{}_{c,d}$	$9,0\ x10^{6}{}_{e}$

Nota: los valores de la misma fila y subtabla que no comparten el mismo subíndice son significativamente diferentes en p< ,05 en la prueba bilateral de igualdad para medias de columna. Las casillas sin subíndice no se incluyen en la prueba. Las pruebas asumen varianzas iguales.

Como lo reporta Rojas, R (2018) las principales fuentes de carbono empledas por las levaduras son hidratos de carbono simples, como los monosacáridos o disacáridos. *S. boulardii* presentó una alta capacidad para fermentar glucosa, como se muestra en la figura 2, el crecimiento celular se dio hasta casi $3,4x10^{7}$ UFC/mL, debido a que su metabolismo celular se encuentra adaptado a este sustrato al ser reactivado metabólicamente en un medio de cultivo que contuviera este carbohidrato dentro de sus componente.

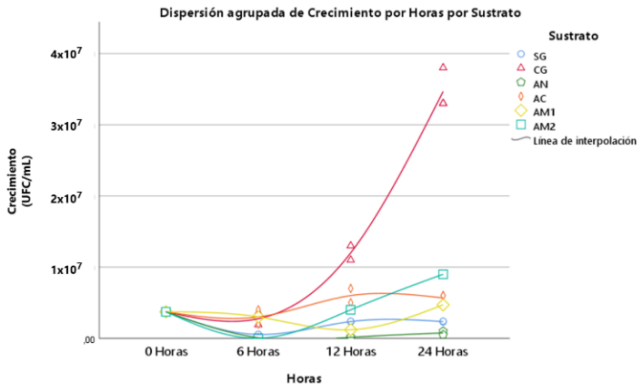


Figura 2. Crecimiento celular de *S. boulardii* en medios de cultivo suplementados con diferentes fuentes de carbono. Muestras tomadas a las 0, 6, 12 y 24 horas. El tiempo 0 es la media de todos los tratamientos.

Por otro lado, la tasa de crecimiento presentadas al someter el microorganismo a medio de cultivo con agavinas nativas (AN) fueron las más bajas, esto debido probablemente a la complejidad estructural presente en las agavinas nativas extraídas de la planta. Como lo menciona Velázquez *et al.,* (2014) caracteristicas como el grado de polimerización y la estrura del compuesto fermentado genera cambios en el comportamiento de los microorganismos probióticos evaluados. En este caso la estructura de las agavinas que se encuentran en el mercado y que son aptos para el consumo humano

pudieron jugar un papel importante en la fermentabilidad por parte de la levadura, siendo este medio de cultivo el tercero en ganancia de biomasa a las 24 horas, presentando un crecimiento de aproximadamente $5x10^6$ UFC/mL, comparado con los medios presentados en la figura 2, igualmente la capacidad de fermentación de polisacáridos esta relacionado con la maquinaria enzimática que tenga el microorganismo (Rojas R., 2018).

Conclusiones

Las características estructurales de estos compuestos posiblemente complejizan su fermentación por parte de este microorganismo. Las agavinas modificadas (AM2) presentaron un mayor nivel de crecimiento, igualmente las agavinas comerciales. Por otro lado, las agavinas nativas (AN) presentaron menor fermentación. Sin embargo, en todos los medios de cultivo con presencia de agavinas *S. boulardii* presentó crecimiento a las 24 horas, lo que indica la capacidad de la levadura para emplear este sustrato.

El comportamiento de esta levadura en la fermentación y la disposición del crecimiento celular en la gráfica mostrarían que el microorganismo requiere un mayor tiempo en el medio de cultivo para posiblemente acoplar su maquinaria enzimática para emplear estos polisacáridos como fuente de carbono.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Centro de desarrollo de productos bióticos-CeProBi del IPN por permitir la realización de este proceso experimental.

Referencias

Alvarado Jasso G.M. (2020). Estudio de la fermentabilidad colónica in vitro e in vivo en un modelo murino de obesidad de la mezcla de agavinas y harina de plátano verde. Tesis de Doctorado. Instituto Politécnico Nacional IPN, México.

Alvarado Jasso G.M., Camacho Díaz B. H., Ocampo Arenas, M.L., Jiménez Ferrer J.E., Mora Escobedo R., Osorio Díaz P. (2020). Prebiotic effects of a mixture of agavins and green banana flour in a mouse model of obesity. *Journal of Functional Foods, 64*(10), 1–7. Doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103685

Ávila Reyes S.V., Camacho Díaz, B.H., Acosta García, M.C., Jiménez Aparicio, A.R., Hernández Sánchez H. (2016). Effect of salt and sugar osmotic stress on the viability and morphology of Saccharomyces boulardii. International *Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology (IJEAB), 1*(3), 593–602.

Bravo M.V., Bunout D., Leiva L., De la Maza M.P., Barrera G., De la Maza J., Hirsch S. (2008). Efecto del probiótico Saccharomyces boulardii en la prevención de la diarrea asociada con antibióticos en adultos ambulatorios en tratamiento con amoxicilina. *Revista Médica de Chile, 136*(1), 981–988.

Buitrago Arias C. (2017). Estudio de un sistema acarreador constituido por fructanos y material lignocelulósico para el transporte de compuestos bioactivos. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional IPN, México.

Buts J.P. (2005). Ejemplo de un medicamento probiótico: Saccharomyces boulardii liofilizada. *Revista Gatroenterol, 25*(1), 176–187.

Huazano García A., López M.G. (2015). Agavins reverse the metabolic disorders in overweight mice through the increment of short chain fatty acids and hormones. *Food & Function, 6*(12), 3720–3727. https://doi.org/10.1039/c5fo00830a

Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO/OMS. (2011). Consulta de Expertos FAO/OMS sobre Evaluación de las Propiedades Saludables y Nutricionales de los Probióticos en los alimentos, incluida la Leche en Polvo con Bacterias Vivas del Ácido Láctico. Recuperado de http://www.fao.org/3/a-a0512s.pdf

Huazano García A., Shin H., López M.G. (2017). Modulation of Gut Microbiota of Overweight Mice by Agavins and Their Association with Body Weight Loss. Nutrients, 9 (821), 1–12. https://doi.org/10.3390/nu9090821

Mellado Mojica E., López M.G. (2012). Fructan Metabolism in A. tequilana Weber Blue Variety along Its Developmental Cycle in the Field. *Journal of agricultural and food chemistry, 60*(47), 11704–11713. https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/jf303332n

Miles A.A., Misra S.S., Irwin J.O. (1938). The estimation of the bactericidal power of the blood. *Epidemiology & Infection, 38*(6), 732-749.

Miramontes Corona C., Escalante A., Delgado E., Corona González R.I., Vázquez Torres H., Toriz G. (2020). Hydrophobic agave fructans for sustained drug delivery to the human colon. *Reactive and Functional Polymers, 146*(104396), 1–8. Doi.org/10.1016 /j.reactfunctpolym.2019.104396

Robert, P., García, P., Reyes, N., Chávez, J., & Santos, J. (2012). Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system. *Food Chemistry, 134*(1), 1–8. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.019

Rojas Ríos V.V. (2018). Encapsulación por gelación iónica de Saccharomyces boulardii con fructanos de Agave angustifolia Haw. Tesis de Maestría. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos. Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, Morelos, México.

Velázquez-Martínez J.R., González-Cervantes R.M., Hernández-Gallegos M.A., Campos-Mendiola R., Jiménez-Aparicio A.R., Arenas-Ocampo M.L. (2014). Prebiotic Potential of Agave angustifolia Haw Fructans with Different Degrees of Polymerization. *Molecules. 19,* 12660-12675. Doi:10.3390/molecules190812660

Walz M., Hirth T., Weber A. (2018). Investigation of chemically modi fi ed inulin as encapsulation material for pharmaceutical substances by spray-drying. *Colloids and Surfaces A, 536*(1), 47–52. Doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.072

Wu X.Y., Lee P.I. (2000). Preparation and Characterization of Inulin Ester Microspheres as Drug Carriers. *Journal of Applied Polymer Science, 77*(1), 833–840.

Zamora Vega R. (2011). Elaboración de un alimento funcional a base de Saccharomyces boulardii e inulina. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional IPN, México.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Isolation and adaptation of hydrocarbonoclastic bacteria from *Tenebrio molitor* gut

Bautista García José Alfredo[1]*, Vaca Mier Mabel[1], Rojas Valencia María Neftalí[2], Guzmán Guerrero Alexis[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, Ciudad de México. CP. 04510, México.

*Autor para correspondencia: jose_baga8@aol.com

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
14/octubre/2020

Palabras clave:
bacterias hidrocarbonoclastas,
diésel,
Tenebrio molitor

Keywords:
hidrocarbonoclastic bacteria,
diesel,
Tenebrio molitor

RESUMEN

En este trabajo, el objetivo fue aislar e inducir a la adaptación bacterias hidrocarbonoclastas, del intestino del *Tenebrio molitor*, para usar diésel como fuente de carbono. Para monitorear la resistencia de las larvas a los hidrocarburos, las larvas en grupos de diez fueron sometidas a cuatro concentraciones de diésel, donde la más alta fue de 20000 mg/kg, la prueba duró 30 días y el diésel no afectó el crecimiento de las larvas. La mayoría de las larvas (38) utilizadas en la prueba evolucionaron a pupas y luego a escarabajos produciendo la segunda generación de larvas, de las cuales algunas fueron diseccionadas, para aislar las bacterias hidrocarbonoclastas que podrían existir en sus intestinos. Utilizando el extracto líquido del intestino de las larvas y un medio selectivo (carbón combinado) se preparó un caldo que tenía una concentración de diésel de 1210. mg/L. Después de un período de 12 días, había $1.87x10^9$ UFC /mL.

ABSTRACT

In this work, we aimed to isolate and induce the adapt of hydrocarbonoclastic bacteria, from *Tenebrio molitor* gut, to use Diesel as carbon source. In order to monitor the resistance of the larvae to hydrocarbon, the specimens in groups of ten were grown in matrices subjected to four Diesel concentrations, the highest was 20000 mg/kg, the test lasted 30 days and Diesel did not affect the larvae growth. Most larvae (38) used in the test evolved into pupae and then into beetles producing the second generation of larvae, some of those were dissected to isolate hydrocarbonoclastic bacteria that could exist in their gut. We used the liquid extract from larvae gut and a selective medium (Combined carbon) to make a broth which had Diesel concentration of 1210.37 mg/L. After a period of 12 days there were $1.87x10^9$ CFU/mL.

Introduction

Different experiments with polymer-eating larvae have been recently carried out (Yang et al., 2014; Tang et al., 2017; Yang et al., 2015a). One of these larvae are mealworms (*Tenebrio molitor*). *Tenebrio molitor* is an organism capable of degrading polymers (hydrocarbon) such as polystyrene, polyethylene, and even polyvinyl chloride (Tang et al., 2017; Yang et al., 2015a; Yang et al., 2018a; Yang et al., 2018b; Brandon 2018; Wu et al., 2019). Some authors (Yang et al., 2018a; Yang et al., 2018b) suggest that the hydrocarbon degradation capacity of larvae can be improved if its hydrocarbon diet is supplemented with larvae´s natural sources of nutrition, like grains and cereals (Ramos-Elorduy et al., 2002). This process is called co-diet.

Results reported by Yang *et al.* (2018b) suggest that the hydrocarbon-degrading capacity of larvae is likely widespread among *Tenebrio molitor* species, and larvae fed with 10% w/w polymer (polystyrene) and 90% bran had nearly doubled rates of degradation of polymers with respect to those of polymers-fed larvae. Also, their results indicated that the second larvae generation, produced by the co-diet fed larvae, had favorable capabilities for hydrocarbon degradation, thus, demonstrating the selective breeding of hydrocarbon-degrading larvae. Furthermore, there was evidence that hydrocarbon degradation occurred through depolymerization and oxidation (Yang *et al.,* 2018b; Yang et al., 2015a; Yang et al., 2015b).

The larvae of *Tenebrio molitor* have the capacity of degrading polymer because of the consortia of bacteria present in their gut that can use hydrocarbons as carbon source and play an essential role in degradation and mineralization of them (Yang et al., 2015b). The role is symbiotic, that is, it benefits both the microbiota and the host, in a similar way as the biodegradation of cellulose in ruminant mammals and wood in termites (Yang et al., 2015a). Also, Yang et al. (2015b) isolated and identified 13 bacterial strains from larvae gut, including *Exiguobacterium sp*., *Chryseobacterium sp.*, *Klebsiella pneumonia*, *Bacillus cereus*, *Morganella morganii*, *Enterobacter hormaechei*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter cancerogenus*, *Enterococcus viikkiensis*, *Enterococcus faecalis*, *Bacillus stratosphericus*, *Citrobacter freundii*, and *Enterococcus gallinarum*. The degradation of hydrocarbons, such as maltene fraction (oily sludge), total PAHs, anthracene, kerosene, phenanthrene, etc., has been assed using some strain of these genes of bacteria (Jasmine & Mukherji, 2015; Faiq Ali et al., 2018; Patel et al., 2013; Wu et al., 2013).

Fernández et al., (2006) proposed the selection and isolation of hydrocarbonoclastic bacteria through a selective culture medium, Combined carbon (Rennie, 1981), and a specific hydrocarbon. For example, Rivera et al. (2002) and Hernández-Rivera et al., (2011) isolated strains of hydrocarbonoclastic bacteria from the soil applying this last method and using crude oil as a carbon source. Another work reported the isolation from the soil of at least three bacteria that can degrade Diesel (Njoki Mwaura et al., 2018). On the other hand, the dissection and extraction method of bacteria from larvae gut that Galvis et al. (2016) described in their work, can be replicated with some modification with the *Tenebrio molitor* larvae. If these two-last methods are combined, it will be possible to screen hydrocarbonoclastic bacteria from larvae gut that can degrade hydrocarbons.

In this work we aimed to isolate and induce the adaptation of hydrocarbonoclastic bacteria from the gut of the second generation of *Tenebrio molitor,* that used Diesel as a carbon source. We first observed the effect of Diesel, more toxic and complex hydrocarbons, on the *Tenebrio molitor* larvae through co-diet of Diesel and cornflour and, on second instances, we bred the second generation of specimens through selective breeding. Also, we report the CFU/mL of hydrocarbonoclastic bacteria in the first and second generation.

Methods

The effect of hydrocarbons on larvae

The test of the hydrocarbon effect on *Tenebrio molitor* larvae was carried out by placing sets of 10 larvae in four containers with different Diesel concentrations (1300, 6000, 13000, and 2300 mg/kg), each container was prepared with 10 g of cornflour mixed with Diesel. The test lasted 36 days. We chose these concentrations using as reference the maximum limit of middle petroleum fraction (MPF) or Diesel in soils established by the Mexican official regulation NOM-138-SEMARNAT / SSA-2012" (DOF, 2012).

We monitored the containers every seven days to detect whether some larvae survived to the matrix conditions or evolved into pupae. Whichever case, we removed them and placed them in a different container.

Selective breeding larvae

After the last test, we put the surviving pupae in a different container. Once, they evolved into beetles, we again moved the beetles into another container where they were kept with surviving beetles. We kept beetles isolated and fed them with cornflour mixed with Diesel to produce the second generation of larvae. Yang et al. (2018b) suggested that feeding *Tenebrio Molitor* larvae with a mix-diet of larvae´s natural source of nutrition and a contaminant (in this case, Diesel) could allow

reproducing a second generation with favorable properties for the degradation of the used contaminant.

Selective isolation of hydrocarbonoclastic bacteria from *Tenebrio molitor* gut

In this phase, we selected larvae (a specimen of each generation) and carried out dissection to isolate hydrocarbonoclastic bacteria from their gut. The dissection was prepared according to the method reported by Galvis et al. (2016) for larvae dissection, but we modified some characteristics for the *Tenebrio molitor* case. We removed the larval guts carefully using dissection forceps, and we placed them in Eppendorf microtubes that contained 0.6 mL of 0.9% saline solution (we marked this solution as liquid extract from gut). Then we closed the microtubes and shook them in a Vortex. All this was performed under sterile conditions.

For each generation of larvae, we had a liquid extract from gut. We homogenized the solutions and inoculated 0.025 mL triplicates in Petri dishes with Combined carbon solid medium (CCs) (Rennie, 1981), and we afterwards performed the count plate method for hydrocarbonoclastic bacteria proposed by Fernández et al. (2006).

We only inoculated the second-generation solution in a tube with 10 mL of Nutrient Broth and incubated it for 48 hours. After this period, we poured 600 µL of broth solution into a tube that contained 9.8 mL of Combined carbon liquid medium (CCl) with 90 µL of Diesel, in duplicates. For 280 hours, we monitored the growth of hydrocarbonoclastic bacteria through McFarland standard turbidity method (OMS, 2003).

Afterwards, we inoculated the solution of the last test (600 µL), in triplicates, in tubes that contained 9.8 mL of CCl and 10 µL of Diesel and monitored the growth of bacteria using the McFarland method for 290 hours.

Results and discussion

The effect of hydrocarbons on larvae

Diesel did not affect the larvae since most of them survived the test in the first stage. The number of specimens of *Tenebrio molitor* at the beginning of the test (all of them were larvae) and at the end (almost all of them were pupae) are presented in table 1. The rates of growth and decay of larvae and pupae can be observed in figure 1; the larvae curve decreased while the pupae curve grew during the test. It should be noted that the larvae used in the test were in the adult phase, so they evolved into pupae throughout the test.

Only two larvae died, which were in the matrices contaminated with 20,000 and 13,000 mg/ kg MPF, one in each matrix. The rest of the larvae continued the life cycle. They were unaffected by the contamination and evolved into beetles. The results are similar to those reported by Yang et al. (2018), who fed larvae with polymer (polyethylene) plus bran, and this did not affect their life cycle.

The results were positive. However, it would be advisable to carry out the same test by changing the matrix to a non-food component, since the corn flour, being a food component, could cause the pollutant not to generate ecological stress; so, the larva grew without major problems.

Table 1. Number of specimens of *Tenebrio molitor* at the beginning and the end of the test

Diesel concentration, mg/kg	the beginning		the end	
	Larvae	Pupae	Larvae	Pupae
20000	10	0	1	8
13000	10	0	2	7
6000	10	0	2	8
1300	10	0	0	10

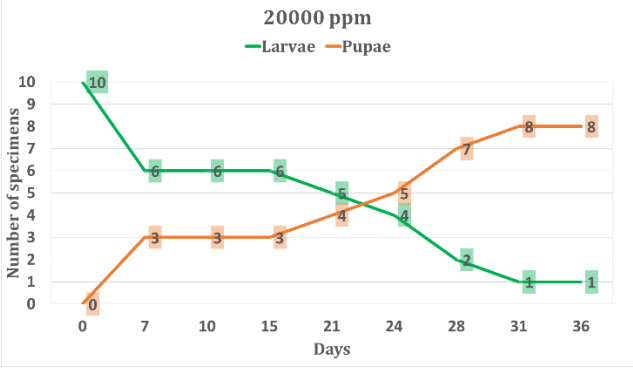


Figure 1. Accumulative number of specimens (*Tenebrio molitor*) in the matrix of 20000 ppm Diesel .

Selective breeding larvae

About 30 days after the test, the young larvae of the second generation appeared in the container where the survivor beetles were kept (Figure 2).



Figure 2. Young larvae of the second generation.

Selective isolation of hydrocarbonoclastic bacteria from *Tenebrio molitor* gut

The results found through the count plate method for hydrocarbonoclastic bacteria (Fernández et al., 2006) are summarized in table 2. The population of hydrocarbonoclastic bacteria from the second-generation larvae gut was almost double than that of the first generation, this characteristic may be the reason why the second generation has better properties to degrade hydrocarbons according to what Yang et al. (2018b) suggest in their work.

Table 2. CFU/mL hydrocarbonoclastic bacteria from *Tenebrio molitor* gut.

	CFU/mL	SD
The first generation	$3.58x10^3$	$5.4x10^2$
The second generation	$6.19x10^3$	$7.8x10^2$

During the first adaptation process of hydrocarbonoclastic bacteria, they reached a population of $3.03x10^9$ CFU in 280 hours (11 days). This first adaptation was in the medium with a Diesel concentration of 10893 mg/L. The growth curve per hour of the second adaptation process (the medium with Diesel concentration of 1210 mg/L), where we used the previously adapted bacteria, can be observed in figure 3. This growth curve is a smoothed curve of data (points), which was fitted through the Hold model. The curve has 8% average relative error and $9.94x10^7$ standard deviation (root-mean-square deviation, RMSD) regarding real data.

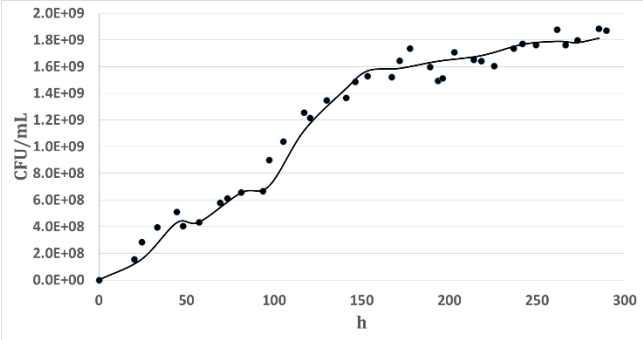


Figure 3. Growth of hydrocarbonoclastic bacteria (CFU) in Combined carbon selective medium.

Comparing the results found in the first and the second adaptation, we can state that the amount of carbon source in the medium affects the growth of hydrocarbonoclastic bacteria. In the first process, where the concentration of diesel was higher, they reached a population of $2.29x10^9$ CFU / mL in 24 hours, while, in the second one, the bacterial count was $2.83x10^8$ CFU / mL in the same period. Also, based on data observed in Figure 3, we can infer that the accelerated growth occurs after 100 hours (about 4 days).

Conclusions

We isolated and induced the adaptation of hydrocarbonoclastic bacteria, from the gut of the second generation larvae of *Tenebrio molitor,* to use Diesel as a carbon source. Our results revealed that the population numbers of hydrocarbonoclastic bacteria depended on the amount of Diesel in the selective medium. The higher concentration of diesel (10893 mg / L), the higher the population ($2.29x10^9$ CFU/mL), while the lower concentration of diesel (1210 mg / L), the lower the population ($2.83x10^8$ CFU/mL), in 24 hours. Also, we observed that the accelerated growth of hydrocarbonoclastic bacteria occurs after 4 days of incubation.

Finally, this work revealed that a co-diet of diesel and cornflour did not affect the life cycle of the *Tenebrio molitor* and the second generation of larvae had more hydrocarbonoclastic bacteria in their gut.

Acknowledgments

We thank Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología for the financial support with the National CONACYT scholarship awarded to the first author.

References

Bradon A.M., Gao S.H., Tian R., Ning D., Yang S.S., Zhou J., Criddle C.S. (2018). Biodegradation of Polyethylene and Plastic Mixtures in Mealworms (Larvae of *Tenebrio molitor*) and Effects on the Gut Microbiome. *Environ. Sc. Technol.*, 52(11), 6526–6533.

DOF. (2012). NORMA Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

Faiq Ali, M., J.M-Ridha, M., Hussein Taly A. (2018). Optimization Kerosene Bio-degradation by a Local Soil Bacterium Isolate Klebsiella pneumoniae Sp. pneumonia. *J of Pure and Applied Microbiology,* 12(4), 2049–2057.

Fernández L.C., Rojas, N.G., Ramírez, M.E., Roldán T.G., Zegarra, H. G., Uribe, R., Arce, J. M. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. México: IMP.

Galvis J.D., Quiñones R., Jiménez P. (2016). Aislamiento de Microorganismos del Tracto Digestivo de Larvas de Coleópteros y Lepidópteros Detritívoros y Evaluación, In Vitro, de su Efecto Antagónico en una Cepa de Fusarium oxysporum. *Rev Fac De Ciencias Básicas*, 5(1-2), 106–11

Hernández-Rivera M.A., Ojeda-Morales M.E., Martínez-Vázquez J.G., Villegas-Cornelio V.M., Córdova-Bautista Y. (2011). Optimal parameters for in vitro development of the hydrocarbonoclastic microorganism Proteus sp. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 11(1), 29–43.

Jasmine J., Mukherji S. (2015). Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. *J of Environmental Management*, 149, 118–125.

Njoki Mwaura A., Mbatia Nyambura B., Kirwa Muge,E., Wafula Okanya P. (2018). Screening and Characterization of Hydrocarbonoclastic Bacteria Isolated from Oil-contaminated Soils from Auto Garages. *Int J of Microbiology and Biotechnology*, *3*(1), 11.

OMS. (2003). Manual de laboratorio para la identificación y prueba de ausceptibilidad a los antimicrobianos de patógenos bacterianos de Importancia para la salud pública en el mundo en desarrollo: Haemophilus influenzae, Neisseria meningitidis, Streptococcus pneum. Ginebra: Organización Mundial de la Salud.

Patel V., Patel J., Madamwar D. (2013). Biodegradation of phenanthrene in bioaugmented microcosm by consortium ASP developed from coastal sediment of Alang-Sosiya ship breaking yard. M*arine Pollution Bulletin*, 74(1), 199–207.

Ramos-Elorduy J., González E. A., Hernández A.R., Pino J.M. (2002). Use of *Tenebrio molitor* (Coleoptera: Tenebrionidae) to Recycle Organic Wastes and as Feed for Broiler Chickens. *J of Economic Entomology*, 95(1), 214–220.

Rennie R.J. (1981). A single medium for the isolation of acetylene-reducing (dinitrogen-fixing) bacteria from soils. *Canadian Journal of Microbiology*, 27(1), 8–14.

Rivera M. del C., Ferrera R., Volke V., Rodríguez R., Fernández L. (2002). Adaptación y selección de microorganismos autóctonos en medios de cultivos enriquecidos con petróleo crudo. *Terra Latinoamericana*, 20, 423–434.

Wu M., Chen L., Tian Y., Ding Y., Dick W.A. (2013). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by microbial consortia enriched from three soils using two different culture media. *Environmental Pollution*, 178, 152–158.

Wu Q., Tao H., Wong M.H. (2019). Feeding and metabolism effects of three common microplastics on *Tenebrio molitor L*. *Environmental GeochemIstry & Health*, 41(1), 17–26.

Yang J., Yang Y., Wu W. M., Zhao J., Jiang L. (2014). Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms. *Environmental ScIence & Technology*, 48(23), 13776–13784.

Yang S.S., Wu W. M., Brandon A.M., Fan H.Q., Receveur J.P., Li Y., Criddle C.S.(2018a). Ubiquity of polystyrene digestion and biodegradation within yellow mealworms, larvae of *Tenebrio molitor Linnaeus* (Coleoptera: Tenebrionidae). *Chemosphere*, 212, 262–271.

Yang SS., Brandon A.M., Andrew Flanagan J.C., Yang J., Ning D., Cai S.Y., Wu W.M. (2018b). Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor Linnaeus*): Factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle. *Chemosfera*, 191,979–989.

Yang Y., Yang J., Wu W. M., Zhao J., Song Y., Gao L., Jiang, L. (2015a). Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 1. Chemical and Physical Characterization and Isotopic Tests. *Environmental Science &. Technol*ogy, 49(20), 12080–12086.

Yang Y., Yang J., Wu W.-M., Zhao J., Song, Y., Gao L., Jiang L. (2015b). Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12087–12093.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Caracterización fenotípica y filogenética de un arreglo de reactores UASB en dos etapas

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:
15/marzo/2020

Aceptado:
31/marzo/2020

Palabras clave:
Biosólidos, caracterización fenotípica filogenética

Keywords:
Biosolids, phenotypic phylogenetic characterization

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue la identificación bacteriana presente en dos reactores anaerobios de flujo ascendente con manto de modos (UASB, del inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que se encontraban trabajando en serie (fase acidogénica - fase metanogénica), mediante caracteres fenotípicos y filogenéticos. La caracterización fenotípica reportó la presencia de los géneros *Clostridium*, *Bacteroides* y *Staphylococcus* en el medio acidogénico, y de *Bacillus* y *Syntrophobacter* en el acetogénico; así mismo, se encontró la presencia de *Methanobacetrium* en los aisaldos del reactor metanogénico. La caracterización filogenética se realizó con un secuenciador de tercera generación que utiliza tecnología de nanoporos y los resultados reportaron la presencia de los filos *Proteobacterias*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Spirochaetes*, *Planctomycetes*, *Elusimicrobiales*, *Acidobacterias*, *Thermotogae*, *Synergistetes*, *Firmicutes*, y el taxón OD1 en el reactor acidogénico; y de los filos *Fusobacterias, Actinobacterias, Chloroflexi, Bacteroidetes, Firmicutes, Nanoarchaeota, Euryarchaeota, Metazoa* y *Proteobacteria* en el reactor metanogénico.

ABSTRACT

The objective of this research was the bacterial identification present in two UASB anaerobic reactors that were working in series (acidic phase - metanogenic phase), using phenotypic and phylogenetic characteristics. Phenotypic characterization reported the presence of the genera *Clostridium, Bacteroides* and *Staphylococcus* in the acidogenic medium, and *Bacillus* and *Syntrophobacter* in the acetogenic; Also, the presence of *Methanobacetrium* was found in the isolatedness of the metanogenic reactor. The phylogenetic characterization was performed with a third generation sequencer that uses nanopore technology and the results reported the presence of the *phyla Proteobacteria, Bacteroidetes, Chloroflexi, Spirochaetes, Planctomycetes, Elusimicrobiales, Acidobacteria, Thermotogae, Synergistetes, Firmicutes*, and the OD1 taxon in the acidic reactor; and the *Fusobacteria, Actinobacteria, Chloroflexi, Bacteroidetes, Firmicutes, Nanoarchaeota, Euryarchaeota, Metazoa* and *Proteobacteria phyla* in the metanogenic reactor.

Introducción

El comportamiento a nivel microscópico de las comunidades microbianas influye notablemente en el comportamiento macroscópico de los biorreactores. Para identificar bacterias es imprescindible poner de manifiesto rasgos especiales de su metabolismo y fisiología, ya que la simple observación de su forma y tamaño, ofrece una información muy limitada que apenas permite encuadrarlas en grandes grupos (*Salvadó et al., 2005*).

Los elementos básicos de los caracteres taxonómicos son diversos; morfología, fisiología, bioquímica, biología molecular y genética. Con todos ellos se compila una serie de datos que llevan a la caracterización, clasificación y nomenclatura. Dos son los principales esquemas de clasificación, uno basado en las características observables de un organismo dado (fenotípica), y la que tiene en cuenta las relaciones de evolución ancestral de los seres vivos, en este caso las bacterias (filogenética).

Para realizar una caracterización fenotípica es necesario aislar los microorganismos presentes en el lodo de los reactores y obtener cepas puras para posteriormente observar su morfología y realizar pruebas bioquímicas que determinan la actividad metabólica de cada una de esas cepas puras. Sin embargo, cuando se estudian comunidades microbianas mixtas y complejas como los lodos anaerobios, no se pueden separar o aislar por completo todos los microorganismos presentes. La incapacidad del cultivo de una comunidad microbiana para evaluar la gran mayoría de los microorganismos desde su ambiente ha limitado una comprensión exacta de estos organismos (Hazen *et al*., 2013).

Para enfrentar este problema, una amplia gama de enfoques ha descrito a la metagenómica como la herramienta para estudiar comunidades a través del análisis de su material genético sin el cultivo de organismos individuales. La metagenómica es análoga a la genómica con la diferencia de que no se ocupa de un único genoma, de un clon u organismo cultivado o caracterizado en el laboratorio, sino con toda la comunidad microbiana presente en una muestra, evaluando de esta forma el genoma de toda la comunidad. La metagenómica representa un concepto estratégico que incluye investigaciones en tres grandes niveles interconectados (procesamiento de la muestra, la secuenciación del ADN y el análisis funcional), con el objetivo final de obtener una visión integral del funcionamiento de las comunidades microbianas, que nos permitan responder a las preguntas ¿Quiénes están allí? y ¿Qué están haciendo? (Hernández *et al.,* 2014).

Gracias a la generalización de las técnicas de biología molecular, se han ensayado varias técnicas cualitativas y cuantitativas para el estudio de la dinámica de las poblaciones microbianas en relación a los diversos parámetros de operación y control como la eficiencia del tratamiento la producción de biogás y el mejoramiento de las condiciones de operación. Dada su complejidad, estos microbiomas sólo pueden ser inspeccionados adecuadamente utilizando técnicas de secuenciación de alto rendimiento.

En cuanto a la secuenciación del ADN, existen diferentes formas, como la secuenciación de Maxam-Gilbert, el método de Sanger y la pirosecuenciación. La secuenciación de cuarta generación trajo consigo el desarrollo de la tecnología nanopore que busca reemplazar estos métodos al realizar una secuenciación del genoma más rápidamente, más económicamente y potencialmente más viable, pero lo más sobresaliente es la miniaturización del equipo de secuenciación (Nygaard *et al.*, 2020). El minION es un dispositivo de secuenciación de bolsillo con tecnología de Oxford Nanopore capaz de secuenciar genomas completos en tiempo real utilizando enzimas unidas al nanoporo que guían el ADN hacia el mismo (Pérez E., 2018). El tamaño del nanoporo fuerza a que el ADN que pasa a través de él sea leído base por base. De esta forma, a medida que pasa alguna de las bases nitrogenadas (Adenina, Guanina, Citosina o Timina), la corriente eléctrica varía, permitiendo la lectura de la hebra de ADN.

En este trabajo, se realizó la identificación bacteriana presente en un arreglo de reactores anaerobios de flujo ascendente con manto de lodos (UASB, del inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) en estudio, mediante caracteres fenotípicos que se observaron de la morfología de las bacterias (tamaño, tipo de reacción a la tinción de Gram), aspecto en los medios de cultivo (morfología, tamaño, coloración, márgenes, elevación, superficie, textura, opacidad), propiedades bioquímicas (metabolismo de nitrógeno, utilización de hidratos de carbono). Así mismo, se realizó la caracterización filogenética mediante taxonomía molecular de metagenómica, basada en la ubicuidad del ARN ribosómico (ARNr); para ello se utilizó un secuenciador de bolsillo minION para secuenciar y caracterizar filogenéticamente el lodo procedente de un arreglo de reactores UASB.

Metodología

Caracterización fenotípica

Muestreo de lodos

Se tomaron 2 muestras en recipientes estériles con un volumen de 100 mL cada una (una muestra del reactor acidogénico y otra muestra del reactor metanogénico); posteriormente las muestras se burbujearon con NO_2 y CO_2 en una proporción 80:20 y se almacenaron bajo refrigeración a 4°C hasta ser procesadas.

Preparación de los medios de cultivo

Las poblaciones microbianas fueron aisladas usando los medios de cultivo descritos por Sandoval *et al.*, (2009) para los grupos de bacterias fermentadoras de glucosa y el lactato (BFG) se presentan los reactivos utilizados en la tabla 1. Para las bacterias acetogénicas del propianato, formato y el etanol (BAC) se mencionan los reactivos en la tabla 2. Y finalmente los reactivos usados para las arqueas metanogénicas del acetato, el formato y el metanol (MET) se mencionan en la tabla 3.

Tabla 1. Reactivos utilizados para los medios de cultivo de los grupos de bacterias fermentadoras de glucosa y lactato.

Reactivo o sustancia	Cantidad Para 1 L
Solución mineral libre de sulfatos	50 mL
Oligoelementos	10 mL
K_2HPO_4	0.3 g
$Fe(SO_4).7H_2O$	1 mL (1% w/v)
NiCl.6- H_2O	1 mL
Azul de bromotimol	1 mL (1% w/v)
Extracto de levadura	2 g
Caldo de soya	2 g
Selenito de sodio	1.75 g
NaHCO3	2.5 g
Cysteina- HCl	0.25 g
C6 $H_{12}O_6$	10 g
Lactato	7.2 mL

Tabla 2. Reactivos utilizados para los medios de cultivo de los grupos de bacterias acetogénicas del propianato, formato y etanol.

Reactivo o sustancia	Cantidad Para 1 L
Solución mineral libre de sulfatos	50 mL
Oligoelementos	10 mL
K_2HPO_4	0.3 g
$Fe(SO_4).7H_2O$	1 mL (1 % w/v)
Selenito de sodio	1 mL
NiCl2 $6H_2O$	0.5 mL
Extracto de levadura	0.1 g L
Caldo de soya tripticaseína	0.1 g
Resazurina	1 mL(1 % w/v)
$NaHCO_3$	0.5 g
Cysteine-HCl	0.5 g
Etanol	1 mL
Propianato C_3H6O_2	1 g
Formato	1 g

Tabla 3. Reactivos utilizados para los medios de cultivo de los grupos de bacterias metanogénicas del acetato, formato y metanol.

Reactivo o sustancia	Cantidad Para 1 L
K_2PO_4	0.2 g
NH_4Cl	0.5 g
Na_2SO_4	3 g
NaCl	1.2 g
$FeCl_2$ $4H_2O$	0.36 g
$MgCl_2$ $6H_2O$	0.4 g
$CaCl_2$ $3H_2O$	0.15 g
Extracto de levadura	1 g
Resazurina	1 mL
$NaHCO_3$	2.5 g
Ethanol	1 mL
Acetato de sodio	3 g
Lactato	8.5 g

Inoculación e incubación de la biomasa en los medios de cultivo

Se utilizaron botellas serológicas con capacidad de 100 mL, se inocularon 20 mL de muestra de lodo por 80 mL de medio, posteriormente se gasearon con N_2 y CO_2 en una proporción 80:20 y se sellaron con tapones de caucho de butilo y agrafes de aluminio, lo cual permitió el uso de agujas hipodérmicas para eliminar el exceso de gas y poder inocular. Se incubaron a 35°C durante 27 días.

Aislamiento de bacterias anaerobias a partir de los medios de cultivo

A partir de los cultivos que resultaron positivos transcurridos los 27 días de incubación, se inocularon cajas Petri conteniendo agar anaerobio y se incubaron en jarra de anaerobiosis. La prerreducción de los medios sólidos se llevó a cabo utilizando sobres con reactivos generadores de atmósfera de CO_2 y H_2. Transcurridas las 48 horas del periodo de incubación se revisaron las cajas Petri y se señalaron las colonias aisladas. Se prepararon extensiones a partir de las colonias seleccionadas y se tiñeron con la técnica Gram. Se obtuvieron cultivos puros resembrando en tubos con agar inclinado a partir de cada colonia. Estos tubos se incubaron a 37 °C durante 48 horas en condiciones de anaerobiosis.

Metabolismo bacteriano

Para conocer el metabolismo de carbohidratos de las bacterias, se inocularon asépticamente tubos de fermentación con campana Durham, conteniendo carbohidratos en caldo rojo de fenol como indicador. Para conocer la capacidad enzimática de las bacterias, se realizaron las pruebas de hidrólisis del almidón y de la gelatina, la actividad de la nitrato reductasa y de la ureasa. Así mismo, se realizaron las pruebas de movilidad, formación de sulfuros y producción de indol (SIM), las pruebas para diferenciar bacterias entéricas Gram negativas (SIMMONS), la prueba de triple azúcar hierro (TSI); y las pruebas para observar la reacción del rojo de metilo y la de Voges Proskauer (producción de acetil- metil- carbinol), denominadas MR-VP respectivamente.

Cuantificación de los grupos funcionales de anaerobios

El recuento de los grupos funcionales fue realizado por la técnica de tubos múltiples (APHA *et al.*, 1998), estimándose el número más probable de microorganismos por cada 100 g de muestra (NMP/100 g). Para la cuantificación se realizaron diluciones seriadas desde 10^{-4} hasta 10^{-6}. Estas diluciones fueron inoculadas en los medios selectivos estériles, cuyos tubos de cultivo se sellaron con tapones de caucho de butilo y agrafes de aluminio, lo cual permitió el uso de jeringas para agregar las muestras. Se incubaron a 35 °C durante 27 días.

Caracterización filogenética

Muestreo y extracción de DNA

Se tomaron 2 mL de cada una de las muestras de 100 mL con que se hizo la caracterización fenotípica. Se pesaron 0.25 g y se colocaron en dos tubos de microcentrífuga Eppendorf con capacidad de 2 mL. El ADN genómico fue extraído utilizando el kit comercial DNeasy® Power Soil® Kit que es especial para sedimentos, composta, o lodos; este kit tiene la característica de eliminar los ácidos húmicos y obtener así un DNA de alta pureza para su posterior análisis.

Cuantificación por espectrometría y fluorimetría

Una vez extraído el ADN se cuantificó por espectrometría y fluorimetría y se almacenó en congelación a - 20° C. La verificación de ácidos nucleicos se realizó con un espectrofotómetro ultravioleta visible Nanodrop™ 2000 para medida rápida de la pureza de DNA, RNA y proteínas con micromuestra. Para la visualización del ADN se realizó la electroforesis horizontal en gel de agarosa. El gel se depositó en el generador de imágenes MiniLumi DNR Bio-Imaging-Systems y para leer los resultados se utilizó el programa Gel Capture.

Reacción en cadena de la polimerasa (PCR)

La PCR se llevó a cabo en un termociclador SimpliAmp Thermal Cycler Thermo Fisher Scientific. Se agregaron 2.5 μL del ADN bacteriano y 22.5 μL de PCR Mix, 0.4 μM de primers para 16S 27F y 1492 R (MWG Eurofins, GmBh) y se preparó un blanco con 2.5 μL de agua libre de nucleasas en lugar de ADN y 22.5 μL de PCR Mix.

Secuenciación

La muestra del reactor metanogénico se mandó a secuenciar por Ilumina. La muestra del reactor acidogénico se secuenció con el dispositivo minION. Para ello se preparó la muestra con un kit de ligación (Ligation Sequencing kit 1D (SQK-LSK108)) el cual consta de cinco pasos principales, la reparación de extremos, una purificación con perlas y etanol, la ligación de adaptadores, seguida de una segunda purificación con perlas magnéticas y finalmente la carga de la librería en el secuenciador minION. La secuenciación con minION se realizó según las directrices del fabricante utilizando celdas de flujo R9/R9.4 (FLO-MIN105/FLOMIN106, ONT). La secuenciación de minION se controló utilizando

el software Oxford Nanopore Technologies MinKNOW. Las versiones específicas del software utilizado se determinaron mediante la inspección de archivos fast5 del conjunto de datos que usan un formato HDF5. Las llamadas de base se realizaron con el programa postsecuenciación GUPPY (disponible de la comunidad de usuarios de Oxford Nanopore Technologies). La identificación de bacterias y arqueas a nivel género se realizó con la plataforma de análisis de datos basada en la nube EPI2ME. Las secuencias se procesaron previamente, se filtró la calidad y se analizaron mediante QIIME2 (versión 2018.2) para la corrección de secuencia y la eliminación de quimeras. Finalmente, los gráficos se realizaron utilizando el programa krona.

Resultados y discusión

Pruebas de pretratamientos térmicos

Caracterización fenotípica

La matriz de datos final incorporó información de 47 cepas y 24 parámetros. Se definieron siete grupos con características similares. Las cepas bacterianas aisladas provenientes del caldo de cultivo acidogénico para BFG representan a las clases *Clostridia* y *Bacilli*. Las bacterias del grupo I incluyeron 8 cepas de bacilos grampositivos las cuales no reducen sulfatos y presentaron patrones bioquímicos idénticos a los de la familia *Clostridiaceae*, específicamente al género *Clostridium.* Las bacterias del grupo II incluyeron 5 cepas de bacilos gramnegativos que presentaron rasgos característicos a un *bacteroide.* Las bacterias del grupo III incluyeron 7 cepas de bacilos grampositivos cuyas características coinciden con las de géneros diferentes de *Bacillus*. Las bacterias del grupo IV incluyeron 6 cepas de cocos grampositivos con características similares a las de *Staphylococcus.* Dentro de las bacterias anaerobias, que participan en las fases de hidrólisis y acidogénesis, se encuentran *Peptrostreptococcus, Propionibacterium, Bacteroides, Micrococcus* y *Clostridium* (Corrales *et al.,* 2015), siendo *Clostridium* el microorganismo que se encuentra principalmente realizando la actividad proteolítica, aunque *Lactobacillus* y *Bacillus,* también lo hacen y en menor medida *Bifidobacterium* y *Staphylococcus* (Rodríguez, 2014).

Las cepas que se aislaron del medio de cultivo acetogénico para BAC también tienen características de la familia *Clostridiaceae*. Las bacterias del grupo V incluyeron 11 cepas de bacilos grampositivos, catalasa negativos identificados como *Clostridium*. Por otro lado, se encontraron 6 cepas de bacterias en el grupo VI, las cuales fueron bacilos gramnegativos que presentan características de *Syntrophobacter*. Las bacterias acetogénicas solo se desarrollan como productoras de H_2 junto a otras bacterias consumidoras de este, la *Syntrophomonas wolfei* y *Syntrophobacter wolinii,* oxidan ácidos grasos de 4 a 8 átomos de carbono, convierten el propiónico, butírico y algunos alcoholes en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono, el cual se utiliza en la metanogénesis (Corrales *et al.,* 2015). Dentro de los géneros más sobresalientes de las bacterias homoacetogénicas, se encuentran *Clostridium aceticum, Clostridium formicuaceticum* y *Acetobacterium wooddi* (Díaz *et al*., 2002).

Las cepas del grupo VII, pertenecen a los medios de cultivo de metanogénicas (MET). Las 4 cepas aisladas presentaron características similares, con colonias de 5 mm, redondas, pegajosas, bordes enteros y extendidos, al realizar la tinción Gram resultaron ser Gram negativas, observándose algunas agrupaciones de bacilos largos. Existen aproximadamente unas 90 especies de metanógenas, distribuidas en cinco clases distintas; *Methanobacteria, Methanococci, Methanomicrobiota, Methanopyri* y *Methanosarcinales* (Karakashev *et al*., 2005). Tanto *Methanococci* como *Methanosarcinales* y *Methanomicrobiota* son cocos esféricos, por lo tanto y debido a que se obtuvieron bacilos largos, puede tratarse de alguna especie de *Methanobacteri*a, ya que *Methanopyri* es una arquea hipertermófila, y solo crece a temperaturas de 84 - 110°C.

Las densidades de los diferentes grupos funcionales estudiados en los reactores UASB acidogénico y metanogénico fueron diferentes. El orden de abundancia fue mayor para las BFG en el reactor acidogénico con valores de $1.1X10^8$ y de $7.5X10^6$ NMP/100 g de lodo en el metanogénico. La abundancia de BAC fue de $9.3X10^6$ y $1.5X10^7$ NMP/100 g de lodo para las muestras de los reactores acidogénico y metanogénico respectivamente. La cantidad de MET en el reactor metanogénico fue superior a la encontrada en el reactor acidogénico $4.8X10^7$ y $3X10^5$ NMP/100 g de lodo respectivamente. Los resultados exhiben diferencias entre la diversidad microbiana de ambos reactores, con una proporción de BFG>BAC>MET para el reactor acidogénico y de BAC>MET>BFG para el reactor metanogénico. Las BAC oxidan los productos de la fermentación a acetato, H_2 y CO_2, pero son inhibidas a ciertas presiones parciales de H_2, (Cajacuri *et al*., 2013) de manera que su proliferación depende de la eliminación de este gas por parte de otros grupos microbianos; de acuerdo con lo anterior, se pueden observar densidades mayores de BAC en el reactor metanogénico debido a la relación sintrófica entre MET y BAC, ya que la presencia de las BAC asegura la materia prima para las MET, degradándose eficientemente la materia orgánica para producir CH_4 y, por tanto disminuyendo la Demanda química de oxígeno (DQO) de salida.

Caracterización filogenética

En la figura 1 se muestran los resultados de la secuenciación de 16s rRNA obtenida en las muestras de los reactores acidogénico y metanogénico.

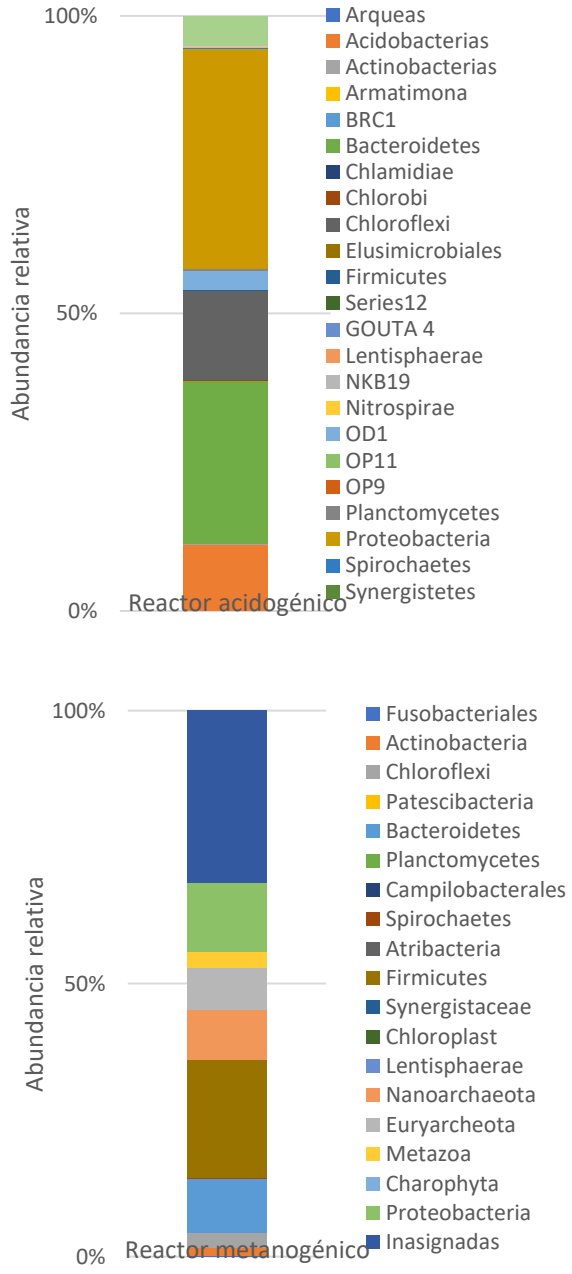


Figura 1. Composición de la comunidad bacteriana. A) abundancia relativa de los diferentes filos (%) en la muestra de lodo del reactor acidogénico. B)) abundancia relativa de los diferentes filos (%) del reactor metanogénico.

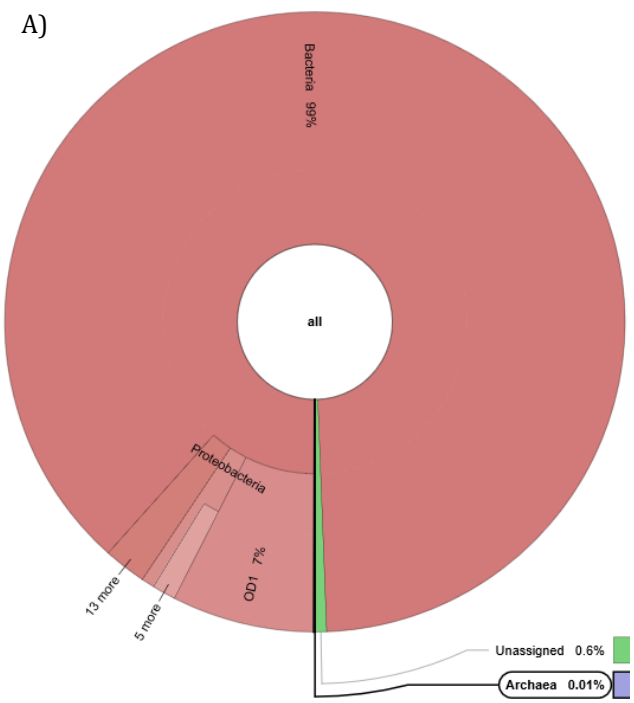
Las bacterias que participan activamente en la etapa de hidrólisis en reactores anaerobios pertenecen principalmente a los filos Chloroflexi, Firmicutes, Bacteroidetes y *Synerigistetes*; posteriormente, bacterias pertenecientes a los filos *Planctomycetes, Proteobacteria, Firmicutes, Bacteroidetes* y *Synergistetes* se encargan de la degradación en la acidogénesis (Etchebehere C., 2019). Por su parte, de los filos *Proteobacteria* y *Firmicutes* son las principales bacterias productoras de acetato, CO_2 y H_2 en la acetogénesis (Callejas *et al*., 2019).

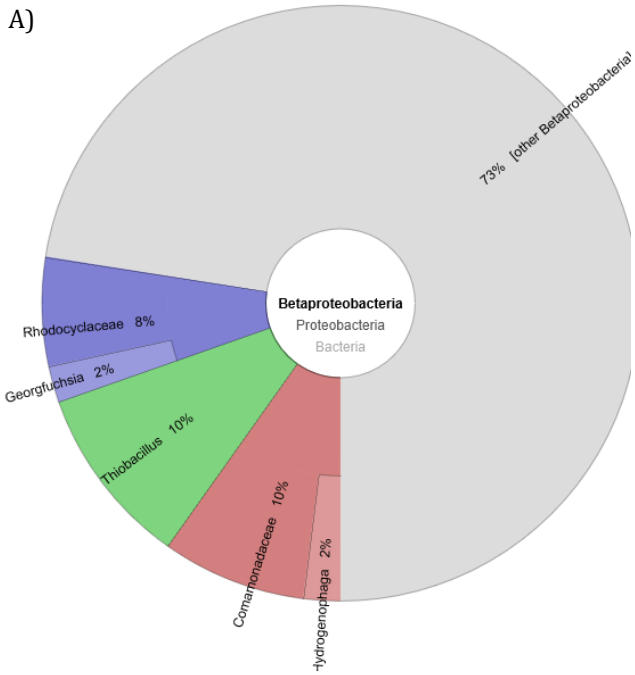
Este estudio es consistente con lo reportado en literatura, ya que la caracterización filogenética reportó la presencia de los filos *Proteobacteria* (37%), *Bacteroidetes* (27%), *Chloroflexi* (15%), *Acidobacteria* (11%), el taxón OD1 (7%), *Actinobacteria* (0.2%), *Firmicutes* y *Synergistetes* (0.1%) entre otros en el reactor acidogénico. Mientras que en el reactor metanogénico se encontró la presencia de *Firmicutes* (22%), *Proteobacteria* (12%), *Bacteroidetes* (10%), *Nanoarchaeaeota* (9%), *Euryarchaeota* (7%), *Chloroflexi* (3%) y *Metazoa* (2%).

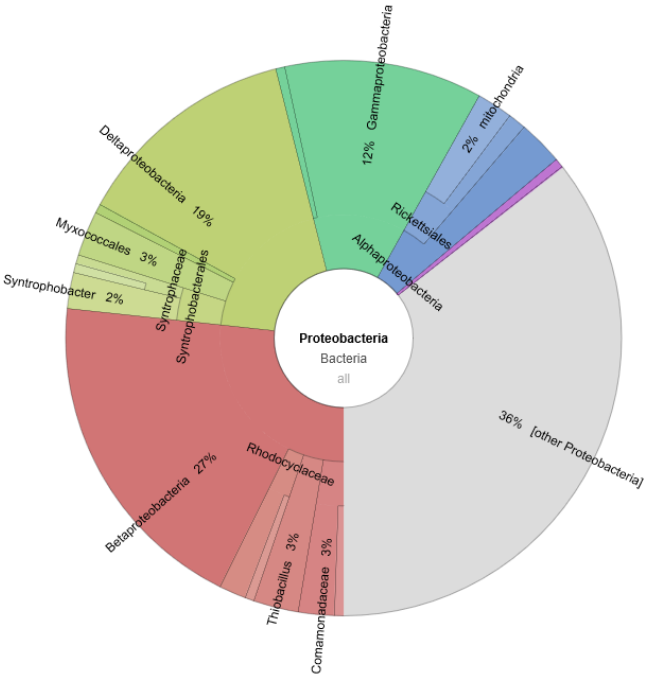
En la figura 2, se muestran los resultados gráficos obtenidos del programa qiime2 en Krona. Los resultados de la secuenciación muestran un 99% de bacterias, un 0.01% de arqueas y 0.99% de organismos no identificados. De las bacterias, la mayor parte están constituidas por proteobacterias, de estas, el 36% no fue identificado, el 27% corresponde a betaproteobacterias, el 19% a deltaproteobacterias, el 12% a gammaproteobacterias, 4% a alphaproteobacterias y el 2% restante a epsilonproteobacterias.

Dentro de las proteobacterias que son bacterias Gram negativas con una pared celular formada principalmente de lipopolisacáridos, se encontraron betaproteobacterias, dentro de este grupo se observan las familias de organismos *Rodocyclaceae, Thiobacillus* y *Comamonadaceae* que utilizan como nutrientes los compuestos obtenidos de la descomposición anaerobia de materia orgánica como hidrógeno, metano y amoniaco, son anaerobias facultativas y muchas veces se encuentran en muestras ambientales de agua o suelo. También se encontraron las deltaproteobacterias que son predadores de otras bacterias y contribuyen en el ciclo del azufre el género *Syntrophus* como Syntrophaceae y *Syntrophobacteriales.*

Se reportó también la presencia del taxón OD1, que es un filo candidato de un extenso grupo de bacterias recientemente propuesto sobre la base de análisis genómicos llamado también *Parcubacteria* (Harris, 2004). Estas bacterias se caracterizan por células extremadamente pequeñas, genomas reducidos y capacidades metabólicas limitadas, centradas principalmente en la fermentación, que generalmente viven como simbiontes en comunidades microbianas. En la figura 3, se muestran los gráficos de las proteobacterias beta y delta.







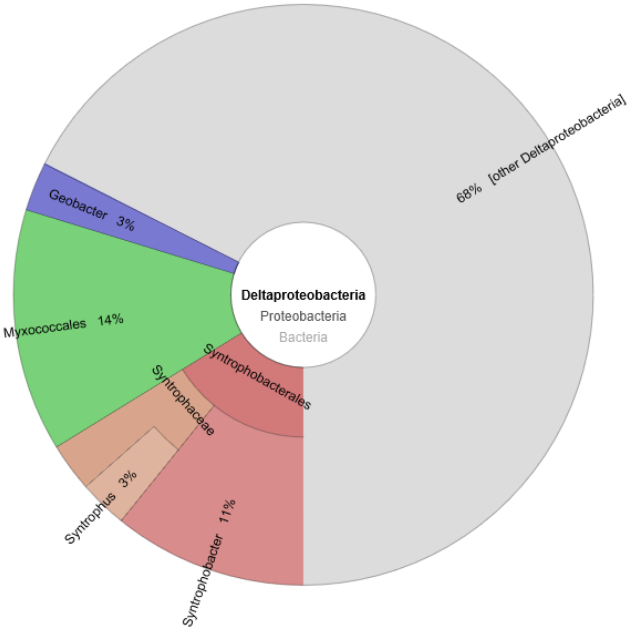


Figura 2. Porcentajes de microorganismos presentes en la muestra de lodo residual. **A)** Porcentaje del todo. **B)** Porcentaje correspondiente a las proteobacterias.

Figura 3. Porcentajes de proteobacterias presentes en la muestra de lodo residual. **A).** Betaproteobacterias, **B)** Deltaproteobacterias.

En la figura 4 se aprecia la distribución de las alphaproteobacterias como *Riketsiales* en este caso *Mitochondria* que crecen con concentraciones muy bajas de nutrientes. También se muestra el segundo filo que se encontró en la muestra que fue el de *Cloroflexi*.

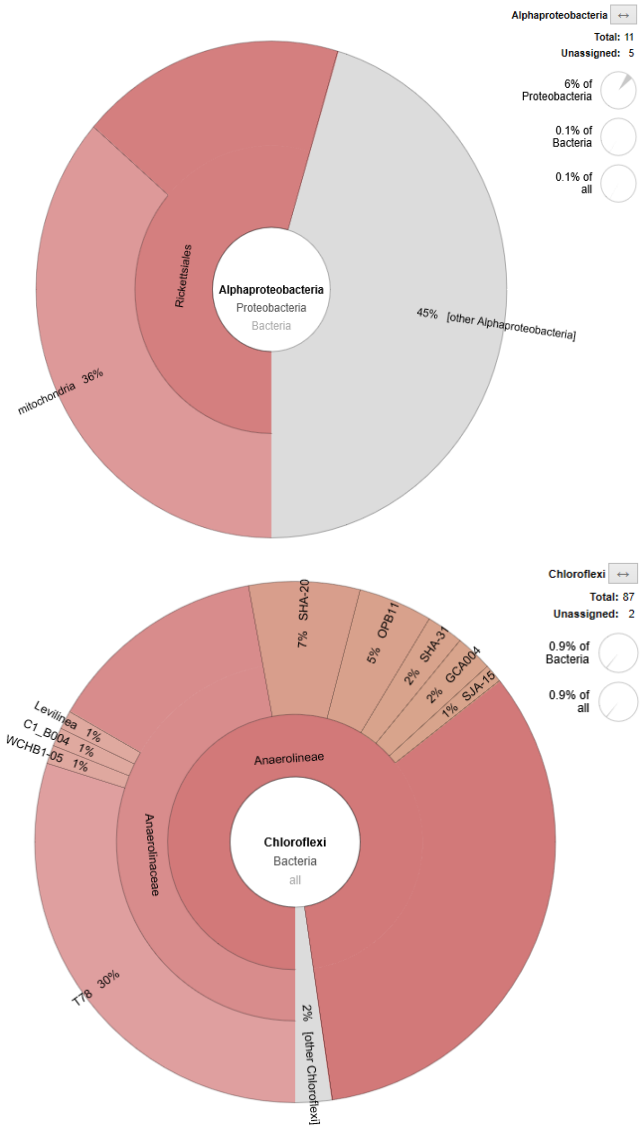


Figura 4. Porcentajes de la clase alphaproteobacterias y Filo Cloroflexi presentes en la muestra.

En la figura 5 se pueden observar los filos *Firmicutes* y *Bacteroidetes.* Dentro de los firmicutes se localizaron clases de *Clostridia* y *Bacilli*, con los géneros *Clostridium, Staphylococcus* y *Syntrophomonas*. Por su parte los bacteroides se encontraron en un porcentaje del 0.9 del total de las bacterias con la presencia de bacteroidales como el Blvii28.

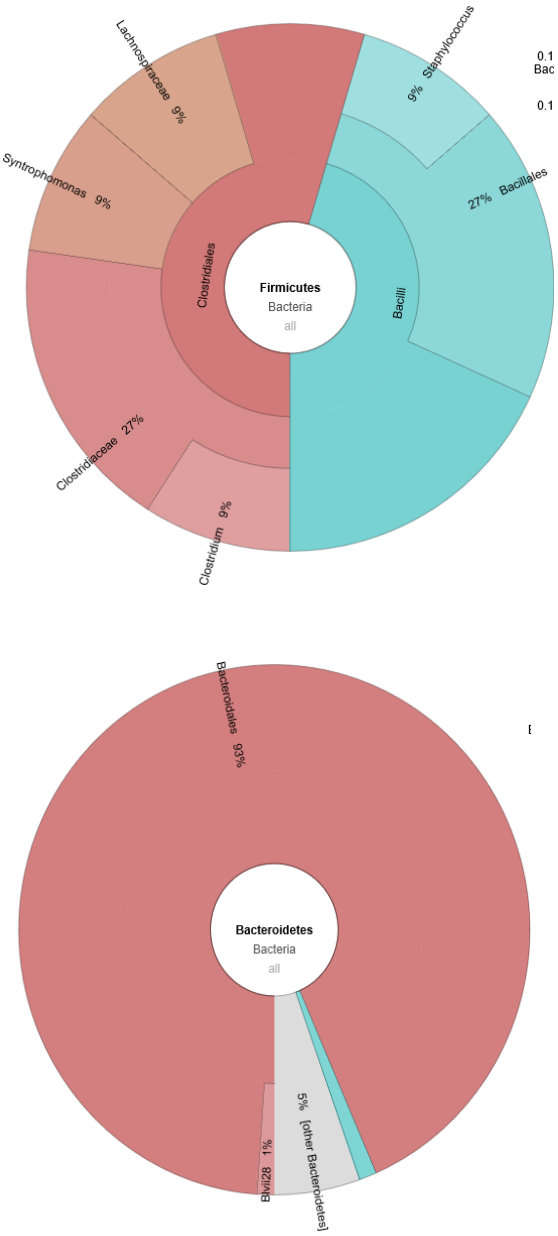


Figura 5. Presencia de los phylum Firmicutes y Bacteroides

En la figura 6 se pueden observar los filos *Spirochaetes* y *Planctomycetes*. De los primeros, también llamados espiroquetas debido a que tienen células enrolladas en forma de sacacorchos o espirales, los cuales permiten que se mueva, se encontraron los géneros *Treponema* y *Leptonema*. Sobre los *Planctomycetes*, se puede mencionar que tienen una alta capacidad de síntesis de esteroles, un tipo de lípidos sintetizados a partir de acetil-coenzima A, a través de la vía HMG-CoA reductasa; el 50 de los planctomycetes corresponde a la familia *Pirellulaceae* que se encuentra comúnmente en muestras de suelo.



Figura 6. Presencia de los phylum Spirochaetes y Planctomycetes

Conclusiones

El uso de la microscopía tradicional aportó información cualitativa de una importante diversidad de componentes de la comunidad microbiana. El objetivo de este trabajo fue la caracterización de la estructura y dinámica de las comunidades de microorganismos que habitan los lodos anaeorbios, mediante la adopción de una estrategia mixta, que integró técnicas de microscopía y de biología molecular.

La caracterización fenotípica reportó la presencia de los géneros *Clostridium, Bacteroides* y *Staphylococcus* en el medio acidogénico, y de *Bacillus* y *Syntrophobacter* en el acetogénico. No se encontraron bacterias sulfatorreductoras en los aislados al realizar las pruebas bioquímicas. Se encontró la presencia de *Methanobacetrium* en los aislados del reactor metanogénico.

La caracterización filogenética reportó la presencia de los filos *Firmicutes* (22%), *Proteobacteria* (12%), Bacteroidetes (10%), Nanoarchaeaeota (9 %), Euryarchaeota (7%), Chloroflexi (3%) y Metazoa (2 %) dentro del reactor metanogénico. Mientras que en el reactor acidogénico se encontró la presencia de Proteobacteria (37%), Bacteroidetes (27%), Chloroflexi (15%), Acidobacteria (11%), el taxón OD1 (3%), Actinobacteria (0.2%), Firmicutes y Synergistetes (0.1%).

Los resultados presentados en este estudio aportan evidencias sobre la dinámica poblacional de reactores anaerobios UASB, durante el tratamiento de lodos residuales. El presente estudio, proporciona los resultados de un análisis preliminar de las comunidades microbianas en reactores anaerobios basado en la secuenciación de amplicón del gen 16S rRNA, utilizando la tecnología de Ilumina y el MinION de Oxford Nanopore Technologies (ONT). Con base a los resultados microbiológicos se buscarán correlaciones con los parámetros de operación que puedan facilitar la comprensión del comportamiento del proceso.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por CONACYT. Patricia Catalina López Vargas agradece a CONACYT por la beca otorgada con número de becario y CVU 637812.

Al laboratorio OpenLab y Solaria Biodata por facilitarnos el uso de sus instalaciones para realizar la secuenciación por minION.

Al departamento de Hidrobiología y al laboratorio de biología molecular de UAM Iztapalapa por permitirnos trabajar en sus instalaciones.

Referencias

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmental Federation (WEF) (1998.). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Washintong DC.

Cajacuri M., Rincón N., Araujo I., Behling E., Gilberto C., Marín J. (2013). Diversidad Microbiológica del lodo anaerobio durante el tratamiento de aguas de producción petroleras venezolanas. *Ing. Invest y tecnol. 14,* no,3 México.

Callejas C., Fernández A., Passegui M., Wenzel J., Bovio P., Borzzaconi L., Etchebehere C. (2019). Microbiota adaptation after alkaline pH perturbation in a full-scale UASB anaerobiv reactor treating dairy wastewater. *Bioprocess and Biosystems Engineering, 42*: 2035–2046.

Corrales L., Antolinez D., Bohórquez J., Corredor A. (2015). Bacterias anaerobias: procesos que realizan y contribuyen a la sostenibilidad de la vida en el planeta. *NOVA, 13*: 55-81.

Díaz M., Espitia S., Molina F. (2002). Digestión Anaerobia, una aproximación a la tecnología. UNIBIBLIOS. Bogotá Colombia.

Etchebehere C. (2019). Microbioma de reactores metanogénicos escala real abriendo la caja negra, 5to curso RED TRITÓN, Ballaterra, Barcelona. Recuperado el 23 de septiembre de 2020, de http://triton-cyted.com/wp-content/uploads/2019/10/Microbioma.pdf

Harris J., Kelley S., Pace N. (2004) New perspective on uncultured bacterial phylogenetic división OP1. *Applied and Enviromental Microbiology. 70*: 845-849.

Hazen T., Rocha A., Techtmann S. (2013). Advances in monitoring environmental microbes. *Current Opinion in Biotechnology, 24*: 526-533.

Hernández L., Hubber D., Luévanos M., Hernández F., Saenz J., Balagurusamy N. *(*2014). Metagenómica: Concepto y aplicación en el mundo microbiano. *Researchgate*. Recuperado el 23 de septiembre de 2020, de https://www.researchgate.net/publication/340720264_Metagenomica_Concepto_y_Aplicaciones_en_el_Mundo_Microbiano

Karakashev D., Batstone J., Angelidaki I. (2005). Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. *Applied and environmental microbiology, 71:* 331-338.

Nygaard A., Tunsjo H., Meisal R., Charnock C. (2020). A preliminary study on the potential of nanopore MinION and Ilumina Mseq 16S rRNA gene sequencing to characterize building-dust microbiomes. *A nature research journal, Scientific Reports 10,* 3209 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-59771-0

Pérez E. (2018). MinION: ¿El dispositivo que secuenciará el primer genoma alienígena? ResearchGate. Revista de Biología Tropical. Recuperado el 23 de septiembre de 2020, de https://www.researchgate.net/publication/328027895_MinION_El_dispositivo_que_secuenciara_el_primer_genoma_alienigena

Rodríguez J. (2014). Tratamiento anaerobio de aguas residuales. Apuntes de Ingeniería Sanitaria. Univerisdad el Valle. Cali Colombia. Disponible en http://www.ingenieroambiental.com/4014/tratamiento545.pdf

Salvadó H., Prenafeta F., Arnabat C., Fernández B., Guivernau M y Canals O. (2005). Aplicación de técnicas microscópicas y moleculares para el análisis de las comunidades microbianas de un digestor anaerobio industrial como herramienta para su digestión. Ponencia presentada en la Entidad de Saneamiento y Depuración de la región de Murcia (esamur). Recuperado el 23 de sep de 2020, de http://www.esamur.com/public/file/ponencia131.pdf

Sandoval C., Vergara M., Arango M., Castillo E. (2009). Microbiological characterization and specific methanogenic activity of anaerobe sludges used in urban solid waste treatment. *Waste Management 29* 704-711.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Decoloración del colorante disperso Azul Navy contenido en un efluente textil

Osornio Paz Karina, Ávila Jiménez Miguel, Castañeda Briones María Teresa, Cruz Colín María del Rocío Espinoza-Castañeda Marisol

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

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

Recibido:
20/marzo/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Biodecoloración, hongos ligninolíticos, azul navy

Keywords:
biodiscoloration, ligninolytic fungi, navy blue

RESUMEN

Se evaluó la capacidad de decoloración de dos hongos ligninolíticos; M1 y F sobre el colorante disperso Azul Navy presente en un efluente resultante del proceso de estampado y en una solución colorante. Previo al tratamiento, los hongos se desarrollaron en medio salino durante 15 días a temperatura ambiente. Los porcentajes de decoloración en la solución fueron de 75.7 ± 5.7 con M1 y 42.2 ± 2.2 con F. El tratamiento biológico del efluente se realizó en tres condiciones: estéril, no estéril y filtrado. Los mejores porcentajes de decoloración fueron en el efluente no estéril; 46.6 ± 1.9 con M1 y 35.0 ± 3.0 con F.

ABSTRACT

The discoloration capacity of Navy Blue dye by two ligninolytic fungi was evaluated. An effluent with dye obtained of a stamped process and a colored solution were used. Previous to treatment, the fungi were growth in saline medium for 15 days at room temperature. The percentages of discoloration for the colored solution were 75.7 ± 5.7 with M1 and 42.2 ± 2.2 with F. The biological treatment of effluent was carried out for three conditions: sterile, no sterile and filtrated. The best percentages of discoloration were for no sterile effluent; 46.6 ± 1.9 with M1 and 35.0 ± 3.0 with F.

Introducción

La industria Textil es una de las más importantes en México, tanto en términos de generación de empleo como de su contribución a la economía y a la industria nacional. Por mencionar un dato, en 2019 aportó 133 mil 407 millones de pesos (mdp) al Producto Interno Bruto (PIB) nominal del país. Esta Industria concentra empresas dedicadas a la fabricación de telas, acabados de productos textiles y fabricación de telas recubiertas, preparación e hilado de fibras textiles y fabricación de hilos (Logística y Comercio Exterior, 2020).

Dentro de los principales procesos que la Industria textil aplica para dar tratamiento a fibras celulósicas y sintéticas, se encuentra el de, acabado, tinción y estampado. Estos últimos son de los más contaminantes ya que para aumentar su eficiencia utilizan emulsionantes, solventes orgánicos e inorgánicos y sobretodo, colorantes.

Los colorantes o pigmentos son sustancias orgánicas capaces de teñir las fibras textiles; éstos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura química o de acuerdo a su método de aplicación. La clasificación por estructura química incluye colorantes azoicos, trifenilmetano y antraquinónicos, entre otros. Los colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos y reactivos pertenecen a la clasificación de uso (Buitrón et al., 2004).

El impacto ambiental que causa este sector es variado, pero el color es el primer signo contaminante que se observa en sus aguas residuales provocando reducción de la transparencia y disminución del oxígeno disuelto, lo que dificulta la función fotosintética de las plantas (Miranda, 2012). La eficiencia de los procesos en la industria textil es directamente proporcional a las características fisicoquímicas de los efluentes generados.

Los efluentes provenientes de esta industria contienen compuestos químicos residuales, con elevada toxicidad y limitada posibilidad de biodegradación en los ecosistemas naturales (Anjaneyulu et al., 2005; Mahmoodi et al., 2009). Los colorantes residuales poseen un aumento en la firmeza, estabilidad y resistencia a la degradación del color lo cual ha provocado que la concentración no disminuya, aún después del tratamiento convencional de estos efluentes (Anjaneyulu et al., 2005; Mahmoodi et al., 2009).

El tratamiento de las aguas residuales de la industria textil se puede realizar mediante métodos fisicoquímicos como: tratamiento con ozono, reacciones fotoquímicas, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y filtración con membranas y biológicos. En las últimas décadas se han desarrollado tratamientos biológicos de aguas residuales utilizando microorganismos. En estos procesos biológicos se utiliza con frecuencia a los hongos de pudrición blanca o ligninolíticos, cuyo nombre proviene de la apariencia parda o blanquecina de la madera luego de ser atacada por estos microorganismos. Los hongos ligninolíticos tienen la capacidad de degradar compuestos orgánicos aromáticos y organoclorados similares a la estructura de los colorantes textiles (Cortazar et al., 2012; Supaka et al., 2004).

El propósito del presente trabajo fue evaluar la capacidad para decolorar el colorante disperso Azul Navy en solución y en un efluente proveniente del proceso de estampado, mediante dos hongos ligninolíticos.

El proceso de estampado comienza con el diseño, se asigna un dibujo. En función del número de colores que contenga el dibujo se graban los cilindros, cada cilindro estampa un color. Los cilindros y la tela preparada se colocan en una máquina estampadora la cual trabaja a una velocidad aproximada de 11 m/min. Al terminar el estampado la tela pasa a una máquina vaporizadora que, a una temperatura de 190 °C fija el color. Posteriormente, a la tela se le quita el exceso de color en una máquina llamada Mezzera, dependiendo del tipo de colorante, se utilizan diferentes productos industriales para lavarla. La tela, ya sin exceso de color, se hace pasar por otra máquina que le brinda el acabado que el cliente solicitó como es ancho, peso y tacto.

Metodología

El efluente utilizado en este proyecto se tomó del proceso de lavado de la tela, de una maquina conocida como Mezzera. Para eliminar el exceso de colorante, la tela fue lavada con sosa cáustica, hipoclorito de sodio y Afcron.

El colorante Azul Navy (AN) utilizado en el estampado de la tela se obtuvo de la mezcla de tres colorantes: Azul F-Oro, Rojo SBL y Negro SBL. Los colorantes son dispersos.

Caracterización del efluente

La caracterización del efluente de la Mezzera se realizó midiendo los parámetros que se establecen en la NOM-014-ECOL-1993: pH, DQO, grasas y aceites y solidos suspendidos totales. Los métodos se ejecutaron con base a las Normas Mexicanas referenciadas en la NOM-002-SEMARNAT-1996. Cada determinación se realizó por triplicado. La concentración de colorante se determinó espectrofotométricamente desarrollando previamente una curva de calibración del colorante a 570 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV 1800.

Los hongos ligninolíticos fueron identificados como M1 y F los cuales fueron aislados de residuos de caña y de madera, respectivamente. Se realizó la resiembra de un tubo de agar inclinado a una botella Roux con agar extracto de malta estéril. El crecimiento de los hongos en

botella Roux fue durante dos semanas a temperatura ambiente. A partir de cada cultivo de los hongos desarrollados se preparó una suspensión de esporas utilizando un medio salino estéril. La composición del medio salino por litro fue la siguiente: 5 g de dextrosa ($C_6H_{12}O_6$), 2 g de fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), 0.5 g de sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), 0.1 g de cloruro de calcio ($CaCl_2$) y 0.5 g de tartrato de amonio ($(NH_4)_2\ C_4H_4O_6$).

Tratamiento de la solución

Por triplicado y en condiciones de asepsia, se prepararon los biorreactores de acuerdo a la tabla 1 y se incubaron durante dos semanas a temperatura ambiente para el crecimiento de los hongos antes de ser expuestos a la solución de colorante de acuerdo a Ávila y colaboradores (2017). Posteriormente, se agregaron 50 mL de la solución colorante estéril. La concentración de AN inicial en los biorreactores fue 2.4 ± 0.33 y 9.6 ± 0.25 ppm, respectivamente para M1 y F.

Tabla 1. Diseño experimental del tratamiento en solución.

identificación biorreactor	Medio salino (mL)	Inóculo (mL)	Observaciones
As	90	10	Tratamiento en solución
T1s	90	10	Testigo hongo
T2s	100	--	Testigo colorante

A este tratamiento se le dio seguimiento midiendo la concentración de colorante remanente mediante espectrofotometría. En condiciones de asepsia, al inicio y cada tercer día durante 14 días, se tomó un mililitro de muestra de los biorreactores As, se centrifugó durante 15 minutos a 10,000 rpm y se obtuvo el espectro de absorción de 190 a 800 nm. El seguimiento de los biorreactores T1s y T2s se realizó al inicio, mitad y final del tratamiento.

Tratamiento del efluente

Para el tratamiento del efluente se aplicó la metodología descrita anteriormente, se prepararon los biorreactores de acuerdo a la tabla 2 y se dejaron crecer durante dos semanas. Después, se agregaron 100 mL del efluente en tres condiciones diferentes: no estéril, estéril y filtrado (Rodríguez, 2018). El efluente se esterilizó en autoclave y el filtrado fue a través de papel. Se utilizó el efluente no estéril (Ben) para evaluar la posibilidad de aplicarlo directamente. El tratamiento con el efluente estéril (Cee) permitió evaluar la actividad de los hongos sobre el efluente. En el efluente filtrado (Def) se evaluó el efecto de los sólidos suspendidos en la decoloración. El propósito del testigo T1en fue observar si se realizaba la decoloración sin la presencia de los hongos M1 y F. El testigo T2ee se utilizó como referencia.

Tabla 2. Diseño experimental de biorreactores con efluente.

identificación biorreactor	Medio salino (mL)	Inóculo (mL)	observaciones
Ben	90	10	Efluente no estéril
Cee	90	10	Efluente estéril
Def	90	10	Efluente filtrado
T1en	100	--	Testigo efluente no estéril
T2ee	100	--	Testigo efluente estéril

Resultados y discusión

Caracterización del efluente

En la tabla 3 se presentan los resultados de la caracterización del efluente y los Límites Máximos Permisibles (LMP) de acuerdo a la NOM-002-SEMARNAT-1996. Los parámetros evaluados cumplen con la normativa vigente. Los sólidos suspendidos totales es el parametro más cercano al LMP y consiste de residuos de fibra que se generan durante el proceso de producción.

Tabla 3. Resultados de la caracterización del efluente.

Parametro	Mezzera	NOM-002-SEMARNAT-1996 LMP
pH	8.09 ± 0.030	5.5 – 10.0
DQO (mg/L)	44.2 ± 1.65	240
Grasas y aceites (mg/L)	34.2 ± 12.07	100
Solidos suspendidos totales (mg/L)	118.7 ± 60.7	125

La curva de calibración del colorante AN se determinó a 570 nm y fue lineal en el intervalo de 0 a 270 ppm, el coeficiente de correlación (R) resultó ser 0.99991. La concentración del colorante AN en el efluente fue 17.4 ± 1.7 ppm.

Tratamiento de la solución

Los dos hongos utilizados en los tratamientos se desarrollaron de diferente forma en los biorreactores. El hongo M1 creció en la parte media con una morfología algodonosa blanca y el hongo F creció en la superficie, presentando elevación convexa de color verde olivo y contorno blanco.

En el tratamiento con el hongo M1 se observó una ligera decoloración en los primeros cinco días, enseguida de esto la velocidad de decoloración aumentó y se mantuvo hasta el final del tratamiento (Figura 1). El hongo F llevó a cabo la decoloración hasta el día 5 (Figura 2). Los testigos de colorante (T2s) desarrollados para este tratamiento mostraron una ligera decoloración.

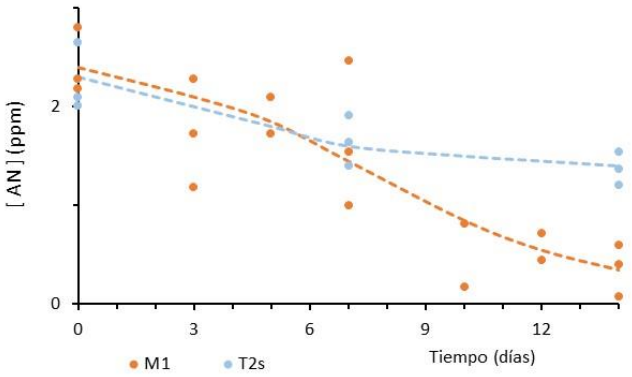


Figura 1. Tratamiento de decoloración de la solución de AN con el hongo M1.

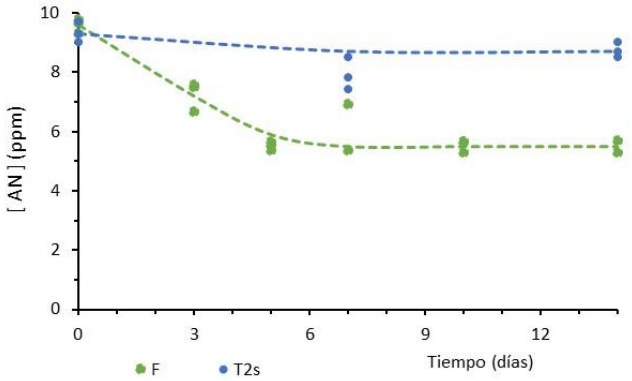


Figura 2. Tratamiento de decoloración de la solución de AN con el hongo F.

En la tabla 4 se presentan los porcentajes de decoloración de los tratamientos. La concentración inicial de AN en los tratamientos fue diferente; 2.4 ± 0.3 para M1 y 9.6 ± 0.3 para F. Los porcentajes de decoloración alcanzados fueron: 75.7 ± 5.7 y 42.2 ± 2.2 para el hongo M1 y F, respectivamente. Estos resultados no se pueden comparar debido a que las concentraciones iniciales fueron diferentes. A mayor concentración inicial de colorante la decoloración fue menor, probablemente debido a un efecto tóxico.

Tabla 4. Porcentaje de decoloración en la solución por hongo.

Hongo	M1	F
Concentración inicial AN (ppm)	2.4 ± 0.33	9.6 ± 0.25
% decoloración	75.7 ± 5.7	42.2 ± 2.2

Tratamiento del efluente

En la figura 3 se presenta la gráfica de concentración contra tiempo para el tratamiento del efluente no estéril (Ben). Se observó decoloración por ambos hongos y los testigos (T1en). Los hongos decoloraron el efluente durante los primeros siete dias de tratamiento. Después de este tiempo no se observó mayor decoloración del efluente. La decoloración observada en los testigos (16.2 ± 2.8 %) es factible debido a la posible presencia de microorganismos propios del efluente.

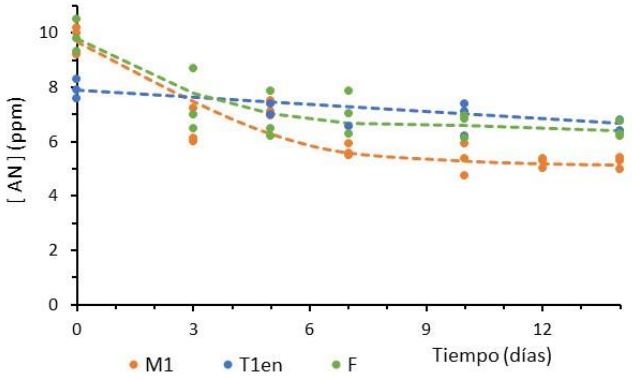


Figura 3. Tratamiento de decoloración del efluente no estéril.

La gráfica del tratamiento del efluente estéril (Cee) se presenta en la figura 4. De igual forma que para el efluente no estéril se observa decoloración con ambos hongos. Los hongos mostraron actividad durante los primeros cinco días, posterior a esto no se presentó mayor decoloración. Los testigos (T2ee) no presentaron decoloración como era de esperarse ya que al ser un efluente estéril no fue posible el desarrollo del consorcio microbiano propio. Por lo tanto, la decoloración observada en los tratamientos (Cee) con los hongos M1 y F se debe a su actividad.

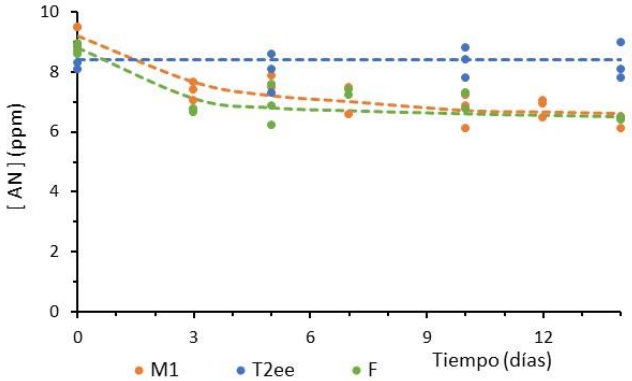


Figura 4. Tratamiento de decoloración del efluente estéril.

Los tratamientos con el efluente filtrado (Def) presentaron un comportamiento de decoloración similar al observado con los efluentes no estéril y estéril (Figura

5). La actividad de decoloración se presentó solo durante los primeros cinco días.

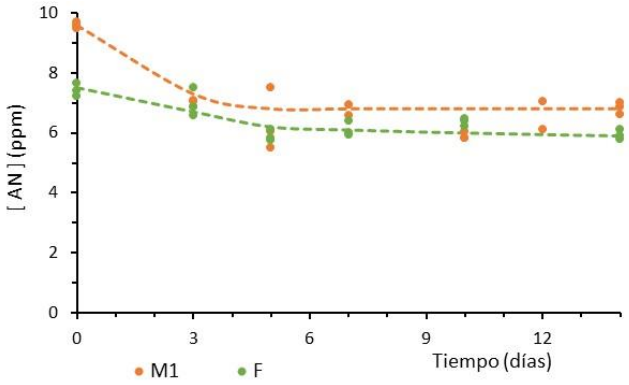


Figura 5. Tratamiento de decoloración del efluente filtrado.

Los porcentajes de decoloración de los hongos M1 y F para las tres condiciones del efluente se presentan en la tabla 5. Los porcentajes de decoloración alcanzados en los tres diferentes efluentes fueron menores a los alcanzados en el tratamiento de la solución de AN. La presencia de los compuestos utilizados en el lavado de la tela disminuyeron la actividad de los hongos. Los mejores resultados, con ambos hongos, se dieron con el efluente no estéril siendo mejor el tratamiento con M1.

Tabla 5. Porcentaje de decoloración en el efluente.

Tratamiento	M1	F
Ben	46.6 ± 1.9	35.0 ± 3.0
Cee	26.4 ±.3.2	26.2 ± 0.6
Def	27.9 ± 3.7	19.7 ± 1.9
T1en	16.2 ± 2.8	

Conclusiones

Los parámetros determinados para la caracterización del efluente cumplen con los Límites Máximos Permitidos conforme a la NOM-002-SEMARNAT-1996. Los hongos M1 y F fueron capaces de decolorar una solución de colorante. Se observó que a mayor concentración inicial de colorante el porcentaje de decoloración fue menor, probablemente debido a un efecto tóxico. Los hongos fueron capaces de llevar a cabo la decoloración del efluente en menor proporción que en la solución de colorante. Las sustancias utilizadas en el proceso de lavado de la tela influyen en la capacidad de decoloración de los hongos. El testigo del efluente no estéril presentó decoloración, lo cual fue posible debido al consorcio microbiano presente en el efluente. Los hongos realizaron la mayor decoloración en el efluente no estéril.

Referencias

Anjaneyulu Y., Sreedhara Chary N., Suman Raj D.S. (2005). Decolourization of industrial effluents–Available methods and emerging technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245-273.

Ávila Jiménez M., González Arias E., Castañeda Briones M.T., Cruz Colín M.R., Chávez Martínez M., Espinosa Castañeda M. (2017). Efecto del tiempo de crecimiento sobre la biodegradación fúngica del verde de malaquita. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, QV676-681.

Buitrón G., Quezada M., Moreno G. (2004). Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology*, 92, 143-149.

Cortazar Martínez A., González Ramírez C.A., Coronel Olivares C., Escalante Lozada J.A., Castro Rosas J, Villagómez Ibarra J.R. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia*, 28, 187-199.

Logística y Comercio Exterior (2020). Estado de la industria textil en México, Comercio Exterior. Recuperado el 17 de octubre del 2020. https://www.logycom.mx/blog/estado-industria-textil-mexico.

Mahmoodi N.M., Arami M., Gharanjig K. (2009). Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titania nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 1, 312-317.

Miranda E. (2012). Agua Simple. México: Agua residual de la industria textil http://www.aguasimple.org.mx/revistav4/index.php?option=com_content&view=article&id=272:ique-podemos-hacer-contra-las-sequias&catid=45:notas-de-agua-v4&Itemid=6, 13 de febrero del 2018.

Rodríguez García M.J. (2018). Degradación del colorante Negro 38 presente en efluente textil mediante un hongo ligninolítico. Tesis Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

SEMARNAT (1998). 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.

Supaka N., Juntongjin K., Damronglerd S., Delia M.L., Strehaiano P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal*, 99, 169-176.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Aislamiento e identificación de bacterias cultivables de la zona de raíz de granada roja (Punica granatum) en un huerto del Tephé Ixmiquilpan, Hidalgo, México

Campoy Otero Emelia[1], Santana Vázquez Armando[1] Estrada Bárcenas Daniel[2], Estrada Mora Juan Carlos[2], Hernández Moreno Mayra Mónica[1], Aguilar Ayala Ismael[1]

[1]Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, Avenida de los Barrios Número 1, Colonia Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, C.P. 54090, Estado de México.
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados CINVESTAV, IPN. Avenida IPN 2508, San Pedro Zacatenco, GA Madero, C.P. 07360, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: ecojc@unam.mx

Recibido:
18/marzo/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Piocianina, bacteriocinas, rizobacterias

Keywords:
Pyocyanin, bacteriocins, rhizobacteria

RESUMEN

La microbiota bacteriana asociada a la zona de raíz sintetiza ácidos orgánicos, fitohormonas, péptidos, pigmentos y metabolitos bioactivos. Se determinó la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) del suelo, textura y pH. Los aislamientos bacterianos se identificaron mediante pruebas morfológicas y el metabolismo a través del sistema API20NE para el género *Pseudomonas*. El análisis molecular de PCR utilizando iniciadores universales para la secuenciación del gen 16s ARNr. La secuencia consenso resultante de cada una de los aislados se comparó con el programa nBLAST del Centro Nacional NCBI. El suelo resulto ser Franco-arenoso con un pH de ligeramente a moderadamente alcalino y una CICT de bajo a medio. Se identificaron las especies *Bacillus subtilis*, *Erwinia bilingea* en la zona de raíz y *Pseudomonas soli, P. oryzihabitans, P. putida y P. chlororaphis* como endofíticas. *P. soli* ha sido descrita recientemente (2014), con nuevo registro. *P. oryzihabitans,* es nativa de la rizosfera.

ABSTRACT

The bacterial microbiota associated with the root zone synthesizes organic acids, phytohormones, peptides, pigments and bioactive metabolites. The Cation Exchange Capacity (CEC) of the soil, texture and pH were determined. Bacterial isolates were identified by morphological tests and metabolism through the API20NE system for the genus Pseudomonas. Molecular PCR analysis using universal primers for 16s rRNA gene sequencing. The consensus sequence resulting from each of the isolates was compared with the NCBI National Center's nBLAST program. The soil was found to be sandy loam with a pH of slightly to moderately alkaline and a CICT of low to medium. The species *Bacillus subtilis*, *Erwinia bilingea* in the root zone and Pseudomonas soli, *P. oryzihabitans*, *P. putida* and *P. chlororaphis* were identified as endophytic. *P. soli* has been described recently (2014), with a new record. *P. oryzihabitans*, is native to the rhizosphere.

Introducción

frutales domesticados, se originó en el sur de Asia y fue ampliamente cultivada desde la India hasta el Mediterráneo durante tiempos antiguos (4000 a 3000 años antes de Cristo). En América fue introducida por los españoles durante la conquista, adaptándose a zonas cálidas y áridas de México y Estados Unidos. Los principales países productores y exportadores incluyen a China, India e Israel, Egipto, España. En América del Sur Perú, Chile, Argentina y Brasil son los principales productores. El rendimiento habitual por árbol es de 40 a 50 kg con un promedio de 15 a 20 Ton/hectárea, en plantaciones tecnificadas se logran productividades de 25 a 30 Ton/hectárea, dependiendo de la variedad (Espinoza et al.,2017)

La planta se caracteriza por crecer como arbusto o en forma de árbol con alturas que van de los 5 a 10 metros, aunque algunos son enanos de 1 a 2 metros con raíces nudosas, sus frutos son globosos climatéricos de 5–12 cm de diámetro, los cuales maduran unos seis a siete meses después de la floración, alcanzando un peso de 200 a 700 gramos, las flores pueden presentare solitarias, en parejas o racimos. Los óptimos rendimientos del cultivo se dan en suelos bien drenados, arcillosos con mínima profundidad de 30 centímetros, además de ser tolerante a suelos calcáreos y pH alcalino.

En los países donde se siembra granada los cultivos se desarrollan en suelos con arcillas pesadas, franco arcilloso, francos, arcilloso-arcilloso, arenosos ricos en humus, tierra negra (Chernozem), suelos amarillos (Zheltozen), suelos aluviales, colinas rocosas secas, suelos alcalinos, suelos ricos en cal, en podzol-arcilla, arenas costeras y gravas; no obstante, los mejores suelos para su cultivo considerados fértiles son aquellos ricos en humus, con buen drenaje (Teixeira da Silva et al., 2013). Es un frutal estrictamente de riego, siendo más tolerante al exceso de humedad que a las sequías (Velázquez, 2017).

En México, crece en un clima subtropical, tropical seco o semiárido con verano lluvioso, a altitudes que van de 740 m.s.n.m. en Cuatro Ciénegas, Coahuila hasta los 1850 m.s.n.m., en Apaseo el Alto Guanajuato, en Sonora, Baja California y Chihuahua (Mondragón y Juárez, 2008; Mondragón, 2012), en Hidalgo (Escudero, 2016). En Guanajuato, uno de los principales cultivares comerciales es 'Apaseo', que se caracteriza por tener frutos grandes color amarillo-anaranjado y sabor dulce, y el 'Apaseo tardía' (Velázquez, 2017).

La mayor parte de la granada mexicana se consume como fruta fresca, se utiliza como materia prima para fabricar licores a nivel artesanal, como bebida refrescante, jugos (Mondragón, 2012, Espinoza et al., 2017).

El conocimiento que se tiene es sobre su importancia económica, cultural, nutritiva y fitoquímica. Es rica en vitaminas, principalmente vitamina K, lípidos, azúcares y fibra, minerales como potasio y fósforo, es fuente mediana de folatos, con un alto contenido en antioxidantes como fenoles, polifenoles y antocianinas, se le atribuyen propiedades nutracéuticas y farmacológicas (López-Mejía et al., 2010).

Desde el punto de vista microbiológico, existen pocos estudios relacionados con especies fitopatógenas, asociadas a los cultivos de granada, se ha reportado la presencia de hongos en suelo, hoja, tallo y raíz, y en fruto, sobre todo cuando éste se encuentra almacenado o en anaquel, con grandes pérdidas económicas en cosecha o postcosecha, entre los géneros de importancia que se cita, se encuentra al género *Xantomonas Pseudomonas, Erwinia* y *Agrobacterium* entre otros (Rodrigues, et al., 2019).

Raupach y Kloepper (1998), reportan que una consorcio integrado por *Bacillus pumilus, B. subtillis,, Curtobacterium faccumfaciens,* favorecieron la resistencia a patógenos en el pepino. En maíz se ha visto que éste incrementa su resistencia a la sequía cuando se exponen a un consorcio de *Pseudomonas putida*, *Sphingomonas* sp*, Azospirillum brasilense* y *Acinetobacter* sp. (Molina-Romero et al., 201), la resistencia de *A. thaliana* contra hongos patógenos aumenta con la inoculación *de Xanthomonas sp., Stenotrophomonas sp.,* y *Micobacterium sp.* (Berendsen *et al.,* 2018). *P. agglomerans* E325, mediante la acción antibiótica es capaz de suprimir el crecimiento del fitopatógeno *Erwinia amylovora* en flores de manzana (Schlechter *et al.*, 2019).

Sobre el conocimiento de la microbiota asociada a la zona de la rizosfera en el cultivo de la granada, hemos encontrado que es un área poco explorada, son casi nulos los estudios, la mayoría de los trabajos han descrito algunas especies bacterianas, pero en otro tipo de cultivos, no en granada. El papel que juegan estos microorganismos en estos microhabitats, ya sea como endosimbióticos o asociados en la zona de la rizosfera, juegan un papel fundamental como promotores del crecimiento vegetal (PGPB) y como biocontroladores de poblaciones externas.

Bajo estas premisas, de la existencia de escasos o nulos reportes sobre la microbiota asociada a cultivos de granada, nos dimos a la tarea de estudiar de manera exploratoria como una primera fase del proyecto, el aislar e identificar las bacterias cultivables en muestras

de suelo y raíz asociadas a la rizosfera de un cultivo en el Tephé, Ixmiquilapan, en el estado de Hidalgo, que junto con los municipios de Chilcuahutla, Meztitlán y Tasquillo representan una de las regiones de mayor importancia económica en el cultivar "Apaseo tardía". Cerca de 200 huertos están certificados por SENASICA, producen anualmente 170 toneladas de granada beneficiando a 300 productores de la región (SAGARPA, 2014). Pero enfrentan una serie de problemáticas relacionadas con la tecnología para poda y el riego, y la nula aplicación de tecnología para la fertilización y el control de plagas e infecciones microbianas, lo que trae consigo una baja calidad en frutos, que reduce la posibilidad de que el producto sea exportado, sumado a que la producción es estacional, con solo 30 días al año, que hace que los productores malbaraten su producto con tal de venderla (Velázquez, 2017).

Metodología

Ubicación de la zona de estudio

El huerto comercial de granada roja cultiva "Apaseo tardía", se ubica en la comunidad el Thepé, en el kilómetro uno de la carretera 30 municipio de Ixmiquilpan, estado de Hidalgo, México, localizado a una altura de 1682 m.s.n.m. y en las coordenadas 20° 26' 11.8" Latitud Norte y 99° 10' 21.5" Longitud Oeste. Ixmiquilpan está dentro del Eje Neovolcánico, su orografía está compuesta de lomeríos y su geología es propia del periodo cuaternario. En cuanto a hidrografía, se posiciona en la región del Pánuco, en la cuenca del río Moctezuma del cual derivan los ríos Chicavasco y Tula que atraviesan el municipio (INEGI, 2014).

El clima presente es Seco semicálido, con temperatura media anual de 19.3 °C, siendo diciembre y enero los meses más fríos con una temperatura media anual de 14.6 °C, mientras que mayo y septiembre son los meses más cálidos con una temperatura media anual de 24.5 °C, todo esto con registros de la estación meteorológica de Ixmiquilpan que van de 2002 a 2013. Para la precipitación anual, el nivel promedio observado es de 362.9 mm siendo los meses de julio y septiembre con mayor precipitación media anual de 74.2 mm y los meses de enero y diciembre con menor precipitación media anual de 2.3 mm (Velázquez, 2017).

Análisis edafológicos

Se eligieron tres arboles al azar en el huerto de granada, se tomaron muestras de suelo y raíz hasta una profundidad de aproximadamente 10 cm., se conservaron en bolsas de plástico a temperatura ambiente.

Análisis bacteriológico

Se determino la textura, capacidad de intercambio catiónico y pH siguiendo las técnicas descritas por Muñoz et al. (2013).

Determinación de bacterias en suelo

Se preparó una muestra compuesta de suelo por cada repetición, se tamizó con una malla de 2 mm de diámetro poro y se pesaron 5 g, se homogenizó en 50 ml de agua destilada estéril, se dejó reposar por diez minutos y se resembro en agar nutritivo, agar YDC y Muller Hinton, todos a pH 7, se incubo 24 hr a 30°C.

Se obtuvieron cultivos puros y se realizó la caracterización morfológica de cada una de las colonias bacterianas, su identificación celular se realizó mediante la tinción de Gram y la caracterización morfológica de las colonias.

Determinación de bacterias en raíz

Se tomaron muestras de raíz a 10 cm de profundidad, se cortaron pequeños trozos de 5 mm de longitud y se sumergieron durante dos minutos en una solución de hipoclorito de sodio al 5%, se enjuagaron con agua destilada estéril por cinco minutos, se cortaron trozos de 1-2 cm de largo, y sumergió en la parte superior de una columna de agua estéril, se dejaron a temperatura ambiente por 72 horas, se realizaron siembras placas de agar nutritivo, BHI y agar YDC , colocando una gota de la suspensión y distribuyendo sobre la caja realizando un rayado típico.

Las placas se incubaron a 28º C por 72 h. a temperatura ambiente y la caracterización se realizó siguiendo el mismo procedimiento utilizado en suelo.

Identificación molecular de los aislamientos bacterianos en raíz

A partir de aproximadamente 500 mg de biomasa de cada aislamiento se procedió a la extracción de ADN, por medio del kit ZR Fungal/Bacterial DNA MiniPrep. La cantidad de ADN obtenido se midió a partir del espectrofotómetro de microplacas Epoch (Biotek).

Del ADN total obtenido, se hicieron alícuotas de 100 ng/µl, para la PCR y la amplificación del gen 16s ARNr con los oligonucleótidos 27F y 1492R de acuerdo con las condiciones previamente descritas por Lane (1991). Se utilizó un gel de agarosa al 1% para comprobar el tamaño del fragmento esperado (1500 nt) por una hora a 100V.

La secuenciación (SANGER) del gen 16s ARNr fue realizada por el Laboratorio Nacional de. Servicios Experimentales del CINVESTAV con el cual se obtuvieron

dos secuencias (800 nt de cada secuencia) por cada oligonucleótido.

Las secuencias fueron editadas manualmente por medio del programa Chromas 2.4 (2012) conformando una secuencia consenso, por cada aislamiento. Las secuencias consenso de cada una de las muestras se comparó con el programa nucleotide BLAST del Centro Nacional de Información Biotecnologica (NCBI) para encontrar similitudes entre secuencias biológicas y determinar la especie.

Resultados y discusión

Los análisis edafológicos mostraron que se trata de un suelo franco arenoso con un contenido de entre 43% y 80% de arena, 0% a 50% de limo y 0% a 20% de arcilla, un pH de neutro a ligeramente alcalino (7.52-8.31) y un intercambio catiónico de medio (255.31) a alto (38.5).

La textura del suelo es una propiedad indicadora de su fertilidad (Navarrete et al., 2011), los resultados muestran que el suelo en estudio presenta una clase textural franco arenosa, que provee condiciones físicas y químicas adecuadas para el establecimiento y nutrición de las plantas de granada roja (*Punica granatum*), al favorecer un ambiente de aireación y drenaje adecuados, la formación y desarrollo de una estructura moderadamente estable, que permite el paso de las raíces; así como la retención del agua, la oxigenación y regulación térmica necesarias para el desarrollo de los consorcios de microorganismos que, en función del pH de la solución del suelo, favorecen la nutrición vegetal.

El pH registrado, que va de ligera a moderadamente alcalino, corresponde con el de suelos de zonas de climas seco a semiseco, que presentan valores de precipitación menores a 400 mm anuales (INEGI, 2008), indica que la saturación de bases en el suelo pudiera limitar el desarrollo de los microorganismos de la rizósfera.

Por tratarse de un Calcisol de textura media (INEGI, 2007), la capacidad de intercambio catiónico registrada es media, ya que el porcentaje de arcillas, que en promedio es menor de 20%, limita la cantidad de espacios disponibles para la retención de cationes intercambiables, asociado con el pH moderadamente alcalino.

En cuanto al análisis bacteriológico, se obtuvieron un total de 15 aislamientos en suelo y 16 en raíz. El morfotipo celular predominante en suelo fue la forma bacilar Gram negativos y algunos cocobacilos Gram negativos y bacilos Gram positivos formadores de endospora (figura 1). La forma celular bacilar y la presencia de la endospora de acuerdo con la literatura concuerda con el género Bacillus, reportado como parte de la microbiota de la rizosfera, se le ha atribuido un papel primordial como promotor del crecimiento, Mientras qué en raíz, la forma bacilar fue la predominante y algunos cocobacilos, todos ellos Gram negativos.

Hasta el momento se han podido identificar algunos aislamientos que presentan características morfológicas de cultivo (figura 2), sus características bioquímicas primarias catalasas, oxidasa, peroxidasa, OF y mediante el sistema de identificación API 20 NE (Figura3), identificado de manera complementaria a través de la extracción y secuenciación de ADN del gen 16s ARNr por medio del kit ZR Fungal/Bacterial DNA MiniPrep.

El análisis bacteriológico de las muestras de raíz, indican la presencia de dos géneros bacterianos, el género *Erwinia*, especie *billingiae* y el género *Pseudomonas* ambas son Gram negativas, reconocidas como agentes patógenos (Agrios 2005, Botero-Ospina et al 2013 y Trigiano et al 2008) (Tabla 4). El caso de *E. billingiae* puede colonizar el medio de la planta gracias a la síntesis de exopolisacáridos, a la formación de biofilm, motilidad y quimotaxis hacia extractos de la planta, tiene la capacidad de producir compuestos quelantes de hierro cuando éste hace falta en el suelo. Ha sido aislada en árboles de manzana y pera en Alemania, España y Polonia, también se le asocia con daños en cerezas, espino y olmo, frutos inmaduros y copas de flores enfermas. Invade tejidos necróticos de plantas, se consideran invasores secundarios. Palacio-Bielsa et al 2012).

En cuanto al género *Pseudomonas*, el análisis molecular revelo la presencia de *Pseudomonas soli, P. oryzihabitans, P. putida y P. chlororaphis.* Está reportado que P. *chlororaphis* secreta piocianina, al parecer es la responsable de generar en mayor medida el efecto supresor en la zona de rizosfera, de acuerdo con la literatura, induce a las células a generar especies reactivas de oxígeno dando como resultado daños en el DNA, lípidos y proteínas, afectando su función y causando mutaciones (BRITIGAN, et al., 1999). *Pseudomonas chlororaphis*, está reportada como un hospedero no patógeno, produce rhamnolipidos con ácidos grasos con acción emulsificante y reductora de la tensión del agua con actividad antibacteriana y antifúngica (Gunter, 2004).

Pseudomonas soli es una especie de registro relativamente nuevo, produce una serie de lipopéptidos como la xantolisina A, a quien se le atribuye actividad antifúngica y antibiótica contra bacterias Gram positivas, juega un importante rol en la formación del biofilm, lo que le facilita la colonización de las superficies (Pascual et al 2014), hasta el momento no se ha reportado como agente patógeno de algún frutal. En tanto que *P. oryzihabitans*, se reporta con una amplia distribución,

que va desde suelos, ambientes húmedos, agua mineral embotellada, acuíferos, agua estancada, desagües, restos de petróleo, gasolina y formaldehidos, en ambientes hostiles, además de tolerar glifosato en concentraciones menores a 20 mM. Se considera nativa de rizosfera de guisante, mostaza india y *Galega orientalis*, aunque también se considera de interés hospitalario ya que se ha encontrado en desagües y equipo de terapia respiratoria. Tiene interés biotecnológico, ya que se aplica como biocontrol de larvas de nematodo y promotor de crecimiento en plantas, y en la industria, como alternativa en la producción de vitamina C, además de ser un excelente degradador de tolueno y pesticidas organoclorados (Gutierres et al. 2009; Silva 2015).

Pseudomonas putida también se ha reportado en agua y suelo a temperatura ambiente y principalmente en suelos contaminados con altas concentraciones de hidrocarburo. Es un quimiótrofo aerobio y no es patógeno de plantas y animales, así que se considera ambientalmente inocuo. Se ha propuesto como una especie con alto potencial biotecnológico pues ese ha visto que es capaz de inhibir el crecimiento de B. subtilis (Timmis 2002, Tuleva 2002).

Los resultados obtenidos brindan la posibilidad de nuevas líneas de investigación, encaminadas hacia seguir explorando cómo se comportan las poblaciones bacterianas de la zona de raíz en el estado fenológico del cultivo. También sería conveniente analizar el potencial fitopatógeno de las especies de Pseudonomas, pues de acuerdo con la literatura algunas cepas pueden comportarse como tal y finalmente invita a estudiar el aislamiento e identificación de las moléculas bioactivas reportadas como antimicrobianos. En este sentido contamos con resultados preliminares sobre el efecto antagónico de *P. orizihabitans y P. clororaphis* en bacterias de interés médico como *E. coli, Staphylococcus aureus, Bacillus y Salmonella,* un campo también no abordado, y poder también abordarlo con bacterias fitopatógenas de gran importancia agrícola.

Se cuenta con un aislamiento fluorescente aislado de la raíz, identificado, como GRIX 1 (figura 2e), se encuentra aún en proceso de confirmarse su identificación, creemos que, dadas las características de cultivo y de ser bacilos Gram negativos con agregación celular característica probablemente se trate de *P. fluorescens,*

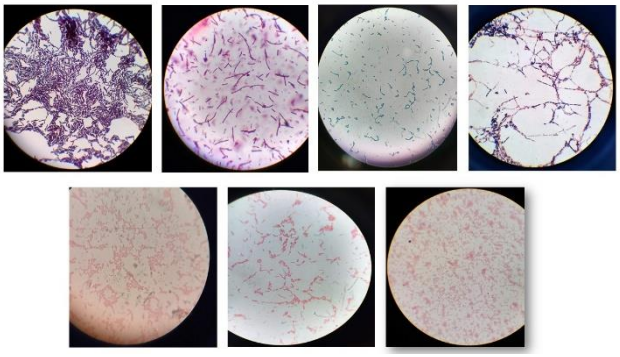


Figura 1. Morfotipos Gram positivos y Negativos aislados de la zona de la rizosfera.

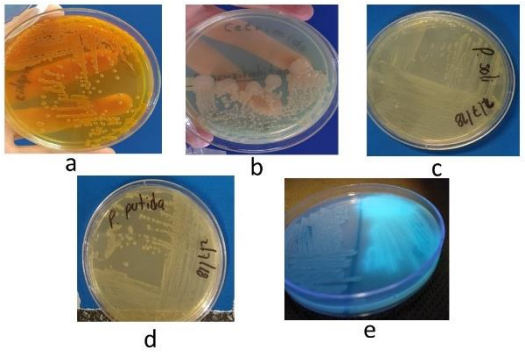


Figura 2. Cultivo del género *Pseudomonas*. **A.** *P. clororaphis* en medio Muller Hintos. **B.** *P. orizihabitans* en medio Cetrimida**, C.** *Pseudomonas soli* en medio BHI**, D.** *P putida* **en medio Muller Hinton, E.** Cultivo fluorescente en medio Cetrimida (aún no identificado).



Figura 3. Pruebas bioquímicas por API 20NE a los ailsmientos del género *Pseudomonas:* **A.** *P.cloroaphis*, **B** *P. putida*, **C.** P. *orizihabitans.*

Conclusiones

La presencia de *P. chlororaphis, P. oryzihabitans, P. soli, P.* putida en las muestras de suelo y raíz, contribuyen al conocimiento sobre la microbiota de la rizosfera del cultivo de granada del Tephé, Ixmiquipan, Hidalgo, un campo poco explorado. La presencia de aislamientos Gram positivos, de forma bacilar y con la capacidad de formar edospora, y las características de cultivo, suponen la presencia del género *Bacillus,* también reportados en la literatura como parte de la microbiota de la zona de ráiz con función relevante como promotoras del crecimiento vegetal.

Agradecimientos

Agadecemos las facilidades otorgadas a la asignatura de Procariotas y Virus por las facilidades otorgadas en el uso de sus instalaciones, así también al labpratoro de edafología de la Unidad de Prototipos (UBIPRO) FES Iztacala, UNAM y a la Colección de Cultivos Microbianos y al Laboratorio Nacional de. Servicios Experimentales del CINVESTAV, IPN por la secuenciación de las especies y resguardo de las cepas respectivamente.

Referencias

Agrios G. N. (2005). Plant pathology. *Fifth Edition. Elsevier Academia Press*. P. 45-55.

Berendsen R.L., Vismans G., Yu, K., Song Y., De Jonge R., Burgman W.P., Burmolle M., Herschend J., Bakker P., Pieterse C.M.J. (2018). Disease-induced assemblage of a plantbeneficial bacterial consortium. *ISME J. 12:*1496–1507.

Britigan B.E., Railsback, M.A. Cox, C.D. (1999.) The Pseudomonas aeruginosa secretory product pyocyanin inactivates alpha1 protease inhibitor: implications for the pathogenesis of cystic fibrosis lung disease. *Infection and inmunity, 67*(3), p. 1207–1212

Botero-Ospina MJ, Castaño ZJ, Saldarriaga CA, Castro T.A M. (2013). Manual práctico de bacteriología vegetal. Práctica 16. Uso del esquema de Shaad para identificación de bacterias fitopatógenas. Editorial Universidad de Caldas. 146-154.

Escudero M., Y., E. (2016). Efecto del acigigib sobre el agrietamiento y la calidad del fruto de la granada roja cv. Apaseo tardia (*Punica granatum*). Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNA, México.

Espinoza P., J., R., Díaz P., D., Ordoñez B., P., L., Mancilla F., P.F., Palma R. Y. (2017). Granado (*Punica granatum* L.) La nueva alternativa en la reconversión sustentable de cultivos en Chihuahua. Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria, Tecnológico de Monterrey, 5 (1): 4-18.

Gunter lV NW, Núñez A, Fett W, Salaiman DKY. (2004). Production of rhamnolipids by Pseudomonas chlororaphis, a nonpathogenic bacterium. *Apl Env Mic. 71*(5): 2888-2293.

Gutierres B.D.C, Hernández M.A.M., Corrales R.L.C. Pseudomonas oryzihabitans: un microorganismo de creciente interés científico. Cie Biol. 7(11): 103-112.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2007). Conjunto de datos vectoriales edafológicos escala 1:250 000, serie II. Aguascalientes, México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2008). Conjunto de datos vectoriales escala 1:1 000 000, unidades climátaicas. Aguascalientes, México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

López-Mejía O.A., López-Malo A. Palou E. (2010). Granada (*Punica granatum* L): una fuente de antioxidantes de interés actual. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, 4* (1): 64-73.

Mondragon J,C. (2012). Breeding Mexican pomegranates to improve productivity and quality and increase versatility of uses. *Options Méditerranéennes A, 103*: 61-66.

Molina-Romero D., Baez A., Quintero-Hernandez V., Castaneda-Lucio M., Fuentes-Ramirez L.E., Bustillos-Cristales M.D.R., Rodriguez-Andrade O., Morales-Garcia Y.E., Munive A., and Munos-Rojas J. (2017). Compatible bacterial mixture, tolerant to esiccation, improves maize plants growth, *Plos One, 12*: 0187913.

Mondragón J.C., Juárez C.S. (2008). Granada Roja. Guía para su Producción en Guanajuato. Folleto Técnico Núm. 2 Instituto de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Centro de Investigación del Centro Campo Experimental Bajío, Celaya, Guanajuato, México.

Muñoz I.D.J, Soler A.A., López G.F., Hernández M.M.M. (2013), Edafológica, Manual de métodos de análisis de suelos. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, México.

Navarrete S.A., Vela C.G., López B.J, Rodríguez G.M.L. (2011). Naturaleza y utilidad de los indicadores de calidad del suelo. *Contactos, 80*, 29–37, México

Palacio-Bielsa A., Rosella M., Llop P., López MM. (2012). Erwinia spp. from some fruit tres: similarities and differences among pathogenic and non-pathogenic species. *Trees. 26*: 13-29.

Raupach G.S., Kloepper J.W. (1998). Mixtures of plant growth-promoting rhizobacteria enhance biological control of multiple cucumber pathogens. *Phytopathology, 88*: 1159-1164.

Rodriguez P.A., Rothballer M., Chowdhary S.P., Nussbaumer T., Gutjahr C., Falter-Braun P. (2019). Systems Biology of Plant-Microbiome Interactions. *Molecular plant, 12*: 804-821.

Schlechter R.O., Miebach M., Remus-Emsermann M.N.P. (2019). Driving factors of epiphytic bacterial communities: A review. *Journal of Advanced Research, 19*: 57-65.

Silva F. (2015). Pseudomonas (Flavimonas) oryzihabitans. *Rev Chil Infect. 32*(4): 445-446.

Teixeira da Silva J., A., Singh R., T., Narzary D., Verma N., Tarachand M., D., Ranade S., A. (2013). Pomegranate biology and biotechnology: A review. *Sci Hort. 160*: 85-107.

Timmis K.N. (2002). Pseudomonas putida: a Cosmopolitan opportunist par excellence. *Env Micro. 4* (12): 779-781.

Trigiano R., N., Windham M., T., Windham A.S. (2008). Plant pathology. Concepts and Laboratory Exercises. Chapter 6. Pathogenic prokaryotes. George Hlofy y Felix L. Lukezic. CRC Press. 45-56.

Tuleva B.K, Ivanov G.R., Christova N.E.. (2002). Biosurfactant production by a new Pseudomonas putida strain. Z *Naturforsch. 57c*: 356-360.

Velázquez Paniagua M.A. (2017). Evaluación del efecto del nitrato de potasio en la brotación de yemas y efecto del ácido giberélico en la calidad del fruto de granada roja (*Punica granatum*) 'Apaseo tardía'. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, México.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto antagónico de *Pseudomonaschlororaphis* y *Pseudomonasoryzihabitans* sobre bacterias de interés médico

Alvarado Pérez Luis Fernando[1], Campoy Otero Emelia[1], Santana Vázquez Armando[1], Estrada Bárcenas Daniel[2], Estrada Mora Juan Carlos[2], Huidobro Salas María Elena[1]

[1]Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, Avenida de los Barrios Número 1, Colonia Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, C.P. 54090, Estado de México.
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados CINVESTAV, IPN. Avenida IPN 2508, San Pedro Zacatenco, GA Madero, C.P. 07360, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: ecojc@unam.mx

Recibido:
18/marzo/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Psudomonas,
Metabolitos secundarios,
Kirby-Bauer

Keywords:
Psudomonas,
Secondary metabolites,
Kirby-Bauer

RESUMEN

Se realizó un estudio exploratorio para evaluar el efecto de *Pseudomonas chlororaphis* y *Pseudomonas oryzihabitans* aisladas de raíz de granada en el crecimiento de bacterias de interés médico. El género *Pseudomonas* se caracteriza por la capacidad de metabolizar sustratos, producir pigmentos y otros metabolitos secundarios con efecto biocida como mecanismo para el control de poblaciones microbianas. Las cepas de *P. chlororaphis* y *P. oryzihabitans* se cultivaron en caldo nutritivo a 30°C por siete y veintiún días. Posteriormente se tomaron alícuotas, se centrifugaron a 10,000 rpm/10 minutos, y se avaluó su efecto *Staphylococcus aureus, Salmonella sp. y Bacillus subtilis* mediante la prueba de Kirby-Bauer. Ambas cepas de *Pseudomonas* mostraron actividad inhibitoria en *Staphylococcus aureus, Salmonella* sp. *y Bacillus subtilis.*

ABSTRACT

An exploratory study was carried out to evaluate the effect of *Pseudomonas chlororaphis* and *Pseudomonas oryzihabitans* isolated from pomegranate root on the growth of bacteria of medical interest. The genus Pseudomonas is characterized by the ability to metabolize substrates, produce pigments and other secondary metabolites with a biocidal effect as a mechanism for the control of microbial populations. The *P. chlororaphis* and *P. oryzihabitans* strains were cultured in nutrient broth at 30° C for seven and twenty-one days. Afterwards, aliquots were centrifuged at 10,000 rpm/10 minutes, and their effect was evaluated on *Staphylococcus aureus*, *Salmonella sp.* and *Bacillus subtilis* using the Kirby-Bauer test. Both strains of *Pseudomonas* showed inhibitory activity in *Staphylococcus aureus*, *Salmonella* sp. and *Bacillus subtilis*.

Introducción

Como producto de las interacciones microbianas, la respuesta por parte de los microorganismos es la producción de metabolitos secundarios con actividad biológica variada y con clara incidencia en la supervivencia del organismo (Evangelista y Moreno, 2007). Un metabolito secundario es una molécula derivada del metabolismo secundario, incluyen diferentes tipos de compuestos, como los pigmentos, toxinas, inhibidores enzimáticos, agentes inmunomoduladores, antagonistas y agonistas de receptores, pesticidas, agentes antitumorales y promotores del crecimiento en plantas (Marinelli 2012; Cano, 2011)

Los géneros *Bacillus* y *Pseudomonas* se han propuesto como organismos potenciales para en la agricultura (Brill, 1981) dada su capacidad como potenciales productores de metabolitos, como un mecanismo de control de poblaciones microbianas, especialmente en la zona de raíz, así como su capacidad de sintetizar hormonas que favorecen el desarrollo de vegetales, reconocidas como promotoras del crecimiento vegetal (Holguín, 2008). Entre los grupos bacterianos de importancia en la producción de metabolitos bioactivos se encuentran principalmente a los Actinomicetos como los principales productores (Cano, 2011).

Fravel (2005) demostró la capacidad antimicrobiana de diferentes especies del género Pseudomonas, *Pseudomonas chlororaphis, Pseudomonas aureofaciens, Pseudomonas fluorescens* y *Pseudomonas syringae,* en el control de enfermedades en plantas. Estas especies se han encontrado asociadas a la zona de la rizosfera de, por ejemplo, en cultivos de Uchuva (*Physalis peruviana)* y se les ha atribuido la capacidad de sintetizar y liberar compuestos orgánicos volátiles frente a posibles agentes patógenos (Matilla, 2017).

Bloemberg,, et al., (2000) reportan a *Pseudomonas* sp. como productora de pirrolnitrinas, 2,4-diacetilfluoroglucinol (DAPG), fenacinas y pioluteorina. En un estudio realizado por Fakhouria, et al., (2001) reportan que *Pseudomonas* sp es capaz de producir N-mercapto-4-formilcarbostiril (Cbs) con efecto contra *Fussarium oxysporum* f. sp. *lycopersici, Fusarium culmorum, Cladosporium cucumerinum* y *Colletotrichum lagenarum*; lipopéptidos extraídos de *Pseudomonas fluorescens* mismos que contienen valina y treonina, los cuales exhibieron actividad antibacteriana (Shu-Wei Yang, et al., 2004); viscosinamida, piocianina y cianuro de hidrógeno los cuales son de interés para el biocontrol de poblaciones (Haas y Défago, 2005); pirroles (Lorenzo, et al., 2006); furanomicina con actividad antimicrobiana contra *Bacillus megaterium, Dickeya dadantii* y *Erwinia amylovora* (Trippe, et al., 2013); nunamicina y nunapeptina con actividad antimicrobiana frente a *Rhizotocnia solani* y *Phytum aphanidermatum* (Michelsen, et al., 2015).

En un estudio realizado por Nereus , et al., (2005) se demostró que *Pseudomonas chlororaphis* es capaz de producir ramnolípidos con poder de desintoxicar el suelo de forma inocua. *Pseudomonas oryzihabitans y Pseudomonas cepacia* producen 2,5-Diketo-D-Gluconato, intermediario para la formación de ácido L-ascórbico (Gutiérrez, et al., 2009)

A la fecha los trabajos reportados sobre el efecto antagónico en bacterias versan alrededor del estudio de metabolitos bioactivos de origen vegetal y fúngico. Y si bien, existen reportes sobre el papel del género *Pseudomonas* como uno de los géneros de mayor importancia en la zona de la rizosfera, quién juega un rol importante como biocontroladora de poblaciones no autóctonas, atribuido a su capacidad de producir moléculas bioactivas con efecto antagónico en diversos frutales como zarzamora, manzana, pera, brócoli entre otros, y dado que son nulos los trabajos sobre la evaluación antagónica en bacterias de interés médico, se dio el interés en poder determinar el efecto antagónico *Pseudomonas chlororaphis* y *Pseudomonas oryzihabitans* aisladas de raíz de granada de la comunidad del Tephé Ixmiquilpan Hidalgo, México en el crecimiento de *Salmonella* sp. *E. coli, Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis.*

Metodología

Obtención de las cepas

Las cepas de *Pseudomonas chlororaphis* y *Pseudomonas oryzihabitans* fueron aisladas de raíz de un cultivo de granada. Se identificaron con la secuenciación (Sanger) de la región 16s ribosomal con los oligonucleótidos los oligonucleótidos universales 27F y 1492R de acuerdo a las condiciones previamente descritas por Lane (1991).

Las cepas de *Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis* y *Salmonella* sp. fueron proporcionadas por parte de la Colección de Cultivos Microbianos (CDBB) del CINVESTAV, IPN. Se mantuvieron en medio Mueller-Hinton (MH) a 4°C.

Obtención de los sobrenadantes bacterianos

Se prepararon cultivos bacterianos iniciales de *P. chlororaphis* y *P. orizyhabitans* a una concentración de $1.5X10^8$ UFC/ ml de acuerdo con el estándar 0.5 de Mac Farland, se incubaron a una temperatura de 30° durante siete y veintiun días. Se centrifugaron a 10,000 rpm / 10 minutos.

A los sobrenadantes se les asignó una clave para identificar el día siete y de 21 días, de tal manera que la cepa de *P. chlororaphis* se le asignó la clave Cl7 (siete días) y Cl21 (veintiún días). También se asignó la clave Clv para identificar al tratamiento con *P. chlororaphis* como cultivo vivo aplicado a los sensidiscos.

En el caso de *P. oryzhabitans,* los sobrenadantes se identificaron como Oz7 y Oz21 (sobrenadante de 21 días) y OZv (cultivo vivo).

Ensayo para determinar la actividad antagónica

Se realizó un ensayo mediante la técnica de Kirby-Bauer, empleando un inóculo de $1.5X10^8$ UFC/ml para *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* y *Salmonella* sp, según el estándar 0.5 de McFarland. Se realizó un diseño en bloques al azar, estableciendo como unidad experimental una caja de Petri con agar Muller Hinton, con seis tratamientos:

Grupo 1 (Cl7): Sobrenadante de *P. chlororaphis* (siete días de incubación); Grupo 2 (Cl21): Sobrenadante de *P. chlororaphis* (veintiún 21 días de incubación); Grupo 3 (Clv): *P. chlororaphis* (cultivo vivo de 21 días), Grupo 4 (Oz7): Sobrenadante de *P. oryzhabitans* (siete días de incubación); Grupo 5 (Oz21): Sobrenadante de *P. oryzhabitans* (veintiún 21 días de incubación); y Grupo 6 (Ozv): *P. oryzhabitans* (cultivo vivo de 21 días), con seis repeticiones.

Los cultivos se incubaron a 35°C durante 24 horas y se midieron los halos de inhibición.

Resultados y discusión

La tinción de Gram confirmo las características célulares de *Pseudomonas* citadas en la literatura, de ser bacilos rectos o ligeramente curvos Gram negativos, con arreglo característico y no formadoras de esporas. (Figura 1).

En medio agar Infusión Cerebro Corazón (BHI), las colonias características de *P. chlororaphis y P. oryzhabitans* son brillantes, húmedas, blancas a rosaceas, borde liso, convexas (Figura 2).

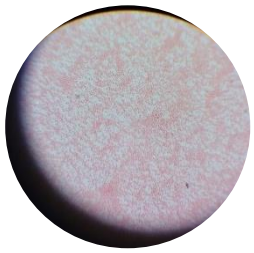


Figura 1. Tinción de Gram *de Pseudomonas*



Figura 2. Cultivo de *P. chlororaphis y P. oryzhabitans*

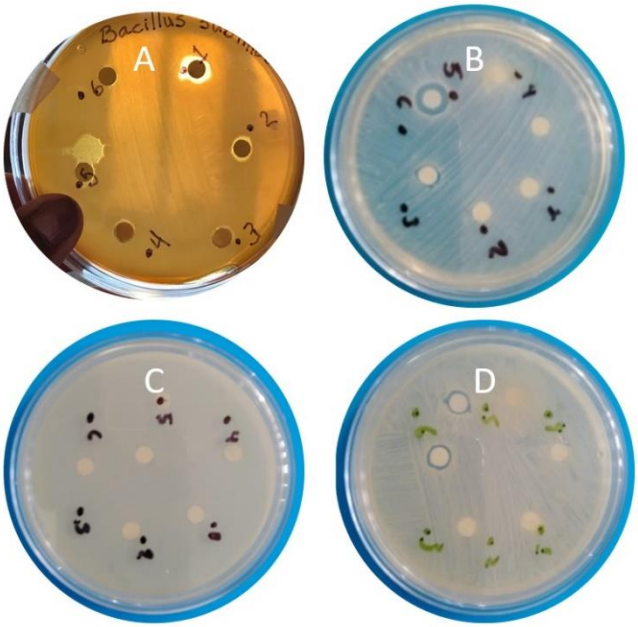


Figura 3. Prueba de Kirby-Bauer en *B. subtilis (A), Salmonella* sp (B), *E. coli (C)* y *S. aureus (D)* utilizando los sobrenadantes de *P. chlororaphis (CL7 y Cl21)* y *P. oryzihabitans (Oz7 y Oz21)* y las cepas vivas (Clv y Ozv)

Tabla 1. Valores promedio de los halos de inhibición en mm.

	B. subtilis		*Salmonella* sp		*S. aureus*	
UE	Cl21	Ozv	Cl21	Ozv	Oz7	Ozv
1	NE	7.8	NE	7.8	6.2	7.7
2	NE	NE	6.0	NE	NE	8.3
3	6.9	9.8	6.0	6.3	6.0	7.4
4	NE	NE	7.0	7.8	6.3	7.8
5	NE	7.7	6.0	10	7.0	9.1
6	6.1	7.0	7.3	6.5	8.2	7.6
x̄	2.1	5.38	5.38	6.4	5.61	7.98

La cepa de *P. orizihabitans* (Oz7) mostró tener efecto inhibitorio para *S. aureus*, lo cual es trascendental para la investigación ya que *P. oryzihabitans* no ha sido reportada anteriormente con propiedades farmacológicas, sin embargo Pérez, *et al.,* (2014) reportan que *P. oryzihabitans* es capaz de inhibir a *B. cepacia*, microorganismo responsable de importantes patologías para el ser humano que pueden llegar a causar serias complicaciones respiratorias (Pegues, 2017) *B. cepacia* son bacilos gramnegativos aeróbicos obligados no fermentadores de glucosa y catalasa positiva. La inhibición por parte de *P. oryzihabitans* sugiere la producción de metabolitos secundarios que inhiben como enzimas extracelulares, lipasas y amilasas (Pérez, *et al*., 2014).

De acuerdo con la literatura, *P. chlororaphis* secreta piocianina, que, a través de su capacidad de reducción, induce a las células a generar especies reactivas de oxígeno (Britigan, *et al*., 1999) dando como resultado daños en el DNA, lípidos y proteínas, afectando su función y causando mutaciones. La piocianina secretada por *P. chlororaphis* es responsable de generar en mayor parte el efecto supresor en la zona de rizosfera donde se encuentra.

Farías, et al., (2006), concluyen que la producción de metabolitos secundarios bioactivos, es dependiente de la fuente de carbono para *Pseudomonas*. Villa Gómez (1999) encuentra que *Pseudomonas fluorescentes* es capaz de sintetizar y de utilizar distintos metabolitos secundarios con efecto antimicrobiano. Los metabolitos implicados son pirroles, floroglucinol, sideróforos, fenacinas, antibióticos, pirrolnitrin y ácido cianhídrico. En otro estudio se encuentra que *Pseudomonas* es capaz de producir bacteriocinas, toxinas bioactivas proteicas, las cuales poseen la capacidad de inhibir a otros microorganismos (Condori & Corrales, 2012).

Vanegas y Ramírez (2016), a través de una cinética de crecimiento para *Pseudomonas fluorescens* encontraron a temperaturas menores de 33°C, existe una relación directa entre biomasa y la síntesis de metabolitos secundarios, ante las condiciones de estrés por consumo de nutrientes. En un trabajo realizado por (Frías , et al., 2006), reportan que la capacidad de *Pseudomonas* para producir metabolitos secundarios, sideróforos y proteasas, pero no HCN. Por otro lado, Vanegas y Ramírez (2016) proponen que la producción de metabolitos secundarios se da en función de la disponibilidad de nutrientes en el medio. El medio de cultivo utilizado y las condiciones de crecimiento juegan un papel crucial, ya que se han registrado diferencias notorias en el efecto inhibitorio cuando se utilizan diferentes medios de cultivo (Villa Gómez, 1999; Vanegas & Ramírez, 2016).

Andreogloua, *et al.,* (2003) realizan un trabajo donde analizan la actividad de *P. oryzhabitans* bajo condiciones variables de humedad y temperatura en suelos (hábitat, propios de la especie). Los datos que se obtuvieron mostraron que las temperaturas óptimas de crecimiento de *P. oryzhabitans* fue entre 25 a 30°C, lo cual concuerda con lo citado por (Dussart, et al., 2003) de que, en suelos húmedos, son los rangos óptimos de crecimiento. Este dato es de suma importancia para el estudio, pues los resultados obtenidos mostraron que *P. oryzhabitans* (Ozv) cuando se aplicó como cultivo vivo en los pozos mostró un mayor efecto inhibitorio para *B. subtilis, Salmonella* sp. *y S. aureus,* lo cual sugiere que la producción de substancias bioactivas que pudieran tener efecto biocontrolador pudieran sintetizarse como mecanismo de control por alguna señalización química probablemente inducida, lo que juega un papel primordial en la zona de la rizosfera en donde habitan estas cepas.

Los datos obtenidos en esta investigación exploratoria son relevantes, pues si bien *P. chlororaphis* y *P. oryzihabitans* se reportan como bacterias productoras de sustancias bioactivas que podrían estar implicadas en los mecanismos de biocontrol microbianas en la zona de raíz, y siendo escasos o casi nulos los estudios sobre su posible efecto en cepas bacterianas de interés médico, abre una posibilidad de poder estudiar cuales podrían ser aquellos metabolitos bioactivos con efecto antagónico, además de la producción de sideróforos, pigmentos, bacteriocinas entre otros (Pérez, et al., 2014).

En torno a este aspecto, anteriormente se ha estudiado a *Pseudomonas* por su capacidad de generar supresión de enfermedades en las plantas lo cual sucede a través de dos procesos alternativos. El primero se refiere a la supresión general, la cual es atribuida a las interacciones con la comunidad microbiana, lo cual se traduce a la competencia por los recursos disponibles (Mazzola, 2002; Weller, et al., 2002).

El segundo proceso, es la supresión directa, en donde se ha podido observar que mediante la adición de un suelo supresivo (1-10% p/p) (presencia de bacterias biocontroladoras) con suelo libre de microorganismos (van der Voort, et al., 2016), se da la supresión mediante la liberación de substancias bioactivas volatilizadas como lo son antibióticos y sideróforos (Weller, et al., 2002).

Hecho que lleva a sugerir la conveniencia en buscar nuevos principios activos con gran potencial en el área agrícola para controlar especies fitopatógenas. También abre el horizonte a buscar principios activos con efecto antagónico en bacterias de causantes de infecciones en el hombre.

Frente a los estudios enfocados a la inhibición de microorganismos por parte de *Pseudomonas*, la mayoría, se enfocan como un importante recurso para el desarrollo de plaguicidas, fungicidas y especialmente el combate de fitopatógenos, sin embargo, dejan a un lado la posibilidad de poder estudiar los metabolitos que ella sintetiza como posibles precursores para el desarrollo de fármacos para el uso humano.

Conclusiones

El efecto antagónico de los sobrenadantes y cultivo vivo de *P. chlororaphis* y *P. oryzihabitans* en *Staphylococcus aureus, Salmonella* sp. *y Bacillus subtilis,* confirman la capacidad que tienen estas especies en el control de poblaciones bacterianas, atribuible quizás a la síntesis de

sustancias bioactivas, lo que sugiere que la bacteria se comporta de esta misma manera en la zona de raíz, lo que realza su función biocontroladora de poblaciones microbianas. También abre la posibilidad de estudiar los parámetros de crecimiento óptimos de cultivos en el laboratorio para inducirla a la síntesis estos metabolitos bioactivos cómo candidatos a la búsqueda de nuevos principios activos con efecto para el desarrollo de nuevos recursos antimicrobianos.

Agradecimientos

Agadecemos las facilidades otorgadas a la asignatura de Procariotas y Virus por las facilidades otorgadas en el uso de sus instalaciones, así también al laboratorio de edafología de la Unidad de Prototipos (UBIPRO) FES Iztacala, UNAM. y a la Colección de Cultivos Microbianos y al Laboratorio Nacional de. Servicios Experimentales del CINVESTAV, IPN por la secuenciación de las especies y resguardo de las cepas respectivamente.

Referencias

Andreogloua Vagelas, Wood, Samaliev, Gowen. (2003). Influence of temperature on the motility of *Pseudomonas oryzihabitans* and control of Globodera rostochiensis. *Soil Biology & Biochemistry, 35*, 1095–1101.

Bello D., Santo Tomás J., Díaz de Villegas M.E., Bell A., Torres E., Villa P. (2006). Purificación parcial del Pioverdin a partir de caldos de fermentación de *Pseudomonas aeruginosa PSS*. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, 40(1), 36-39.

Benintende, S. Sánchez, C., s.f. FAC-UNDER. [En línea] Available at: http://www.fca.uner.edu.ar/files/academica/deptos/catedras/microbiologia/parte_de_unidades_10_y_11_microorganismos_del_suelo.pdf.

Bloemberg G., Wijfjes A., Lamers G., Stuurman N., Lugtenberg B. (2000). Simultaneous Imaging of *Pseudomonas fluorescens WCS365* Populations Expressing Three Different Autofluorescent Proteins in the Rhizosphere: New Perspectives for Studying Microbial Communities. *The American Phytopathological Society,* 13(11), 1170-1176.

Brill W.J., (1981). Investigación y ciencia. [En línea] Available at: https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/microbiologa-industrial-105/microbiologa-agrcola-6932

Britigan B.E., Railsback M.A. Cox C.D. (1999). The *Pseudomonas aeruginosa* secretory product pyocyanin inactivates alpha1 protease inhibitor: implications for the pathogenesis of cystic fibrosis lung disease. *infection and immunity, 67*(3), p. 1207–1212.

Cano M.A. (2011). Interacción de microorganismos benéficos en plantas: *micorrizas, trichoderma spp. Y pseudomonas spp. U.D.C.A, pp*. 15-31.

Chin-A-Woeng T., Bloemberg G. Lugtenberg B. (2002). Phenazines and their role in biocontrol by *Pseudomonas bacteria*. *New Phytologist, 157*(3), pp. 503-523.

Condori R.E. Gorrales R. (2012). Bacteriocinas producidas por *Pseudonomas aeruginosa* y su acción inhibitoria frente a Helicobacter pylori. Cusco: s.n.

Dussart L., Dupont J., Zimmerlin I., Lacroix M., Saiter J., Junter G., Juenne T. (2003). Occurrence of sessile *Pseudomonas oryzihabitans* from a karstified chalk aquifer. *Water Research*, 1593–1600.

Evangelista Z. Moreno A. (2007). Metabolitos secundarios de importancia farmacéutica producidos por Actinomicetos. *BioTecnología,* pp. 37-50.

Fakhouria W., Walkera F., Voglerb B., Armbrusterc W., Buchenauera H. (2001). Isolation and identification of N-mercapto-4-formylcarbostyril, an antibiotic produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Phytochemistry, 58*, 1297–1303.

Fravel (2005). Commercialization and implementation of biocontrol. Rev. Phytopathol., Volumen 43, p. 337–59.

Farías A., Mesa J., Tacoronte J.E., Villa P., Martínez I., Torres E., Acosta,M. (2006). Detección y aislamiento de metabolitos antimicrobianos producidos por *Pseudomonas aeruginosa cepa PSS* para el control de hongos fitopatógenos. Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal, 10(2), 143.

Gutiérrez D.C., Hernández A.M. Corrales L.C., (2009). *Pseudomonas oryzihabitans*: un microorganismo de creciente interés científico. Publicación Científica en Ciencias biomédicas, 7(11), pp. 103-112.

Haas D. Défago G., (2005). Biological control of soil-borne pathogens by *fluorescent pseudomonads*. *Nature Reviews Microbiology*,1-13.

Holguín G., (2008). A comunicación entre bacterias y plantas. Ciencia - Academia Mexicana de Ciencias, 59(2), pp. 72-78.

Lane DJ. (1991). 16S/23S rRNA sequencing. In: *Stackebrandt E, Goodfellow M (eds)*. Nucleic Acid Techniques in Bacterial Systematics. John Wiley & Sons: New York, NY, USA. pp 115–147.

Lorenzo M., Frías A., Villa P. del Valle M. (2006). Detección por cromatografía de capa fina (CCF) de metabolitos antinfúngicos producidos de *Pseudomonas*

aeruginosa cepa PSS. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, *Issue 1,* pp. 27-30.

Marinelli M. (2012). Real Academia Nacional de Farmacia. Obtenido de Monografía XXXV: Biocatálisis aplicada a la obtención de fármacos y productos de alto valor añadido.

Matilla K. (2017). Bacterias rizosféricas como fuente de antibióticos. Alianzas y Tendencias, pp. 14-21.

Mazzola M. (2002). Mechanisms of natural soil suppressiveness to soilborne diseases. Antonie van Leeuwenhoek, Volumen 81, p. 557–564.

Merino L.A. (2007). *Pseudomonas aeruginosa*: una bacteria con personalidades múltiples. *Revista Argentina de Microbiología, 39*(3), p. 143.

Michelsen C., Jensen H., Venditto V., Hennessy R. Stougaard P. (2015). Bioactivities by a crude extract from the Greenlandic *Pseudomonas sp*. In involves the nonribosomal peptides, *nunamycin and nunapeptin. PeerJ,* 1-16.

Nereus G.I., Nuñez A., Fett W. Solaiman D., (2005). Production of Rhamnolipids by *Pseudomonas chlororaphis*, a Nonpathogenic Bacterium. *Applied and environmental microbiology, 71*(5), p. 2288–2293.

Pegues D.A., (2017). http://www.antimicrobe.org/. [En línea] Available at: http://www.antimicrobe.org/b19.asp#:~:text=PATHOGENESIS,to%20MICs%20for%20planktonic%20B. [Último acceso: 14 Agosto 2020].

Pérez y Terrón, R., Gonzalez Montfort T. S. Muñoz Rojas, J. (2014). Antagonismo microbiano asociado a cepas bacterianas provenientes de jitomate *(Lycopersicum esculentum Mill) y maíz (Zea Mays). Revista Iberoamericana de Ciencias,* 1(3), pp. 53-60.

Shu-Wei Yang S.-W., Xu L., Mierzwa R., He, L., Terracciano J., Patel, M., . . . Chu, M. (2004). Two novel antibiotics, Sch 419558 and Sch 419559, produced by *Pseudomonas fluorescens:* effect on activity by overexpression of RpoE. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 3333–3338.

Trippe K., McPhail K., Amstrong D., Azevedo M., Banowetz G. (2013). *Pseudomonas fluorescens SBW25* produces furanomycin, a non-proteinogenic amino acid with selective antimicrobial properties. *BMC Microbiology, 13*(111).

Van der Voort M., Kempenaar M., van Driel M., Raaijmakers, J.M., Mendes R. (2016). Impact of soil heat on reassembly of bacterial communities in the rhizosphere microbiome and plant disease suppression. *Ecology Letters,* 19, 375–382.

Vanegas D., Ramírez M. (2016). Correlación del Crecimiento de Pseudomonas fluorescens en la Producción de Polihidroxialcanoatos de Cadena Media (PHAMCL) mediante Modelos Primarios de Gompertz, Logístico y Baranyi. *Información Tecnológica, 27*(2), pp. 87-96.

Villa Gómez P.M. (1999). Producción de metabolitos a partir de *Pseudomonas fluorescentes* para su uso en el control biológico de hongos fitopatógenos. La Habana: s.n.

Weller D.M., Raaijmakers J.M., McSpadden Gardener B.B. Thomashow L.S. (2002). Microbial populations responsible for specific soil suppressiveness to plant pathogens. *Annual Review of Phytopathology,40*, pp. 309-348.

Young G., (1947). Pigment Production and Antibiotic Activity in Cultures of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology, pp. 109*-117.

Química de alimentos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Maduración postcosecha de frutos de *Myrtillocactus geometrizans (Mart. ex Pfeiff.) Console*, tratados con 1 – MCP

Dorantes-Murillo Cristian Emmanuel, Trujillo-Hernández Antonia, Mandujano–Piña Manuel

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Laboratorio de Fisiología vegetal y Colección de cultivos bacterianos. Av. De los Barrios No. 1, Tlalnepantla de Baz, Edo. de México. C.P. 05490. México.

*Autor para correspondencia: antruher@unam.mx

Recibido:
13/marzo/2020

Aceptado:
30/octubre/2020

Palabras clave:
1-metilciclopropeno, maduración, garambullo

Keywords:
1-methylcyclopropene, maturation, garambullo

RESUMEN

El fruto de *Myrtillocactus geometrizans* conocido como garambullo posee un alto potencial económico, se consume como fruta de temporada y mínimamente procesado, presenta corta vida postcosecha por lo cual es importante buscar alternativas para aumentar su vida en anaquel. El 1-MCP (1-metilciclopropeno) tiene una alta afinidad por los receptores del etileno por lo que es utilizado para prolongar la vida de anaquel de los frutos. En este trabajo se evaluó la maduración de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* en dos estados de maduración: verdes y rojos, a los cuales se les aplico 1-MCP, y se les registro peso, firmeza, actividad respiratoria, solidos solubles totales, acidez titulable y contenido de azucares. Los resultados mostraron diferencias en la pérdida de peso y firmeza, no se observaron diferencias en actividad respiratoria, contenido de azucares, acidez titulable y sólidos solubles totales en los frutos tratados con 1-MCP.

ABSTRACT

The fruit of *Myrtillocactus geometrizans* known as garambullo has a high economic potential, it is consumed as a seasonal and minimally processed fruit, it has a short post-harvest life, so it is important to look for alternatives to increase your shelf life. 1-MCP (1-methylcyclopropene) has a high affinity for ethylene receptors, so it is used to prolong the shelf life of fruits. In this work the ripening of the fruits of *Myrtillocactus geometrizans* in two ripening stages was evaluated, to which 1-MCP was applied, and weight, firmness, respiratory activity, total soluble solids and sugar content were recorded. The results showed differences in weight loss and firmness, no differences were observed in respiratory activity, content of sugars, titratable acidity and total soluble solids in the fruits treated with 1-MCP

Introducción

Myrtillocactus geometrizans es una especie endémica de México que pertenece a la familia Cactaceae del orden de las Caryophyllales, crece en zonas áridas y semiáridas, en los estados de Tamaulipas, Nuevo León, Zacatecas Oaxaca, Guerrero, Puebla, Veracruz, Michoacán, Jalisco, Estado de México, San Luis Potosí, Querétaro, Hidalgo y Guanajuato. Su fruto es conocido como garambullo, desde el punto de vista botánico es una baya redonda y lisa, de 1 a 2 cm de diámetro de color púrpura, sin espinas y comestible, la pulpa presenta una consistencia gelatinosa, de color que va de rojo a morado intenso. El fruto contiene elementos nutritivos como el calcio, vitamina C y betalaínas. Su época de producción se da durante los meses de junio a septiembre, por lo que en esta época se puede encontrar en los mercados locales de los estados donde se desarrolla (Bravo- Hollis y Sánchez-Mejorada, 1978; Guzmán-Maldonado et al., 2010). No existe información sobre el punto óptimo de maduración para su cosecha, por lo que los colectores locales se basan en su experiencia (Herrera- Hernández et al., 2011).

De acuerdo con algunos autores el fruto es muy apreciado por sus características organolépticas, se consume fresco o mínimamente procesado, como mermeladas o jaleas (Hernández – López, et al., 2008), también se utiliza para elaborar dulces, nieves, helados, paletas, agua fresca y licor (Bravo- Hollis y Sánchez-Mejorada, 1978). El fruto de Garambullo posee corta vida poscosecha, ya que se recolecta en la madurez para su consumo, se ha reportado que si el fruto se refrigera a 4 ° C o congela a -2 ° C, se mantiene en buen estado hasta por 50 días (López-Palestina et al., 2019).

Por otro lado, es sabido que la maduración y senescencia de productos agrícolas es regulada por el etileno, fitohormona que estimula la expresión de genes que codifican para las enzimas relacionadas con los cambios durante la maduración y/o senescencia (Balaguera et al., 2015). El etileno tiene varias funciones en la poscosecha, por un lado, ocasiona que los frutos adquieran las características organolépticas óptimas para su consumo, y por otro es responsable de la senescencia de los tejidos, generando efectos desfavorables en la calidad (Bapat et al., 2010). Existen diversos métodos para prevenir el efecto del etileno, uno de ellos consiste en bloquear la unión del etileno a su receptor mediante la aplicación de sustancias como tiosulfato de plata, diazociclopentadieno y el 1-metilciclopropeno (Serek et al., 2006).

El 1-MCP (1-metilciclopropeno) es una olefina cíclica, que ocupa los receptores del etileno de manera irreversible, bloqueando la cascada de transducción de señales que conllevan a la expresión de genes relacionados con la respuesta al etileno (In et al., 2013). La afinidad del 1-MCP por los receptores es diez veces mayor a la del etileno y actúa a más bajas concentraciones (Blankenship y Dole, 2003). El compuesto no es tóxico, es inodoro, estable a temperatura ambiente, además, es de fácil aplicación y altamente eficaz para proteger a muchas especies agrícolas de la acción del etileno: plantas en maceta, vegetales, flores cortadas y frutos (Hubert, 2008).

En el mercado existen productos comerciales que liberan 1-MCP (1-metilciclopropeno) al combinarse con el agua, estos son ™SmartFresh y EthylBloc® ambos han mostrado resultados positivos en la conservación de diversos vegetales, flores y frutos tanto climatéricos como no climatéricos (Serek et al., 2006).

Debido a la corta vida postcosecha del fruto y a su potencial como alimento nutritivo es importante buscar alternativas para aumentar su vida en anaquel, por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar la maduración de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* tratados con 1-MCP en dos estados de maduración del fruto.

Metodología

Recolección de los frutos

Se colectaron 500 frutos de Garambullo en la localidad de Venta Salada, perteneciente al municipio de Coxcatlán, Puebla ubicada en los 97° 11’ 48” y 97° 12’ 13” longitud oeste y a los 18° 16’ 45” y 18° 17’ 9” latitud norte, en los paralelos 18° 07’ 54” y 18° 21’ 06” de latitud norte, y los meridianos 96° 59’ 06” y 97° 12’ 06” de longitud occidental. Colinda al norte con Ajalpan y Zoquitlán, al sur con el estado de Oaxaca, al este con Coyomeapan y al oeste con Zinacatepec y San José Miahuatlán (© 2020 Google, INEGI). Los frutos se cosecharon con la ayuda de una garrucha que en uno de sus extremos portaba una botella de plástico a forma de canastilla. con un corte en V para facilitar la colecta, después de colectados los frutos y para disminuir su temperatura, fueron colocados a la sombra, posteriormente se pesaron en una balanza con precisión de 0.01 g y midieron con un vernier digital para seleccionar frutos en buen estado, de color verde uniforme y con un rango de peso entre 0.40 a 0.60 g . Al siguiente día y para la aplicación del tratamiento se volvieron a separar en frutos de color rojo y los que permanecían verde, considerando así los dos estados de maduración de los frutos.

Sanitización

Los frutos seleccionados fueron sumergidos en una solución sanitizante de hipoclorito de sodio a 200 ppm durante 15 minutos, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente.

Diseño experimental

Se utilizó un diseño completamente al azar, donde los factores fueron: 1-MCP con dos niveles con y sin 1-MCP, y estado de maduración del fruto: verdes y rojos, la unidad experimental consistió en 3 frutos de garambullo con 5 repeticiones. Como variables de respuesta se evaluaron: porcentaje de pérdida de peso, firmeza, contenido de sólidos solubles totales (SST), acidez titulable, así como contenido de azúcares reductores y actividad respiratoria.

Aplicación de 1-MCP

Se colocaron los frutos seleccionados verdes y rojos en un desecador con tapa hermética con ethylbloc disuelto en agua a una concentración de 22 mg/ L durante 21 horas, una vez concluido el tiempo del tratamiento, los frutos con y sin 1-MCP se colocaron en grupos de tres, a temperatura ambiente dentro de una charola de acero inoxidable.

Variables de respuesta

Se registraron las variables de: pérdida de peso, firmeza, contenido de sólidos solubles totales, acidez titulable azúcares reductores y actividad respiratoria de los frutos con y sin tratamiento durante un periodo de 2, 4 y 8 días.

Peso y Firmeza

Los frutos se pesaron en una balanza digital con precisión de 0.01 g y se calculó el porcentaje de pérdida de peso. Para medir la firmeza se utilizó un penetrómetro (Wagner FT02 - fruit tester) los resultados obtenidos se reportaron en unidades de Kg/cm^2.

Solidos solubles totales y acidez titulable

Los sólidos solubles totales (SST) se midieron utilizando una a dos gotas del jugo del fruto, colocándolas en un refractómetro RitcherT (modelo 10430) escala 0-30 °Brix, los resultados se reportan como °Brix.

Para la acidez titulable se utilizó 0.5 g de pulpa homogenizados con 5 mL de agua destilada, se filtró y tituló con hidróxido de sodio 0.1 N hasta pH 8.4, el porcentaje de acidez se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula: % de ácido=mL NaOH*N*Meq *V*100/ peso muestra*alícuota (AOAC, 1985).

Azucares reductores

Para la cuantificación de azucares reductores se utilizó la técnica de Nelson Somogyi (1952) modificado a 0.4 gramos de pulpa.

Respiración

Se midió la producción de CO_2 con un IRGA (PP SYSTEMS modelo EGM-4), colocando tres frutos en la cámara del aparato, dejando estabilizar 15 min para posteriormente realizar los registros durante 7 min. Los registros se realizaron a la misma hora del día.

Análisis de Resultados

Los resultados obtenidos fueron analizados con ANOVA de dos factores y comparación de medias LSD con α= 0.05.

Resultados y discusión

En general se observó que los frutos sin 1-MCP presentaron una mayor pérdida de peso (Figura 1), el análisis estadístico mostró diferencia significativa entre los frutos sin tratamiento y los frutos verdes a los que se aplicó 1- MCP ya que estos presentaron disminución en la pérdida de peso, lo cual concuerda con otros trabajos donde se aplicó 1-MCP en frutos de cactáceas como la pitahaya *Hylocerus undatus.* (Nerd et al., 1999) así como la pitahaya amarilla *Selenicereus megalanthus* (Deaquiz et al., 2014).

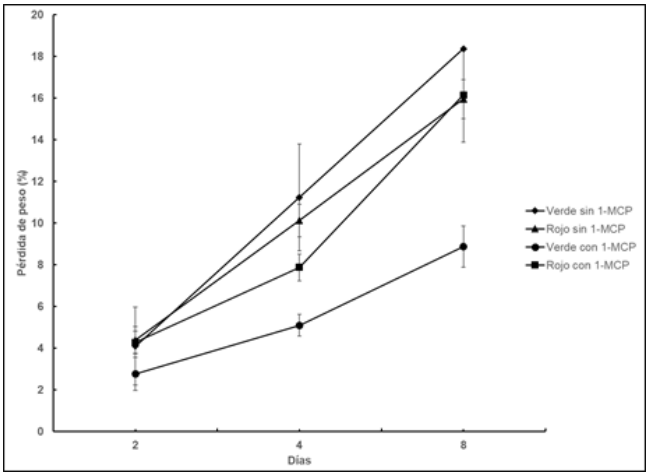


Figura 1. Pérdida de peso de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* en dos estados de maduración, con y sin aplicación de 1-MPC. Promedio ± error estandar.

Sin embargo, para los frutos rojos no se encontró diferencia significativa. Por otra parte, la pérdida de peso aun con el 1-MCP fue mayor al 5% a partir del cual se considera como suficiente para considerar una reducción en la calidad de los frutos (Wills et al., 2007).

Firmeza

Se observó una tendencia general de perdida de firmeza de los frutos con y sin tratamiento (Figura 2), el análisis estadístico mostro diferencias significativas entre los frutos con y sin 1-MCP, donde los frutos verdes de cada tratamiento presentaron mayor firmeza con respecto a los frutos rojos, siendo esto acorde a su estado de

madurez, sin embargo, no se muestran diferencias significativas entre los frutos verdes con y sin 1-MCP.

La pérdida de firmeza, está asociada a la acción de las enzimas hidrolasa, encargadas de la degradación de las sustancias pécticas y hemicelulósicas que forman parte de las paredes celulares, las cuales se encargan de mantener la fuerza de tensión proporcionando firmeza al fruto, este grupo de enzimas son inducidas por la acción de un conjunto de genes que regula el etileno (Sañudo et al., 2008); por lo que debido a la inhibición que provoca el 1-MCP en el etileno, estos factores enzimáticos disminuyeron su actividad, teniendo como resultado una reducción en la velocidad de la perdida de firmeza en los frutos de garambullo, esto es similar a lo que se reporta para los frutos de pitahaya amarilla de *Selenicereus megalanthus* y otros frutos como manzana, pera y melón (Deaquiz et al., 2014).

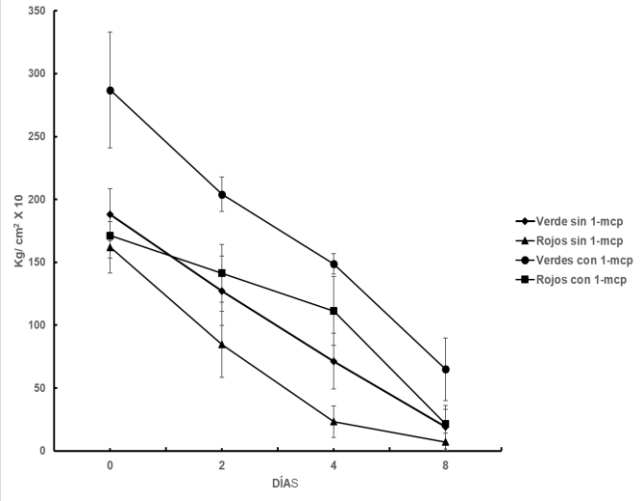


Figura 2. Pérdida de firmeza de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* en dos estados de maduración, con y sin aplicación de 1-MPC. Promedio ± error estandar.

Tabla 1. Contenido de Solidos Solubles Totales y Acidez titulable de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* a los 8 dias de aplicado el tratamiento.

Estado de madurez/ tratamiento	SST (°Brix)	Acidez titulable (%)
Verdes S	2.71 ± 0.44	31.22 ± 1.92
Rojos S	2.66± 0.34	27.14 ± 3.58
Verdes C	2.98 ± 0.47	24.54 ± 2.48
Rojos C	3.83 ± 0.38	22.85 ± 1.85

Nota: S= sin 1-MCP, C= con 1-MCP, ± error estándar.

Solidos solubles totales

No se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos respecto a los sólidos solubles totales (SST), lo cual difiere a lo reportado para pitahaya amarilla tratada con 1-MCP en la que se encontró un incremento progresivo de SST para los frutos, así mismo los valores encontrados son significativamente menores (Tabla 1) a los reportados (30.7 y 34.3 °Brix) para frutos de otros lugares, al respecto de esto se menciona que es posible la presencia de variaciones en las características fisicoquímicas y nutricionales entre los frutos de acuerdo a la localidad de dónde se desarrollen (Guzmán – Maldonado et al., 2010; López- Palestina et al., 2019).

Acidez titulable

De igual manera para el contenido de acidez titulable no se presentaron diferencias significativas entre los tratamientos, aun cuando se observó una tendencia a disminuir en los frutos con 1-MCP, lo anterior coincide con lo encontrado para los frutos de *Selenicereus megalanthus* tratados con 1-MCP el cual no tuvo efecto sobre esta variable (Deaquiz et al., 2014).

Por otra parte es importante señalar que los valores observados tanto en frutos verdes como rojos (Tabla 1) son mayores a los reportados para frutos de *M. geometrizans* de Guanajuato y Querétaro los cuales son de 12.8 g/ kg ± 1.6 (Guzmán –Maldonado et al., 2010).

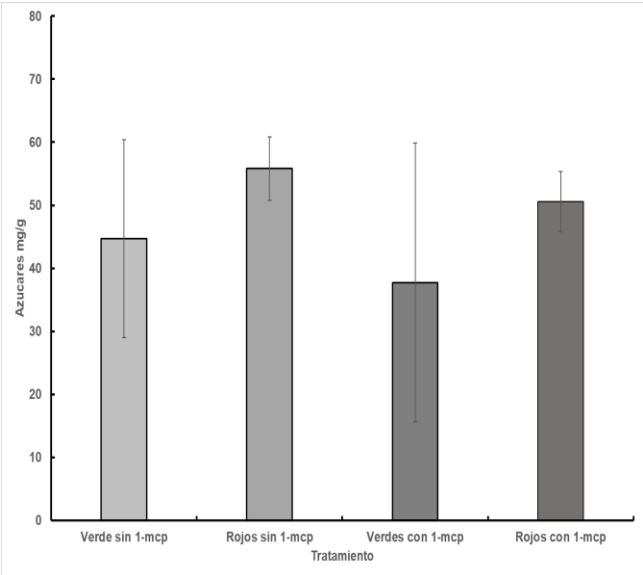


Figura 3. Contenido de azucares reductores de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* en dos estados de maduración, con y sin aplicación de 1-MPC, en el día 8. Promedio ± error estandar.

Azucares reductores

No se presentaron diferencias estadística en el contenido de azucares (Figura 3) entre los frutos con y sin 1-MCP , esto atribuido a la variación entre los datos, sin embargo la tendencia observada fue un menor contenido de azucares para los frutos con 1-MCP mientras que los frutos rojos con y sin 1-MCP presentaron un mayor contenido de azucares (50.57 y 55.80 mg/g) el cual es menor al reportado de 103 a 105 g/kg de peso para *M. geometrizans* de los estados de Guanajuato y Querétaro (Guzmán –Maldonado, et al., 2010).

Respiración

La actividad respiratoria de los frutos en los dos estados de maduración con y sin 1-MCP no presentaron diferencia, este comportamiento fue similar al reportado para la pitahaya amarilla a la cual se le aplicó 1-MCP y este no afecto la respiración (Deaquiz, et al., 2014). La tendencia observada fue para los frutos rojos con y sin 1-MCP (Figura 4) los cuales presentaron al inicio una respiración mayor los frutos con tratamiento y menor para los frutos sin tratamiento, sin embargo para el día 4 ambos presentaron una actividad respiratoria similar a los frutos verdes, este comportamiento es similar al presentado por frutos no climatéricos(Bapat et al., 2010).

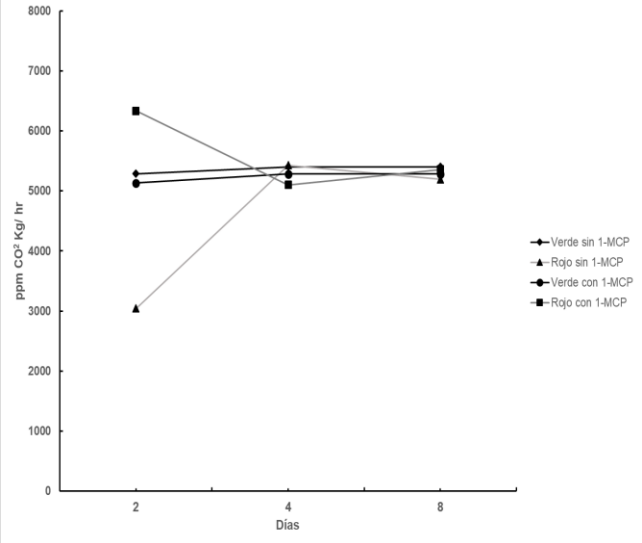


Figura 4. Actividad respiratoria de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* en dos estados de maduración, con y sin aplicación de 1-MPC, durante los días 2, 4 y 8.

Conclusiones

El 1- MCP disminuyo la pérdida de peso y firmeza de los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* colectados en Venta salada, correspondientes al estado de madurez verde.

Las variables de solidos solubles totales, acidez titulable, contenido de azucares reductores y actividad respiratoria, no mostraron diferencias significativas atribuidas a la aplicación del 1-MCP.

Los frutos de *Myrtillocactus geometrizans* colectados en Venta salada, presentan características fisicoquímicas diferentes a los reportados para frutos de otras regiones.

Referencias

Association Official Analysis Chemical. (1985). Official methods of analysis of the association of official agricultural chemist. 13ª. Edition, Publish for association of official agricultural chemist. *Washington, DC.* pp. 412-420.

Balaguera-López H.F., Salamanca-Gutiérrez J., García A., Herrera-Árevalo (2015). Etileno y retardantes de la maduración en la poscosecha de productos agrícolas. Una revisión. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas, 8*(2), 302-313.

Bapat V. A., Trivedi P.K., Ghosh A., Sane V.A., Ganapathi T. R., Nath P. (2010). Ripening of fleshy fruit: Molecular insight and the role of ethylene. *Biotechnol. Adv., 28,* 94-107.

Blankenship S., Dole J. (2003). 1-Methylcyclopropene: a review. Postharv. Biol. *Technol. 28*, 1-25.

Bravo-Hollis H., Sánchez-Mejorada H. (1991). Las cactáceas de México. UNAM. Vol. III, 404 p.

Cubillos E., Molina V., Flórez V.J., Fischer G. (2001). Efecto de inhibidores de etileno en la longevidad floral del clavel (*Dianthus caryophyllus* l.) como probables sustitutos del tiosulfato de plata (STS), *Agronomía Colombiana*, 18 (1-2), 7-13

Deaquiz Y.A., Alvarez-Herrera J., Fischer G. (2014). Ethylene and 1-MCP affect the postharvest behavior of yellow pitahaya fruits (*Selenicereus megalanthus* Haw.). *Agronomía Colombiana,* 32(1), 44-51

Goulao L.F., Santos J., Sousa L., Oliveira C.M. (2007). Patrones de actividad enzimática de enzimas modificadoras de la pared celular durante el crecimiento y la maduración de las manzanas. Postharv. Biol. *Technol, 43*, 307-318.

Guzmán-Maldonado S.H., Herrera-Hernández G., Hernández-López D., Reynoso-Camacho R., Guzmán-Tovar A., Vaillant F., Brat P. (2010). Physicochemical, nutritional and functional characteristics of two underutilised fruit cactus species (*Myrtillocactus*) produced in central Mexico. *Food Chemistry, 12*1(2), 381–386.

Hernández-López D., Vaillant F., Reynoso-Camacho R., Guzman-Maldonado S.H. (2008). *Myrtillocactus* (Cactaceae): botanical, agronomic, physicochemical and chemical charactristics of fruits. *Fruits, 63*(5), 269-276.

Herrera-Hernández M.G., Guevara-Lara F., Reynoso-Camacho R., Guzmán-Maldonado S.H. (2011). Effects of maturity stage and storage on cactus berry (*Myrtillocactus geometrizans*) phenolics, vitamin C, betalains and their antioxidant properties. *Food Chemistry 129,* 1744- 1750.

Hubert D. (2008). Suppression of ethylene responses through application of 1- methylcyclopropene: a powerful tool for elucidating ripening and senescence mechanisms in climacteric and nonclimacteric fruits and vegetables. *HortScience, 43*(1), 106-111.

In,B.C., Strablea J., Binder B.M., Falbel T. G., Patterson S. E. (2013). Morphological and molecular characterization of ethylene binding inhibition in carnations. Postharv. Biol. *Technol*. 86, 272-279.

Kays S. (2004). Biología poscosecha. Exon Press, Atenas, GA.

López-Palestina C.U., Aguirre-Mancilla C.L., Ramírez-Pimentel J.G., Raya-Pérez J.R., Santiago-Saenz Y.O., Gutiérrez-Tlahque J., Hernández-Fuentes A.D. (2019). Compuestos bioactivos y actividad antioxidante en tres estados de madurez de *Myrtillocactus geometrizans* provenientes del Valle del Mezquital, Hidalgo. Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de *Alimentos. 4*, 317-322.

Marin A., Colonna A., Kudo K., Kupferman E., Mattheis J. (2009). Medición de la respuesta del consumidor a las manzanas 'Gala' tratadas con 1-metilciclopropeno (1-MCP). Postharv. Biol. *Technol. 51*, 73-79.

Nerd A., Gutman F., Mizrahi Y. (1999). Comportamiento de maduración y poscosecha de frutos de dos especies de *Hylocereus* (Cactaceae). Postharv. Biol. *Technol. 17*, 39-45.

Sañudo J., Siller J., Osuna T., Rangel D.M., López G., Labavitch J. (2008). Control de la maduración en frutos de papaya (*Carica papaya* L.) con 1-metilciclopropeno y ácido 2-cloroetil fosfónico. *Rev. Fitotecnia Mexicana 31*, 141-147.

Serek M., Woltering E.J., Sisler E.C., Frello S., Sriskandarajah S. (2006). Controlling ethylene responses in flowers at the receptor level*. Biotechnol. Adv. 24,* 368-381.

Somogyi N. (1952). Notes on sugar determination. *Journal of Biological chemistry, 195*, 19-23.

Whitham F.H., Blades D.F., Devlin R.M. (1971). Experiments in Plant Physiology. Van Nostrand Reinhold Compañy. New York. pp 55-58.

Wills R., McGlasson B., Graham D., Joyce D. (2007). Postcosecha, una introducción a la fisiología y el manejo de frutas, verduras y plantas ornamentales. 5 ª ed. CABI, Wallingford, Reino Unido.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Cambios postcosecha en las variables físicas de frutos de *Stenocereus pruinosus*, fenotipos rojo y amarilla de la localidad de Venta Salada, Municipio de Coxcatlán, Puebla

Mandujano-Piña Manuel[1], González-Calderón Brenda[1], Trujillo-Hernández Antonia[1], Arriaga-Frías Alberto[1], De la Cruz-Guzmán Gumercindo Honorato[1], Colinas-León María Teresa[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Laboratorio de Ecofisiología Vegetal (Lab. 9) UMF. Av. De los Barrios No. 1, Tlalnepantla de Baz, Edo. de México. C.P. 05490. México.
[2]Instituto de Horticultura, Departamento de Fitotecnia, Universidad Autónoma Chapingo. Km. 38.5 Carretera México-Texcoco Chapingo, Estado de México, C.P. 56230. México.

*Autor para correspondencia: manuelm@unam.mx

Recibido:
27/febrero/2020

Aceptado:
18/octubre/2020

Palabras clave:
Fenotipos,
cactáceas,
Stenocereus pruinosus

Keywords:
Phenotypes,
cactuses,
Stenocereus pruinosus

RESUMEN

Los frutos de muchas cactáceas mexicanas como pitaya, garambullo y jiotilla se distribuyen únicamente en mercados locales debido a que su vida postcosecha es corta, a pesar de su gran importancia cultural y comercial, sin embargo, hay pocos estudios relacionados con la fisiología, por lo que el objetivo de este trabajo fue, describir algunas variables físicas el fruto *S. pruinosus* fenotipos amarillo y rojo durante la postcosecha, recolectados en la localidad de Coxcatlan, Puebla, durante el mes de mayo de los años 2014 y 2015. Se estableció un diseño completamente al azar. Se evaluaron variables físicas (peso, firmeza, sólidos solubles totales y color). Los resultados mostraron que los frutos con fenotipo rojo perdieron menor peso y presentaron valores de firmeza más altos (1.2 - 0.7 kgF^{-1}) durante la postcosecha. Se concluyó que el fenotipo rojo puede ser más tolerante al manejo después del corte.

ABSTRACT

The fruits of many Mexican cacti such as pitaya, garambullo and jiotilla are distributed only in local markets because their postharvest life is short, despite its great cultural and commercial importance, however, there are few studies related to physiology, so that the objective of this work was, to describe some physical variables the fruit S. pruinosus yellow and red phenotypes during the postharvest, collected in the town of Coxcatlan, Puebla, during the month of May of the years 2014 and 2015. A design was established completely random. Physical variables (weight, firmness, total soluble solids and color) were evaluated. The results showed that the fruits with red phenotype lost less weight and presented higher firmness values (1.2 - 0.7 kgF-1) during the postharvest. It was concluded that the red phenotype may be more tolerant to handling after cutting.

Introducción

Los frutos frescos son ingredientes vitales en la dieta del ser humano porque aportan a los alimentos variedad, sabor, atracción estética y satisfacen ciertas necesidades nutricionales (FAO, 1987). Son excelente fuente de vitamina C y de carotenoides transformables en vitamina A (Wills *et al*., 1998) además pueden ser fuentes importantes de carbohidratos, minerales, proteínas y otras vitaminas (FAO, 1987).

En el caso particular de las zonas áridas y semiáridas de México, se ha promovido el aprovechamiento de distintas especies frutícolas de importancia económica de la familia Cactaceae como el nopal (*Opuntia spp.*), el garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*) y el pitayo (*Stenocereus spp.*) (Pimienta-Barrios y Nobel, 1994) por su beneficio económico, resistencia a la sequía y bajo requerimiento de fertilizantes (Granados *et al.*, 1999; Pimienta, 1999; Alanís y Velazco, 2008).

Los frutos de muchas cactáceas son comercializados únicamente en mercados locales ya que son altamente perecederos y su vida de anaquel es corta. Para los frutos de las especies del género Stenocereus se ha señalado su importancia económica para exportación desde hace varios años (Granados *et al.,* 1999; Esquivel, 2004; Martínez, 2007), por lo que es importante el estudio postcosecha para un mejor manejo en su recolección y producción, lo cual puede generar un ingreso económico adicional para los agricultores de las comunidades de las zonas áridas y semiáridas dedicadas al cultivo y/o cosecha de este fruto denominado genéricamente "pitaya".

El fruto de *Stenocereus pruinosus* es apreciado culturalmente y altamente comercializado en los mercados tradicionales, comunitarios y regionales. Su gestión y selección artificial es más intensa respecto a otras especies del mismo género también importantes comercialmente como *S. stellatus* (Parra *et al.,* 2012), sin embargo, hay menos estudios relacionados con la fisiología del fruto de *S. pruinosus* (García *et al.*, 2013; Rosas y Trujillo, 2014) comparados con los de *S. stellatus* (Piña, 1977; Cruz, 1985; Rodríguez *et al.*, 2011). Los trabajos realizados hasta ahora, se enfocan en los usos y la domesticación de la planta (Llamas, 1984; Pimienta y Nobel, 1994; Parra *et al.*, 2008; Rosales *et al.*, 2009; Lira *et al.*, 2009; Luna y Aguirre, 2001; Parra *et al*., 2012) más que en el estudio postcosecha de su fruto.

Según Dávila *et al.*, (2002) en un estudio realizado en Zapotitlán Salinas y San Rafael, Coxcatlán ambos pertenecientes al Valle de Tehuacán-Cuicatlán, *S.* pruinosus, es una planta protegida y de uso silvestre localizada en huertos familiares y en barrancas de selva baja caducifolia.

En otros estudios realizados recientemente, tanto en la Mixteca Baja como en el Valle de Tehuacán–Cuicatlán (Martínez y Bonilla, 2005; Luna, 2007; Rosales *et al.*, 2009; Bravo, 2011 y Parra *et al.*, 2012), las pitayas pueden ser consideradas como plantas cultivadas de acuerdo a la clasificación de Blanckaert *et al.,* (2004) ya que en estas investigaciones se ha trabajado con diferentes manejos de cultivo de la pitaya incluyendo huertos familiares y huertos propiamente de producción.

De estas últimas investigaciones sobre la variación biológica de la pitaya, las realizadas por Luna (2007) y Rosales *et al*., (2009) se localizan dentro de la Mixteca Baja, mientras que los de Parra *et al.*, (2008 y 2012) dentro del Valle de Tehuacán. Todos concluyen que las variedades de *S. pruinosus* son clasificadas por los cultivadores por diferentes caracteres morfológicos y agronómicos del fruto como son: tamaño y peso, color de la cáscara y la pulpa, forma (esférico u ovoide), resistencia y grosor de la cáscara, sabor (dulce o ácido), cantidad y forma de espinas (largas o cortas), cantidad de semilla, época de maduración y duración de la vida postcosecha.

La recolección de los frutos se realiza generalmente en la mañana y se utiliza un poste de hasta 4 m de largo que puede ser de metal o carrizo y en uno de los extremos lleva un recipiente que rodea y corta una fruta individual, que se separa fácilmente. Inmediatamente después de la cosecha, se clasifican según el tamaño y el color de los frutos y luego se colocan en cestas, a menudo en capas separadas, para el transporte a los mercados de esa misma mañana; pueden llevarlos con espinas para alargar su duración o sin espinas, incluso las frutas pueden cosecharse con la cáscara abierta, que expone la pulpa colorida y es una característica llamativa en los mercados, en carreteras y las ciudades. Sin embargo, esta dehiscencia natural en el momento de la maduración es uno de los principales factores que limitan la comercialización de las pitayas, que debido a su corta vida postcosecha se recomienda comer los frutos uno o dos días después de colectarlos y en refrigeración de 5 a 7 días máximo (Pimienta y Nobel, 1994; Luna y Aguirre, 2005).

La firmeza es un atributo de la textura de los frutos que está relacionado con el punto de cosecha, la calidad para su comercialización y el procesamiento. Adicionalmente esta característica está ligada con los cambios físico-químicos y estructurales del material biológico (Oliveros-Tascón *et al*,. 2002). Se define la firmeza de un material como la fuerza necesaria para romper los tejidos carnosos, y está vinculada con los diferentes estados durante el proceso de maduración; la firmeza de la fruta es considerada como un buen indicativo de la madurez. Esta depende del estado de la fruta en el momento de

recolección, de la temperatura y forma de almacenamiento y puede relacionarse con el color externo (Ospina-Monsalve *et al*., 2007). La variable de color puede ser subjetiva, no obstante, se han diseñado sofisticados sistemas para comunicar el color de un objeto que permite a los usuarios evaluar estos atributos y expresarlos a otros en forma precisa con términos numéricos más objetivos, mediante el denominado espacio de color de luminosidad, saturación y tono ($L^*c^*h°$) cuya descripción se realiza con base a los siguientes elementos:

La luminosidad (L^*) es la de intensidad del color, es el diámetro y sus valores van de 0 a 100, donde en la parte inferior es 0 absolutamente negro y en la parte superior, 100, blanco.

La saturación del color (c^*) describe cuán vivo u opaco es el color, es el radio y va de 0 a 100, donde 0 es gris y 100 es el color puro.

El eje $h°$ representa al tono o matiz, las unidades en forma de grados °, que van desde 0° (rojo) a través de 90° (amarillo), 180° (verde), 270° (azul) y de nuevo a 0°. Este eje representa la percepción que tenemos del color del objeto.

Debido a la importancia cultural de la pitaya (*S. pruinosus*), su vulnerabilidad al manejo y la escasa información sobre los cambios fisiológicos que ocurren durante su postcosecha, el objetivo de este trabajo fue describir algunas variables físicas el fruto *S. pruinosus* fenotipos amarillo y rojo durante la postcosecha, recolectados en la localidad de Coxcatlan, Puebla, durante el mes de mayo de los años 2014 y 2015.

Metodología

Ubicación del área de colecta

Los frutos se obtuvieron de un huerto particular en la localidad de Venta Salada, Coxcatlán, Puebla localizada en las coordenadas geográficas UTM 14Q 692231 m E y 2019810 m N, a una altura de 1010msnm. Se cosecharon de manera aleatoria frutos maduros (punto de venta) durante la época de producción en el mes de mayo de los años 2014 y 2015, para la evaluación de las variables de respuesta con un mínimo de tres repeticiones por variable a determinar. Para obtener los frutos de los cultivares rojo y amarillo se utilizó un gancho de carrizo y pinzas de plástico. Se colectaron de acuerdo a las características básicas del conocimiento tradicional: coloración del epicarpelo, rápido desprendimiento del fruto de la rama y de las espinas del fruto y que no se encontrasen abiertos o agrietados.

Después de su colecta fueron llevados a un espacio sombreado para su aclimatación. Se transportaron con todo y espinas en cajas con separaciones de cartón para evitar el daño postcosecha.

Se realizó la remoción manual de las espinas de todos los frutos y posteriormente se utilizaron cinco frutos rojos y cinco amarillos para la primera medición: peso, diámetro y longitud. A continuación, en las mismas cajas, se transportaron al laboratorio de Usos Múltiples del Departamento de Fitotecnia de la Universidad Autónoma Chapingo (UACh).

Para la cuantificación de variables como: peso, diámetro y color se utilizaron de tres a cinco repeticiones de cada fenotipo, los cuales fueron etiquetados y almacenados a temperatura ambiente (26-28°C) y dichas variables se midieron cada dos días durante ocho días después de la cosecha. Además, se midió la firmeza y los sólidos solubles totales de tres frutos rojos y tres amarillos.

Procedimientos de las variables de respuesta

Peso: se pesaron con una balanza Ohaus con una precisión de 0.01g.

Diámetro y longitud: se midió con un vernier digital Mitutoyo®.

Firmeza: se determinó con un texturómetro Chatillon Ametek® modelo MT-150 (con una fuerza de penetración de 25 kgf, provisto de un puntal cónico), sobre la parte ecuatorial del fruto con y sin cáscara.

Color: se evaluó mediante la escala $L^*c^*h°$ (luminosidad, saturación, matiz) en un espectrofotómetro de esfera X-Rite® modelo SP62 sobre la cáscara del fruto.

Para el análisis cuantitativo de las variables de respuesta se utilizó un arreglo de tratamientos completamente al azar, se tomó como factor el fenotipo con dos niveles (amarillo y rojo). La unidad de la muestra fue un fruto completo. Se usaron de tres a cinco repeticiones para cada variable de respuesta.

Para el procesamiento de los datos obtenidos se utilizó el análisis de varianza (ANAVA), comparación de medias entre fenotipos con Tukey (α=0.05) y para los datos que no se ajustaron a la normalidad se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, todo lo anterior mediante el software SAS® 9.0.

Resultados y discusión

Peso

El análisis de varianza para la variable de peso en cada uno de los días después de la cosecha mostró una tendencia descendente en ambos fenotipos y no se encontraron diferencias significativas en ningún día. Sin embargo, el análisis de regresión indica que por cada DDC se pierden 4.4 y 5.53 g en el fenotipo rojo y amarillo respectivamente (Figura 1). La pérdida de peso de los

frutos se debe principalmente a la transpiración o a daños mecánicos y a la diferencia entre la humedad relativa del ambiente y el fruto (Guadarrama, 2001). El fenotipo amarillo mostró una mayor pérdida como se observa en la figura 1 aunque no con diferencias significativas entre días, pero la pérdida acumulada puede afectar durante su comercialización. Ya que se tendrían menos pérdidas del producto del fenotipo rojo en relación al amarillo, si su venta no es inmediata. Es importante considerar que los frutos aquí estudiados fueron almacenados a temperatura ambiente y sin espinas lo que pudo generar mayor pérdida en el peso del fruto en menor tiempo.

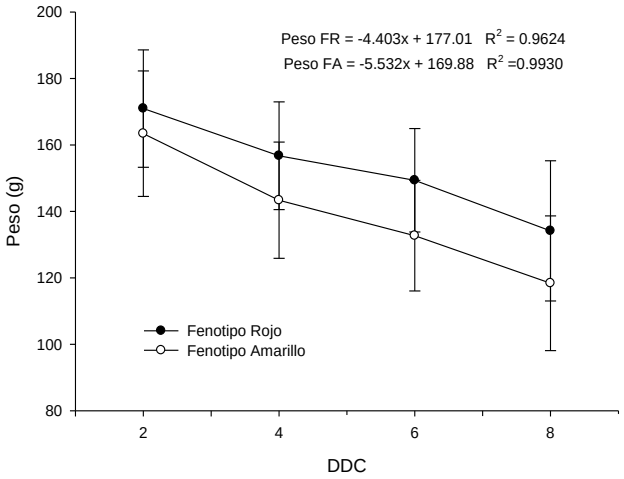


Figura 1. Modelo de regresión lineal de la pérdida de peso de pitaya de los fenotipos rojo (FR) y amarillo (FA) de *S. pruinosus*. Los datos de los fenotipos fueron analizados por día, no se encontraron diferencias entre los fenotipos.

Los pesos de los frutos son similares a los encontrados por Luna, (2007) quien trabajó en la Mixteca Baja y encontró diferencias significativas entre pitayas cultivadas y no cultivadas de *S. pruinosus*, el peso de las pitayas cultivadas (187.5 g) fue superior a las que no son tratadas (69.5 g) o las crecidas en forma silvestre (38.3 g). Además, Luna, (2007) trabajó con 31 variantes de *S. pruinosus* de la Mixteca Baja y encontró pesos que van desde los 398.5 g hasta 85.91 g. Los pesos obtenidos en el presente trabajo fueron intermedios a los mencionados por dicho autor. García-Cruz *et al.* (2013) y Rosas y Trujillo (2014) realizaron estudios cercanos a la zona de estudio del presente trabajo, la localidad de Tepexi de Rodríguez, Puebla, y reportaron para frutos rojos y anaranjados de *S. pruinosus* que no hubo diferencias estadísticas en cuanto al peso o pérdida de peso entre fenotipos, los valores que reportaron se asemejan a los obtenidos, García-Cruz *et al.* (2013) en pitaya roja de 180.9g y en anaranjada de 177.0g y Rosas y Trujillo (2014) quienes almacenaron los frutos a una temperatura de 12 °C durante 21 días obtuvieron una pérdida de peso mayor en pitaya roja (8.84 %) que en la anaranjada (8.53 %). Campos-Rojas *et al.*, (2011) trabajaron con pitayas de *Stenocereus spp*. en Monte Escobedo, Zacatecas, y encontraron diferencias entre fenotipos, la roja tuvo un mayor peso con 171.5 g, seguida de la amarilla con 132.75 g. Por otro lado, Armella y Yáñez (2003) para frutos de *S. griseus* indicaron que la pérdida de peso es mayor cuando las pitayas son almacenadas a temperatura ambiente y sin espinas hasta el 18%, mientras que en refrigeración y con espinas sólo pierden el 4% de su peso fresco.

Firmeza

La firmeza de ambos fenotipos sigue una tendencia descendente, de acuerdo a los procesos de maduración general de los frutos. Sin embargo, se encontraron diferencias significativas entre los fenotipos, tanto en cáscara como en pulpa. Se observó que los frutos del fenotipo amarillo fueron menos firmes que los rojos (Tablas 1 y 2).

Campos-Rojas *et al*., (2011) reportaron para frutos con cáscara del género Stenocereus de la localidad Monte Escobedo, Zacatecas una firmeza mayor incluso para el día 2 DDC, tanto en el fenotipo rojo (2.46kgF^{-1}) como en el amarillo (2.36kgF^{-1}). Los valores reportados por Rosas y Trujillo, (2014) en el fruto con cáscara para pitaya roja 0.146 kgF^{-1} y anaranjada 0.145 kgF^{-1}, los cuales son inferiores que los observados inclusive al día 8 DDC (Tabla 1). Los datos encontrados para el mesocarpio del fruto siguieron la misma tendencia que la firmeza con epicarpio, pues para los días 2 y 6 DDC el fenotipo amarillo fue mayor (0.21-0.22). Campos *et al*., (2011) reportaron una firmeza en pitaya roja de 1.10 kgF^{-1} y en amarilla de 1.06 kgF^{-1}, datos mayores a los observados en cualquier día para los fenotipos aquí reportados. Por otro lado, Rosas y Trujillo, (2014) para la pitaya roja reportaron 0.15 kgF^{-1} y en anaranjada 0.139 kgF^{-1}, los cuales coinciden con los del fenotipo amarillo en el día 6 DDC.

La firmeza de los frutos tanto en cáscara como en pulpa puede variar debido al estado de madurez de los mismos, el grosor de la cáscara y la acumulación del ion Calcio (Ca^{+}), ya que, conforme la fruta va madurando la actividad de las enzimas pectolíticas aumenta, afectadas algunas por la producción de etileno, lo cual provoca la degradación de los compuestos pécticos de la pared celular de cáscara y pulpa de los frutos en general (Redgwell y Fischer, 2002).

Como indicaron Centurión *et al.*, (2008) en frutos de *Hylocereus undatus*, la porción de la cáscara disminuye mientras aumenta la porción comestible, lo cual hace menos firme al fruto y sensible a daños postcosecha. De acuerdo a esto, el fenotipo rojo (Tabla 2) puede presentar

menor daño postcosecha, lo cual favorece su manejo de mercado.

Tabla 1. Medición de firmeza con cáscara de los frutos (fenotipos amarillo y rojo) de pitaya (*S. pruinosus)*. Los valores presentados por día son el promedio con n=3.

	Firmeza con cascara (kgF^{-1})			
	Días Después de la Cosecha (DDC)			
Fenotipo	2	4	6	8
Rojo	1.26 a^{z}	0.94 a	1.09 a	0.74 a
Amarillo	0.73 b	0.48 b	0.34 b	0.28 b
DHS	0.346	0.185	0.228	0.218
C.V. (%)	22.78	20.90	29.26	37.51

^{z}Medias con letras iguales en la misma variable y día DDC, significa que no existe diferencia significativa de acuerdo a la prueba de medias de Tukey $\alpha \leq 0.05$. DHS = Diferencia Honesta Significativa C.V.= Coeficiente de Variación.

Tabla 2. Medición de firmeza sin cáscara de los frutos de los fenotipos amarillo y rojo de pitaya (*S. pruinosus)*. Los valores presentados por día son el promedio con n=3.

	Firmeza pulpa (kgF^{-1})			
	Días Después de la Cosecha (DDC)			
Fenotipo	2	4	6	8
Rojo	0.21 a	0.17 a	0.22 a	0.12 a
Amarillo	0.15 b	0.12 b	0.10 b	0.09 a
DHS	0.050	0.046	0.039	0.067
C.V. (%)	17.72	23.39	16.53	40.59

^{z}Medias con letras iguales en la misma variable y día DDC, significa que no existe diferencia significativa de acuerdo a la prueba de medias de Tukey $\alpha \leq 0.05$. DHS = Diferencia Honesta Significativa C.V.= Coeficiente de Variación.

Solidos Solubles Totales (SST)

En el trabajo realizado se observó que los SST disminuyeron (de 1.6 a 2.4 °Brix) durante los días de la postcosecha pero sin caer drásticamente, no se observó diferencia significativa en ningún día (Tabla 3). El que no hayan incrementado como generalmente sucede (Valero y Serrano, 2010), la usencia de diferencias, puede explicarse debido a que este parámetro está asociado tanto a los azúcares como a los ácidos orgánicos y a su estrecha relación dentro de la respiración aerobia de las células, tal como lo explica Magaña *et al.*, (2013) para frutos de *H. undatus*.

Luna *et al.*, (2005 y 2007) obtuvieron valores de grados Brix para 31 variantes de *S. pruinosus* que van desde 10 a 14.5. También encontró diferencias significativas entre pitayas cultivadas y no cultivadas de *S. pruinosus*, el valor más alto fue para las cultivadas con 12.9°Brix, en las abandonadas 9.7 y en las silvestres 10.0. Al respecto, Armella y Yáñez, (2003) en *S. griseus* encontraron diferencias significativas en SST, mostraron que los grados Brix se incrementaron de 11.5 a 13 durante el almacenamiento debido a que la pérdida de agua provoca la concentración de los sólidos, también señalaron que a los 13°Brix los frutos fueron adecuados para la cosecha. Campos-Rojas *et al.*, (2011) reportaron 11 % para pitaya roja y amarilla de *Stenocereus spp*. García *et al.*, (2013) indicó que obtuvo diferencias significativas entre pitaya roja de (9.3°Brix) y anaranjada (10.3°Brix). De la misma manera, Rosas y Trujillo, (2014) encontraron diferencias significativas entre fenotipos, para pitaya de *S. pruinosus* roja 10.19°Brix y 11.39°Brix en la anaranjada. Los valores obtenidos coinciden con los reportados por dichos autores para la especie, sin embargo, como no se declara en las referencias en qué día después de cosecha se tomaron sus muestras, no es posible comparar por día, sólo generalmente. El rango de grados Brix del fenotipo rojo fue de 11.1-10.2 y del amarillo 10.5-9.1, sin diferencias significativas, pero con tendencia a valores más latos en el fenotipo rojo para todos los días DDC.

Tabla 3. Medición de solidos solubles totales (SST) de los frutos de los fenotipos amarillo y rojo de pitaya (*S. pruinosus)*. Los valores presentados por día son el promedio con n=3.

	SST (°Brix)			
	Días Después de la Cosecha (DDC)			
Fenotipo	2	4	6	8
Rojo	11.1 a	10.8 a	9.5 a	10.27 a
Amarillo	10.5 a	8.1 a	9.4 a	9.18 a
DHS	8.29	15.04	8.44	7.53
C.V. (%)	8.29	15.04	8.44	7.53

^{z}Medias con letras iguales en la misma variable y día DDC, significa que no existe diferencia significativa de acuerdo a la prueba de medias de Tukey $\alpha \leq 0.05$. DHS = Diferencia Honesta Significativa C.V.= Coeficiente de Variación.

Color

Una de las manifestaciones de la maduración en frutas es el cambio de color, el cual es comúnmente utilizado para determinar el punto de cosecha del fruto. También se identifica como un indicador del estado de desarrollo o maduración durante la postcosecha.

En los datos de color para el parámetro *L** se observaron diferencias significativas entre el fenotipo rojo y amarillo (Figura 2), lo cual, mostró que el fenotipo amarillo es más brillante que el rojo durante la postcosecha.

En cuanto al *h°*, hubo diferencias en ambos fenotipos (Figura 1), lo que afirma que los colores de los frutos son diferentes. Los valores encontrados concuerdan con los grados de color dentro del amarillo y rojo; los frutos rojos tienen valores que van de los 30-40°; los frutos amarillos de los 45-90°.

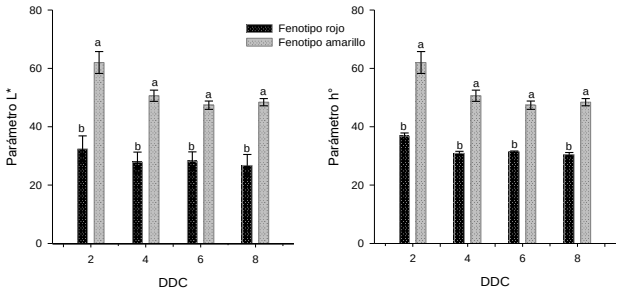


Figura 2. Parámetro *L** (luminosidad) y *h°* (matiz) de la pitaya de *S. pruinosus* fenotipo rojo y amarillo. Las medias con la misma letra por día (DDC) son iguales de acuerdo a la prueba de Tukey P ≤ 0.05. Se encontraron diferencias entre los fenotipos todos los DDC.

El color en general de los fenotipos se puede describir de la siguiente manera: la pitaya amarilla presentó un color saturado, pero menos "puro" y los valores de la luminosidad fueron intermedios (de 42.96 a 46.15); mientras que la pitaya roja mostro una cromaticidad opaca, un ángulo hue dentro del rojo y una luminosidad muy baja (< 40).

La diferencia en el color está relacionada a la cantidad de pigmentos en los fenotipos donde se observó que la pitaya roja presentó mayor cantidad de betacianinas (> 150 mg 100g de peso fresco^{-1}) que la pitaya amarilla (< 50 mg 100g de peso fresco^{-1}) esto es lógico debido a que éstas moléculas se asocian con los colores rojo-púrpura.

En cuanto al manejo postcosecha de la fruta, el matiz más puro del fenotipo rojo puede ser una ventaja pero por otro lado el fenotipo amarillo es más brillante lo cual puede hacerlo más atractivo al consumidor.

Cuando la luz alcanza la superficie de los frutos, parte de ésta penetra y puede ser absorbida, dispersada o, incluso si la capa es lo bastante delgada, transmitida. Sin embargo, parte de la luz incidente se ve reflejada por la superficie. La distribución angular de esta luz depende de la naturaleza de la superficie lo cual puede cambiar durante la postcosecha.

Conclusiones

El fruto de pitaya con fenotipo amarillo perdió mayor peso, 5.532 g d^{-1} y presentó los valores de firmeza más bajos durante los DDC en relación con el fenotipo rojo el cual perdió 4.403 g d^{-1} y presento los valores más altos de firmeza tanto en el fruto con cascara y en la pulpa.

Los sólidos solubles totales presentaron sus valores más altos en el fenotipo rojo durante todos los DDC en relación con el fenotipo amarillo.

Los parámetros de color L (luminosidad) y *h°* (matiz) de los frutos de pitaya (*S. pruinosus)* fenotipo rojo y amarillo mostraron diferencias significativas, lo cual los tipifica como fenotipos diferentes por su color.

Por las características físicas que presento el fruto de pitaya con el fenotipo rojo puede ser más tolerante al transporte y manipulación que exige el manejo para venta y transporte a mayor distancia de la zona de producción, así como su posible almacenamiento por más días.

Agradecimientos

Al químico Cecilio Bautista Bañuelos por la asesoría en las técnicas de laboratorio al Dr. Juan Ayala Arreola y al Dr. Juan Gerardo Ortiz Montiel por sus observaciones al presente trabajo

Referencias

Alanís F.G.G., Velazco C.G.M. (2008). Importancia de las cactáceas como recurso natural en el noreste de México. *Ciencia UANL*. 20 (1): 5-11.

Armella M.A., Yáñez L.L., Soriano S.J., Ramírez R.G. (2003). Phenology, postharvest physiology and marketing of pitaya (*Stenocereus griseus*, L.) as asustainable resource. En: *Proc. IS on Sust. Use Of Plant Biodiv. Eds. E. Düzyaman & Y.Tüzel Acta Hort*. 598.

Blanckaert I., Swennen L.R., Paredes F.M., Rosas L.R., Lira S.R. (2004). Floristic composition, plant uses and management practices in homegardens of San Rafael Coxcatlán, Valley of Tehuac!an-Cuicatlán, México. *J. Ari. Envi.* (57): 39-62.

Bravo A.D. (2011). Relación entre la importancia cultural y atributos ecológicos en tres especies de cactáceas en la Mixteca Poblana. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana. México. 101p.

Campos-Rojas E., Pinedo-Espinoza M.J., Campos-Montiel G.R., Hernández-Fuentes D.A. (2011). Evaluación de plantas de pitaya (*Stenocereus* spp) de poblaciones naturales de Monte Escobedo, Zacatecas. *Rev. Chap. Ser. Horti.* 17 (3): 173-182.

Centurión Y.A.R., Solís P.S., Saucedo V.C., Báez R.S., Sauri D.E. (2008). Cambios físicos, químicos y sensoriales en frutos de pitahaya (*Hylocereus undatus*) durante su desarrollo. *Rev. Fito. Mex.* 31 (001); 1-5.

Cruz H. J.P. (1985). Caracterización del fruto de 4 tipos de pitaya (*Stenocereus stellatus* Riccobono). Tesis de Maestría. Centro de Fruticultura, Colegio de Postgraduados. Chapingo. México. 89 p.

Dávila A.P., Lira S.R. (2002). La flora útil de dos comunidades indígenas del Valle de Tehuacán-Cuicatlán: Coxcatlán y Zapotitlán de las Salinas, Puebla. UniversidadNacional Autónoma de México. Facultad de

Estudios Superiores Iztacala. Informe final SNIB-CONABIO proyecto No. T015. México D. F.

Esquivel M. (2004). Los frutos de las cactáceas y su potencial como materia prima, *Agro Mesoa*, 15 (2): 215-219.

FAO. (1987). Manual para el mejoramiento del manejo poscosecha de frutas y hortalizas. Parte 1: Cosecha y Empaque. FAO. Italia. 100p. Fecha de consulta 23 de febrero de 2015. http://www.fao.org/docrep/x5055s/x5055s00.HTM

García-Cruz L., Salinas-Moreno Y., Valle-Guadarrama S. (2012). Betalaínas, compuestos fenólicos y actividad antioxidante en pitaya de mayo (*stenocereus griseus* H.), *Rev. Fitotec. Mex.* 35 (5): 1-5.

García C.L., Valle G.S., Salinas M.Y., Joaquín C.E. (2013). Physical, chemical, and antioxidant activity characterization of pitaya (*Stenocereus pruinosus*) fruits, *Plant Foods Hum. Nutri.* 68 (4): 333-430.

Granados S.D., Mercado A.J.B., López F.G.R. (1999). Las pitayas de México. *Ciencia y Desarrollo*. México. 25 (149): 58-67.

Guadarrama A. (2001). *Fisiología postcosecha de frutos*. Universidad central de Venezuela. Venezuela, 139 p.

Lira R., Casas V., Rosas L.R., Paredes F.M., Pérez N.E., Rangel L.S., Solís L., Torres I., Dávila P. (2009), Traditional Knowledge and Useful Plant Richness in the Tehuacán-Cuicatlán Valley, Mexico. *Econo. Bot.* 63 (3): 271-187.

Llamas L.I. (1984). El cultivo de pitayo en Huajuapan de León. *Cact. Suc. Mex.* 29 (3): 62-65.

Luna M.C. (2007). Ordenación y clasificación morfológica del fruto de cultivares mixtecos de pitaya (*Stenocereus pruinosus*) en México, *Agrocien*, 11 (2): 10-16.

Luna M.C., Aguirre R.R.J. (2005). Clasificación tradicional, aprovechamiento y distribución ecológica de la pitaya mixteca en México, *Intercien*, 26 (1): 18-24.

Magaña B.W., Sauri D.E., Corrales G.J., Saucedo V.C. (2013). Variables bioquímicas fisiológicas y físicas de las frutas de la pitahaya (*Hylocereus undatus*) almacenadas en ambiente natural. *Rev. Ibero. Tecno. Post.* 14 (1); 21-30.

Martínez G.J.C. (2007). Descripción morfológica de los principales cultivares de Pitaya y Pitahaya en la Mixteca Poblana y Oaxaqueña. En: *Frutales nativos, un recurso fitogenético de México*. Universidad Autónoma Chapingo, México, 175-186pp.

Martínez G.J.C., Bonilla B.J.J. (2005). Situación de la pitaya de mayo *Stenocereus pruinosus* (Otto) Buxbaum en tres localidades de la Mixteca Baja, *Rev. Geo. Agr,* (34): 75-90.

Oliveros-Tascón C.E., Montoya-Restrepo E.C., Ayala A.A. (2002) Efecto de la broca del café en la firmeza del grano en los estados de cereza, pergamino húmedo y pergamino seco, en: Cenicafé. 53:25-33.

Ospina Monsalve D.M., Ciro Velásquez H.J., Aristizábal Tórres I.D. (2007). Determinación de la fuerza de la fractura superficial y Fuerza de firmeza en frutas de lulo (Solanum quitoense x Solanum hirtum), Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín, 60 (41): 63-78.

Parra F., Pérez N.N., Lira R., Pérez S.D., Casas A. (2008). Population genetics and process of domestication of *Stenocereus pruinosus* (Cactaceae) in the TehuacánValley, México. *J Arid Envi*. 72: 1997-2010.

Parra F., Blancas J.J., Casas A. (2012). Landscape management and domestication of *Stenocereus pruinosus* (Cactaceae) in the Tehuacán Valley: human guided selection and gene flow. *J Ethnobiol Ethnomed*. 8: 32

Pimienta-Barrios E., Nobel S.P. (1994). Pitaya (*Stenocereus spp.* Cactaceae) anancient and modern fruit crop of Mexico, *Econo. Bot,* 48: 76-83.

Pimienta-Barrios E. (1999). *El pitayo en Jalisco y especies afines en México.* Universidad de Guadalajara, México, 234p.

Piña-Luján I. (1977), Pitayas y otras cactáceas afines del estado de Oaxaca, *Cact. Suc. Mex,* 22 (1): 3-14.

Redgwell J.R., Fischer M. (2002). Fruit texture, cell wall metabolism and consumer perceptions. En: Fruit quality and its biologycal basis, CRCPress, E.U.A. 46-74pp.

Rodríguez-Irepan Y., Suárez-García J.F., Mercado-Silva E., Suarez-Rodríguez M.L., Martinez-Pacheco M.M., Salgado-Garciglia R., López-Gómez R. (2011). Expresión del gen de la ACC oxidasa en la maduración del fruto de Pitaya (*Stenocereus stellatus (Pfeiff.) Riccob.*) Cactaceae, *Biolog,* 13 (1): 54-58.

Rosas B.A., Trujillo C.L. (2014). Frigoconservación de frutos de pitaya (*Stenocereus pruinosus* (Otto) Buxb.) en postcosecha. Tesis de grado. Universidad Autónoma Chapingo, México, 63p.

Rosales B.E.P., Luna M.J.C., Cruz L.A. (2009). Clasificación y selección tradicional de pitaya (*Stenocereus pruinosus* (Otto) Buxb.) en Tianguistengo, Oaxaca y variación morfológica de cultivares, *Rev. Chap. Horti,* 15 (1): 75-82.

Valero D., Serrano M. (2010). Fruit ripening. En: *postharvest Biology and Technology for preserving fruit quality*, CRC Press. EUA. 7-49 p.

Wills R., McGlasson B., Graham D., Joyce D. (1998), *Introducción a la fisiología y manipulación poscosecha de frutas, hortalizas y plantas ornamentales*, 2ª. Acribia, España, 240p.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Descripción de las variables químicas durante la postcosecha de frutos de pitaya roja y amarilla de la localidad de Venta Salada, Municipio de Coxcatlán, Puebla

Mandujano-Piña Manuel[1], González-Calderón Brenda[1], Trujillo-Hernández Antonia[1], Arriaga-Frías Alberto[1], De la Cruz-Guzmán Gumercindo Honorato[1], Colinas-León María Teresa[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Laboratorio de Ecofisiología Vegetal (Lab. 9) UMF. Av. De los Barrios No. 1, Tlalnepantla de Baz, Edo. de México. C.P. 05490. México.
[2]Instituto de Horticultura, Departamento de Fitotecnia, Universidad Autónoma Chapingo. Km. 38.5 Carretera México-Texcoco Chapingo, Estado de México, C.P. 56230. México.

*Autor para correspondencia: manuelm@unam.mx

Recibido:
29/febrero/2020

Aceptado:
20/octubre/2020

Palabras clave:
Pitaya roja,
pitaya amarilla,
betalaínas

Keywords:
Red Pitaya,
yellow Pitaya,
betalaínas

RESUMEN

Stenocereus pruinosus es una cactácea que se utiliza para producción de frutos en huertos familiares o pequeños productores de las zonas áridas de México, pero el deterioro tras su recolección produce pérdidas, debido al desconocimiento de su fisiología, por lo que el objetivo de este trabajo fue describir algunas características químicas durante la postcosecha del fruto de *S. pruinosus* fenotipos amarillo y rojo de la localidad de Coxcatlan, Puebla. Se estableció un diseño completamente al azar. Se evaluaron variables de azúcares totales y reductores, acidez-titulable, fenoles-totales, actividad-antioxidante, betalaínas, actividad respiratoria, producción de etileno, acetaldehído y etanol de ambos fenotipos. Los resultados mostraron que los frutos con fenotipo rojo presentaron una mayor concentración de compuestos antioxidantes y fenoles, así como betalaínas en comparación con los frutos amarillos. Se concluyó que los frutos de pitaya rojos son una mejor opción para su manejo postcosecha en comparación con el fenotipo amarillo.

ABSTRACT

Stenocereus pruinosus is a cactus that is used for fruit production in family gardens or small producers in the arid areas of Mexico, but the deterioration after harvesting causes losses, due to the lack of knowledge of its physiology, so the objective of this work was describe some chemical characteristics during the postharvest of the fruit of S. pruinosus yellow and red phenotypes of the town of Coxcatlan, Puebla. A completely randomized design was established. Variables of total and reducing sugars, titratable acidity, total phenols, antioxidant activity, betalains, respiratory activity, ethylene production, acetaldehyde and ethanol of both phenotypes were evaluated. The results showed that fruits with a red phenotype had a higher concentration of antioxidant compounds and phenols, as well as betalains compared to yellow fruits. It was concluded that red pitaya fruits are a better option for postharvest handling compared to the yellow phenotype.

Introducción

El territorio mexicano presenta una gran riqueza de cactáceas (Bravo, 1978) por lo que es de suponer el manejo de este recurso desde tiempos antiguos. La domesticación de algunas especies se remonta a la época precolombina por su importancia como fuente de alimento, medicina, jabón, colorantes, leña, construcción de casas, cercas vivas, bebidas alcohólicas y forraje (Casas y Barbera, 2002; Bárcenas y Jiménez, 2010).

Los frutos de cactáceas se destacan por presentar una amplia diversidad de usos y son explotados desde nivel de recolección en poblaciones silvestres hasta cultivo en huertos familiares y en los últimos años en producciones comerciales (Martínez, 2007). Han sido frutos comestibles de importancia en zonas semiáridas, tropicales y subtropicales de México desde tiempos antiguos (Pimienta y Nobel, 1994). Son valorados y consumidos principalmente en fresco, pero sirven también para preparar mermeladas, bebidas refrescantes y bebidas alcohólicas por fermentación. Se comercializan en mercados locales de muchos estados de la república (Piña, 1977; Bravo y Sánchez, 1991; Pimienta y Nobel, 1994). Las especies más conocidas e importantes económicamente para los recolectores y campesinos según lo reportado por Granados *et al.,* (1999) son: la pitaya de mayo, *S. pruinosus*; el xonocostle o pitaya agria, *S. stellatus*; el pitire, *S. quevedonis*; la pitaya de Querétaro, *S. queretaroensis* (generalmente sólo conocida como pitaya); la pitaya dulce, *S. thurberi*; la pitaya de agosto, *S. chrisocarpus*; la pitaya de aguas, fruto de *S. chrisocarpus*; fruto de *S. friccii*; finalmente la pitaya colorada*, S. montanus*.

La mayor parte de los frutos comercializados de cactáceas pertenecen a *Opuntia ficus-indica* (Esquivel, 2004), existen en el país otras plantaciones comerciales de cactáceas, ejemplo de ello son los frutos de Stenocereus comúnmente llamados “pitayas”, las cuales comenzaron desde finales del siglo XIX y en la actualidad, el Estado de Jalisco es productor de la especie de mayor importancia comercial: *Stenocereus queretaroensis* (Pimienta y Nobel, 1994).

Los frutos son sistemas biológicos que modifican su metabolismo tras su recolección, el manejo postcosecha de éstos es de suma importancia para evitar el deterioro y las pérdidas económicas. Uno de los problemas que tiene la fruticultura en México es el porcentaje tan alto de pérdida de frutos durante la postcosecha, debido a factores como el transporte, manejo y almacenamiento inadecuados (Almaguer, 1998).

Por lo tanto, para extender la vida postcosecha de los productos hortícolas es indispensable conocer las causas del deterioro y explorar este conocimiento para desarrollar tecnologías que permitan minimizar el deterioro a un costo asumible (Wills *et al.*, 1998).

Los estudios bromatológicos realizados por algunos autores coinciden que el principal componente de las pitayas es el agua (entre 83.26–89%), seguido de los azúcares (8 a 11.25%) y proteína (0.73 a 1.29 %). Por su parte García *et al*., (2013) encontraron que la pitaya de *S. pruinosus* de huertos familiares de Tepexi de Rodríguez, México presento las siguientes características de color parámetro hue/tono (h°) 19.8 roja y 28.9 anaranjada con diferencias significativas, acidez titulable de 0.17% roja y 0.13% anaranjada sin diferencias, el contenido de hierro (Fe), fue de 22.8 ppm en roja y 27.9 ppm en anaranjada con diferencias estadísticas. Además, reportaron para los compuestos antioxidantes que: el contenido de betalaínas (μg g^{-1} de peso seco) es diferente ($P \leq 0.05$) entre frutos, tanto de betacianinas como de betaxantinas y concluyeron que la pitaya puede tener concentraciones altas de betalaínas. Los fenoles totales expresados como ácido gálico (mg GAE g^{-1} muestra fresca) también presentaron diferencias ($P \leq 0.05$) entre pitayas y reconocieron que el contenido de fenoles totales es equiparable al de otras frutas como las moras y los arándanos. Para la actividad antioxidante (μmoles equivalentes a Trolox ETg^{-1} muestra fresca), reportaron también diferencias significativas entre frutos, la pitaya roja presentó mayor actividad antioxidante que la anaranjada.

Todos los procesos metabólicos relacionados con la maduración de los frutos, las variaciones químicas y bioquímicas, requieren de la utilización de energía metabólica, la cual es suministrada por la actividad respiratoria durante la postcosecha. Mientras se encuentran unidos a la planta madre, las sustancias orgánicas son suministradas continuamente por ella sin manifestar deterioro en el fruto, pero, una vez que son cosechados, los procesos de respiración y transpiración continúan. La velocidad de estos es variable y depende de las características específicas de cada especie y las condiciones ambientales en donde son almacenados. A medida que las tasas de respiración y transpiración son mayores, la vida postcosecha de los frutos es más corta (Guadarrama, 2001).

La respiración es un proceso metabólico fundamental que puede describirse como la degradación oxidativa de los productos más complejos normalmente presentes en las células, como el almidón, los azúcares y los ácidos orgánicos, a moléculas más simples, como el dióxido de carbono y el agua, con liberación de energía y otras moléculas que pueden ser utilizadas en las reacciones sintéticas acontecidas en las células.

Sin embargo, no todos los frutos responden igual a estos procesos. Generalmente, se clasifican en dos categorías

según su comportamiento en el ritmo respiratorio, los frutos "climatéricos" y los "no climatéricos". Los primeros presentan un "pico" de actividad respiratoria, un brusco ascenso en la velocidad respiratoria que puede detectarse midiendo la producción de CO_2 al cual se le llama pico climatérico y por el que se le da nombre a la categoría, así mismo, la cantidad de etileno producida tanto interna como externamente por los frutos climatéricos a lo largo de las diversas etapas de desarrollo y maduración organolépticas es mucho más elevada que los frutos no climatéricos y también son los más perecederos desde el punto de vista postcosecha (Wills *et al*., 1998; Guadarrama, 2001).

Muchos compuestos importantes para los frutos son sintetizados a partir de los intermediarios de la glucólisis y el ciclo de Krebs, como: el fosfoenolpiruvato (PEP) que es utilizado en la síntesis de compuestos fenólicos y pigmentos, además el piruvato puede convertirse en acetaldehído si existe respiración anaerobia; el Acetil CoA que puede ser convertido en compuestos volátiles característicos del aroma en la maduración de los frutos; la glucólisis se conecta con la vía de las pentosas, una ruta clave que provee NADPH y carbono para las reacciones de biosíntesis de aminoácidos, ácidos nucleicos y metabolitos secundarios; el ciclo del ácido cítrico, involucrado en la biosíntesis de ácidos orgánicos precursores algunos de grupos importantes de aminoácidos (Guadarrama, 2001; Paliyath *et al*. 2012).

El consumo de frutas y verduras ha mostrado efectos protectores contra algunas enfermedades crónicas severas asociadas al envejecimiento, los cuales son atribuidos a una cantidad de compuestos antioxidantes que varían ampliamente en su estructura química y función y son agrupados en vitaminas, carotenos, compuestos fenólicos y tiolicos (Seeram, 2008; Tucker y Robards, 2008).

Los compuestos fenólicos son los más distribuidos en el reino vegetal. Se sintetizan a partir de la vía del fenilpropanoide y poseen un extenso intervalo de funciones fisiológicas en plantas incluida la pigmentación, el crecimiento y resistencia a patógenos, entre otras. Los fenoles son clasificados de acuerdo a su esqueleto básico se identifican como ácidos fenólicos, como el ácido gálico; ácidos hidroxicinamicos, estilbenos, como el resveratrol; y flavonoides, que es el grupo más importante con más de 8000 compuestos identificados hasta ahora, entre ellos se encuentra, la catequina, luteolina, naranjina y muchos otros. El grupo de los fenoles representan los antioxidantes más fuertes en los alimentos vegetales, no obstante, la actividad antioxidante de los compuestos varía dependiendo su estructura química. Se ha observado que en algunos frutos la cantidad de fenoles totales y el total de la actividad antioxidante incrementan conforme avanza la maduración (Valero y Serrano, 2010).

Los extractos de las betalaínas han sido usados desde hace muchos años para darle color a jugos y vinos. Sin embargo, debido a su alta solubilidad en el agua y susceptibilidad a la luz y el calor, su uso ha sido limitado (Simpson *et al.*, 2012). Algunos autores como Gentile *et al*., (2004) y Azeredo, (2009) indican que las betalaínas tienen propiedades anticancerígenas debido a su comportamiento como antioxidantes y captación de radicales libres. Por lo que el objetivo de este trabajo fue describir algunas características químicas durante la postcosecha del fruto de *S. pruinosus* fenotipos amarillo y rojo de la localidad de Coxcatlan, Puebla.

Metodología

Ubicación del área de colecta

Los frutos se obtuvieron en la localidad de Venta Salada, Coxcatlán, Puebla, en un huerto de traspatio localizada en las coordenadas geográficas UTM 14Q 692231 m E y 2019810 m N, a una altura de 1010msnm. Se cosecharon frutos del fenotipo rojo y amarillo de manera aleatoria con un gancho de carrizo y pinzas de plástico, fueron trasladados a un espacio sombreado para su aclimatación. Se incluyeron los frutos con las características de coloración del epicarpelo, en buen estado y de rápido desprendimiento de la rama. Las espinas fueron removidas manualmente del fruto sin provocar daño. Todo lo anterior en época de producción durante el mes de mayo de los años 2014 y 2015. Se transportaron en cajas al Laboratorio 9 de la Unidad de Morfología y Función (UMF) de la FES Iztacala, así como al laboratorio de Usos Múltiples del Departamento de Fitotecnia de la Universidad Autónoma de Chapingo.

Diseño de tratamientos

En el laboratorio se utilizó un arreglo de tratamientos completamente al azar, donde se tomó como factor el fenotipo con dos niveles (amarillo y rojo). La unidad de la muestra fue un fruto completo. Se asignaron 30 repeticiones por tratamiento y se usaron de tres a cinco muestras para cada variable de respuesta, las cuales fueron evaluadas cada dos días después de la cosecha (DDC) durante ocho días a temperatura ambiente (26-28°C).

Los frutos fueron etiquetados con el día después de la cosecha y se almacenaron en un congelador a -22°C para el procesamiento posterior de las siguientes variables: acidez titulable, azúcares totales y reductores, fenoles totales, actividad antioxidante, betalaínas, etanol, acetaldehído, etileno y actividad respiratoria (CO_2)).

Procedimientos de las variables de respuesta

Acidez titulable

Se determinó por titulación con NaOH 0.01N hasta llegar a 8.3±1 de pH con ayuda de un potenciómetro Conductronic® modelo PC45. Los resultados se expresaron como porcentaje de ácido málico.

Azucares totales

Se determinó por el método de antrona (Whitam *et al.,* 1971). Se pesó 1 g de pulpa en matraces Erlenmeyer y se le agregó 50 ml de etanol al 80%, se hirvió de 20 a 30 minutos, se coló y colocó en otros frascos los cuales se pusieron en baño maría hasta completar la evaporación, evitando que las muestras se conviertan en caramelo, se re-suspendió en 50 ml de agua destilada y la re-suspensión se usó tanto para azúcares totales como reductores. En tubos de fondo plano se colocaron 10 µl de la re-suspensión se ajustó a 3 ml con agua destilada, se agregaron 6 ml de antrona-ácido sulfúrico (0.04:1) con los tubos en un baño de hielo al agregar los 6 ml, después se calentaron en baño maría por 3 minutos, finalmente se enfriaron en agua con hielo. Las lecturas de la absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific modelo Genesys 10-S UV-Vis, a 600nm. Para la curva patrón se utilizaron de 10 a 100 µl de glucosa ajustados a 3 ml con agua destilada, subiendo de 10 en 10 µl para cada tubo y, se siguió el mismo procedimiento de antrona. Los resultados fueron expresados en mg de glucosa g de peso fresco.

Azúcares reductores

Se cuantificaron con la técnica de Nelson Somogÿi, (1952). En tubos de fondo plano con aluminio para evitar la reducción de los reactivos, se agregaron 20µl de la muestra ya re-disuelta y se ajustó a 1 ml con agua destilada, más 1 ml de reactivo A+B, se calentó a baño maría en ebullición por 20 minutos, después en agua con hielo hasta enfriar. Se agregó 1 ml de reactivo de arsenomolibdato, y 7 ml de agua. Las lecturas de la absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific modelo Genesys 10-S UV-Vis, a 540nm. Se utilizó glucosa para la curva patrón y se siguió el mismo procedimiento que con las muestras problema.

Fenoles totales

Se determinó en un extracto de pulpa con el método de Folin-Ciocalteu descrito por Waterman y Mole, (1994). Se mezclaron 1 g de pulpa más 5 ml de alcohol etílico al 70% (con homegenizador digital Ultra-turrax® IKA® modelo T25), que se dejó reposando durante 24 h en un refrigerador, este extracto se usó para fenoles totales y actividad antioxidante. Para la determinación se ajustó a 1 ml con agua destilada y 600 µl del extracto, se adicionaron 7 ml de agua destilada, 500 µl del reactivo Fenol Folin y Ciocalteu y 1500 µl de carbonato de sodio al 20%, posteriormente se dejó reposar durante 2 h en oscuridad a temperatura ambiente. Las muestras fueron leídas a una absorbancia de 760 nm con un espectrofotómetro Thermo® Fisher Scientific modelo Genesys 10-S UV-Vis. Se tomó como referencia una curva patrón para la cual se utilizó ácido tánico. Los resultados se expresaron en mg de ácido tánico 100 g^{-1} de peso fresco.

Actividad antioxidante

De acuerdo al método ABTS [2,2´azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-ácido sulfúrico)] propuesto por Rice-Evans *et al*., (1997). Se preparó una solución de ABTS (7 mM) con persulfato de potasio y se almacenó durante 24 h a temperatura ambiente en oscuridad para su uso; pasado ese tiempo la solución se diluyó con amortiguador acetato de sodio (pH 4.5) hasta obtener una absorbancia de 0.700 ±0.01 nm en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific® modelo Genesys 10-S UV-Vis calibrado a 734 nm. A 100 µl del extracto previamente preparado de las muestras de pulpa de ambos fenotipos de pitaya se les agregó con 3.9 ml de solución ABTS y, después de un periodo de 2 h se leyó a 734 nm. Los valores se reportaron como actividad antioxidante equivalente a vitamina C en mg 100 g^{-1} de peso fresco.

Betalaínas

Se realizó por espectrofotometría utilizando la metodología de Dantas *et al.*, (2015). Se tomaron 0.2 g de pulpa y se molió con 20 ml de agua destilada con homegenizador digital Ultra-turrax® IKA® modelo T25 y se dejó en agitación durante una hora a temperatura ambiente a 175rpm con un agitador Thermo Scientific® Modelo SHKA4450, posteriormente se leyeron las absorbancias en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific® modelo Genesys 10-S UV-Vis, según lo referido por Nilsson (1970) a 476 nm para las betaxantinas, a 538 nm para las betacianinas y a 600 nm para las impurezas. Los resultados fueron expresados en mg sobre 100 g de peso fresco.

Etileno y CO_2

Se evaluó la producción de dióxido de carbono y etileno por el método descrito por Tejacal, (2003) en el que se introdujo un fruto a una cámara cerrada (desecador o un recipiente similar, bien sellado), durante 1 hora, con dos cámaras sin fruto como testigos, se tomó el volumen con jeringas para insulina de 100 unidades y se guardaron en congelador a -20°C hasta su medición. La identificación y cuantificación de etileno y CO_2 se realizó en un cromatógrafo de gases Varian Star 3400. Como estándar

se utilizó etileno 103 mg L^{-1} y CO_2 399 mg L^{-1}. Como gas de arrastre Helio (He) y la cantidad de muestra para inyección de 1.0 ml.

Etanol y acetaldehídos

Se midió por el método de Davies y Chace, (1969) para ello se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 en el que el gas de arrastre fue Helio. Se tomó como referencia las curvas estándar previamente preparadas de cada compuesto, etanol a una concentración de 348.3 mg/ml y acetaldehído a concentración de 31.4mg/ml, para poder hacer posteriormente el cálculo del contenido de cada compuesto en las muestras.

Análisis estadístico

El procesamiento de los datos obtenidos se utilizó el análisis de varianza (ANAVA), comparación de medias entre fenotipos con Tukey (α=0.05) y para los datos que no se ajustaron a la normalidad se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, todo lo anterior mediante el software SAS® 9.0.

Resultados y discusión

Acidez titulable

Los valores de acidez titulable (medida como ácido málico) que presentó la pitaya de *S. pruinosus* fue muy baja (0.009-0.018%) y se encontraron diferencias significativas entre fenotipos durante la postcosecha en los 2 y 8 DDC (Tabla 1).

En un estudio realizado por Campos *et al.,* (2011) en frutos de pitaya (*Stenocereus spp.*), no encontraron diferencias en la acidez de los fenotipos, en ambos (amarillo y rojo) la acidez reportada fue de 0.25%. De la misma manera, Armella y Yáñez (2003) en pitaya de *S. griseus* encontraron un porcentaje de acidez de 0.07% meq/100g peso fresco.

Para *S. pruinosus*, García *et al.,* (2013) encontraron para frutos rojos una acidez de 0.17 % y para anaranjados 0.13 % sin diferencias significativas. Rosas y Trujillo (2014) sí observaron diferencias entre los fenotipos, para frutos rojos 0.06% y 0.05% en frutos anaranjados, aunque los valores están muy próximos.

En los resultados no se aprecia una tendencia descendente como lo menciona Valero y Serrano, (2010) y Paliyath *et al.*, (2012) los ácidos orgánicos durante la postcosecha tienden a disminuir debido a que es sustrato para dos vías metabólicas importantes: el metabolismo respiratorio y la gluconeogénesis, también la acidez puede estar dada por otro acido como el cítrico y no por málico, lo cual provoco la acidez titulable baja de los frutos.

Tabla 1. Contenido de acidez titulable de los fenotipos amarillo y rojo de *S. pruinosus*. Los valores presentados por día son el promedio con n=3.

Fenotipo	Acidez titulable (%) Días después de la cosecha (DDC)		
	2	6	8
Rojo	0.012 b[z]	0.011 a	0.009 b
Amarillo	0.018 a	0.012 a	0.015 a

[z]Medias con letras iguales en la misma variable y día DDC, significa que no existe diferencia significativa de acuerdo a la prueba de medias de Tukey $\alpha \leq 0.05$.

Azúcares totales

Los azúcares totales se incrementan durante la maduración como consecuencia de la hidrólisis de los carbohidratos de reserva; la glucosa y fructosa son los principales monosacáridos que se encuentra, así como la sacarosa como el principal disacárido (Paliyath *et al*., 2012). El aumento de los azúcares totales en el día 6 DDC pudo ser provocado por la hidrolisis de las reservas conforme avanza el periodo postcosecha y, posteriormente hay otro descenso debido a la utilización de los productos derivados en las rutas metabólicas de la glucólisis y el ciclo de Krebs.

La tendencia de los azúcares durante los DDC fue incrementar hasta el día 6 en el cual se sugiere madurez organoléptica y posteriormente desciende la cantidad de azúcares acumulados, (Figura 1A). Probablemente en el metabolismo se usan primero los ácidos orgánicos que siguen una tendencia inversa a los azúcares, que disminuyeron al día 6 DDC y luego aumentaron en el 8 DDC para el fenotipo amarillo (Tabla 1).

En pitayas de *Stenocereus spp*, Campos *et al.*, (2011) reportaron para frutos amarillos 11% y para frutos rojos 10.50%. Para la especie de *S. pruinosus*, Rosas y Trujillo (2014) también obtuvieron para frutos rojos 7.09% y 7.44% para frutos anaranjados, mientras en este trabajo los valores encontrados fueron menores (Figura 1A).

Azúcares Reductores

Para esta variable se obtuvieron diferencias significativas entre la pitaya amarilla y roja en el 6 DDC, los valores de la pitaya roja siempre fueron mayores. También se observó durante la postcosecha de frutos de pitaya presentaron los azúcares reductores en mayor concentración en el fenotipo rojo y menor en los amarillo. (Figura 1B) para los azúcares totales también se presentó esta tendencia (Figura 1A). En los datos reportados por Campos *et al.*, (2011) no observaron diferencias entre fenotipos, para la amarilla obtuvieron 9.75% y en la roja 10%. Los datos del día 2 y 4 no mostraron una tendencia definida, sin embargo, en los días 6 y 8 DDC se observó

un aumento, si se compara con los azúcares totales se podría explicar que éstos se hidrolizaron lo cual causó el aumento (> 15%) en el último día de la postcosecha (Figura 1B).

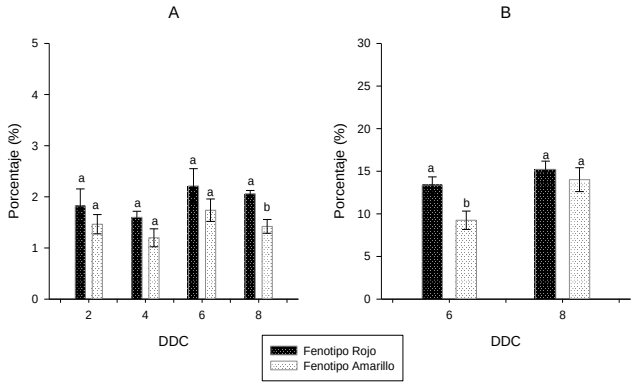


Figura 1. Azúcares totales (A) y reductores (B) de la pitaya de *S. pruinosus* fenotipo rojo y amarillo. Las medias con la misma letra por día (DDC) son iguales de acuerdo a la prueba de Tukey $P \leq 0.05$.

Fenoles totales

Se encontraron diferencias significativas entre los fenotipos, el fruto de fenotipo rojo obtuvo valores más altos de fenoles totales que los frutos amarillos (Figura 2 A). Los fenoles totales obtenidos en este trabajo se reporta como acido tánico, mientras los reportados por otros trabajos usaron como referencia el ácido gálico y, el método de extracción difiere. Los valores obtenidos fueron ligeramente mayores para ambos fenotipos que los reportados, el valor fue considerablemente mayor en el fenotipo rojo en comparación con el amarillo o anaranjado.

Los valores de fenoles reportados por García *et al.*, (2013) presentaron la misma tendencia, donde el fenotipo rojo presento los valores más altos, ya que, obtuvieron para pitaya de *S. pruinosus* fenotipo rojo 1.6 mg EAG g^{-1} de muestra fresca y para la anaranjada 1.2 mg EAG g^{-1} de muestra fresca, mientras que García *et al.*, (2012) obtuvieron valores de 535.9 mg kg^{-1} EAG para frutos rojos y 421.6 mg kg^{-1} EAG para anaranjados.

Los estudios realizados con la pitaya de la especie *S. griseus* indican que posee un contenido de fenoles totales similar que la de *S. pruinosus.* García *et al.*, (2012) reportaron (en mg de ácido gálico 100 g^{-1} de pulpa seca) para pitaya roja 166.5 y para anaranjada 52.8 con diferencias significativas; Ayala *et al.*, (2008) reportaron para pitaya de *S. griseus* fenotipo rojo 240.14 mg EAG 100 g^{-1} de muestra fresca, anaranjado 335.83 mg y amarillo 273.80 mg. Mientras que para la pitaya de la especie *S. stellatus* indican una cantidad mayor de fenoles totales que la de *S. pruinosus,* Beltrán *et al.*, (2009) reportó en mg EAG 100 g^{-1} de muestra seca, para el fenotipo rojo 1384.3 mg y para el amarillo 2129.1 mg.

En tuna anaranjada (*Opuntia ficus indica)* Pérez *et al.*, (2015) reportaron la cantidad de 143.3 mg•100g^{-1} de ácido gálico, valor similar al encontrado en las pitayas del género Stenocereus. García *et al.*, (2013) indicaron, que se considera normal la presencia de compuestos fenólicos en los tejidos vegetales, independientemente del estado fisiológico y pueden aumentar, disminuir o permanecer constantes durante el almacenamiento.

Actividad antioxidante

Para esta variable, se observaron diferencias significativas entre los fenotipos, las pitayas rojas presentaron mayor actividad antioxidante. El comportamiento de las pitayas amarillas fue aumentando conforme transcurrieron los días y la roja disminuyó, pero sin diferencias (Figura 2B).

Beltrán *et al.*, (2009) quienes utilizaron el radical catiónico $DMPD^{+}$ y reportaron en capacidad antioxidante equivalente a ácido ascórbico (AEAC) en *S. stellatus* obtuvieron para pitaya roja 207.88±27.53 mg 100 g^{-1} AEAC y en amarilla 302.10±28.03 mg 100 g^{-1}, valores muy por encima de los encontrados en este trabajo.

En *S. pruinosus*, García *et al.*, (2013) quienes reportaron en equivalentes de Trolox (ET), encontraron para pitaya roja la cantidad de 1090.692 µMoles ET g^{-1} muestra fresca y para anaranjada 735.4 92 µMoles ET g^{-1} muestra fresca.

Rosas y Trujillo (2014), obtuvieron 4.21 en pitaya roja y 2.92 µMoles ET g^{-1} muestra fresca en anaranjada de *S. pruinosus*. Rosas *et al.*, (2016) obtuvieron para pitaya roja 4.91 mmol ET kg^{-1} y 3.46 mmol ET kg^{-1} en anaranjada. Beltrán *et al.*, (2009) en *S. stellatus* obtuvieron 2763.2 y 4202.1 mg ET g^{-1} para los fenotipos rojo y amarillo respectivamente y concluyeron que poseen capacidad antioxidante tan alta como los frutos ricos en fitoquímicos antioxidantes, como la fresa y las bayas.

Ayala, (2008) para *S. griseus* obtuvo en el fenotipo rojo 9.17 µMoles ET g^{-1} muestra fresca y en el amarillo 9.87 µMoles ET g^{-1} muestra fresca. Como se observa en las referencias la actividad antioxidante y los fenoles totales difieren bastante debido a los métodos de extracción utilizados por cada autor, lo cual no permite su comparación, no obstante, la pitaya del género Stenocereus tiene actividad antioxidante atribuida a diversos compuestos.

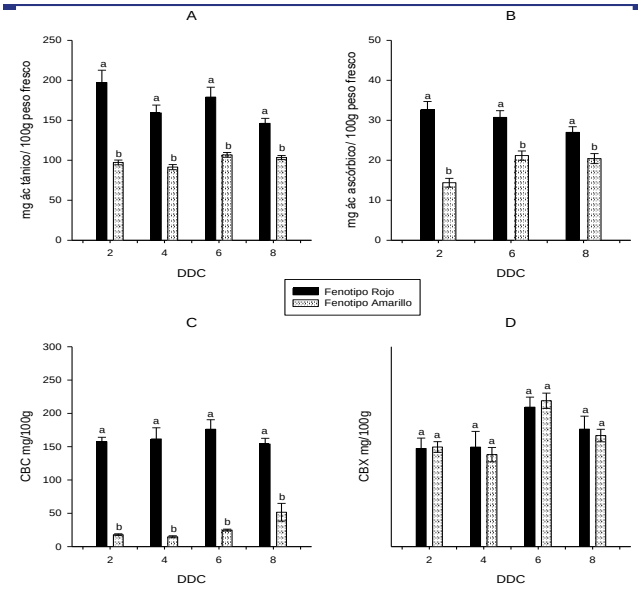


Figura 2. Fenoles Totales (A), Actividad Antioxidante (B), Betacianinas (C) y Betaxantinas (D) de fenotipo rojo y amarillo de pitaya *S. pruinosus* a los 2, 4, 6 y 8 días después de la cosecha (DDC). Los datos de las variables fueron analizados por día mediante un análisis no paramétrico Kruskal-Wallis P≤0.05 y no se encontraron diferencias significativas entre fenotipos fue en el contenido de betaxantinas.

Betalaínas

Los resultados del contenido de las betalaínas son congruentes con el color de los frutos, ya que, las betacianinas (BC) son pigmentos asociados a los colores rojo-violetas, mientras que las betaxantinas (BX) confieren las coloraciones amarillas, por lo tanto, el fenotipo rojo debe tener mayor cantidad de betacianinas y el amarillo de betaxantinas. En la Figura 2C y 2D se observa que el fenotipo rojo tuvo mayor cantidad de BC con diferencias significativas con respecto al fenotipo amarillo, sin embargo, en el contenido de BX no hubo diferencias entre fenotipos. La cantidad de betalaínas del fenotipo rojo podría contribuir a que éste tenga mayor actividad antioxidante que el fenotipo amarillo, ya que, las betalaínas provienen metabólicamente de la vía del ácido shikímico al igual que los fenoles y varios compuestos antioxidantes y en su estructura poseen varios dobles enlaces; son capaces de recibir y donar electrones sin oxidarse rápidamente.

García *et al.*, (2013) también encontraron diferencias entre fenotipos, para CBT y CBX, el fenotipo rojo (CBT=2.86 y CBX=3.21 mg/g muestra seca) presentó valores mayores que el anaranjado (CBT=0.47 y CBX=2.67 mg/g muestra seca). Rosas y Trujillo, (2014) reportan solamente betalaínas totales, para pitaya roja 4.4 mg g^{-1} y anaranjadas 2.49 mg g muestra $seca^{-1}$, con diferencias significativas. Los datos de estos autores son similares, aunque ligeramente mayores que los obtenidos en el presente trabajo (roja 3.05-3.85 mg g^{-1}, amarilla 1.68-2.38 mg g^{-1}). En *S. stellatus* los resultados son similares a los encontrados en el trabajo, García *et al.*, (2012) reportan para CBT del fenotipo rojo 199.6 mg 100 g^{-1} y en fenotipo anaranjado 37.6 mg 100 g^{-1}, para CBX de pitaya roja 147.6 mg 100 g^{-1} y pitaya anaranjada 177.37 mg 100 g^{-1}, en ambos contenidos existen diferencias significativas, la pitaya roja posee mayor cantidad de BC y la anaranjada de BX.

El contenido de betalaínas totales aumentó durante los 8 DDC. Se obtuvo su máximo de producción el día 6 DDC (Figura 2 C,D), probablemente debido a que la formación de estos compuestos está asociada además del color a la actividad antioxidante del fruto, mecanismo de protección de los rayos UV y los compuestos oxidantes que se generan durante la senescencia natural del fruto.

Actividad respiratoria (CO_2)

La actividad respiratoria medida como la emisión de CO_2 no se observó un pico marcado de emisión de este compuesto durante los 8 DDC, solo un aumento en el día 6 DDC para ambos fenotipos, sin embargo, esos resultados no son suficientemente consistentes para afirmar un comportamiento de tipo no climatérico, aunque los valores del fenotipo rojo fueron mayores (Figura 3A). Por lo que, se propone un mayor número de repeticiones dentro de los tratamientos, ya que el coeficiente de variación es muy alto y eso representa errores que derivan en una interpretación poco confiable de los datos.

El aumento en la concentración de CO_2 en el día 6 DDC pueden indicar la fase de maduración completa de los frutos de la pitaya en ese día, como lo indican Ávalos, *et al.,* (2006) para diferentes especies de frutos del género Opuntia, donde encontraron las máximas concentraciones de CO_2 en el estadio M3, previo a la senescencia.

Los resultados obtenidos por Rosas y Trujillo, (2014) con la misma especie *S. pruinosus*, son mayores que los obtenidos en el presente trabajo, reportaron valores promedio de 310 $mgkg^{-1}h^{-1}$, aunque con un patrón no climatérico. Cruz, (1985) para pitayas de *S. stellatus* reportó un patrón no climatérico sin diferencias estadísticas en frutos de color rojo, amarillo, blanco y solferino, con una concentración emitida de CO_2 dentro de los rangos de 24-31 $mgkg^{-1}h^{-1}$ en el segundo día DDC, y posteriormente bajó entre los 19 y 25 mg kg^{-1} h^{-1} al quinto DDC. Rodríguez *et al.*, (2011) también reportaron para frutos de *S. stellatus* un comportamiento no climatérico con concentraciones de CO_2 menores a 30 $mgkg^{-1}h^{-1}$ pero mayores de 20 $mgkg^{1}h^{-1}$ durante cinco DDC. Armella y Yáñez, (2003) con *S. griseus* también indican que el comportamiento de los frutos es no

climatérico, indicaron además que la respiración de los frutos es más intensa si son almacenados a temperatura ambiente a comparación de los almacenados en refrigeración y con espinas.

En los frutos de otras cactáceas comerciales como pitahaya y tuna también se ha observado un patrón no climatérico con rangos de emisión de CO_2 similares a los encontrados en la pitaya de *S. pruinosus* (Arévalo y Ortiz, 2004; Corrales y Hernández, 2005; Ávalos, *et al.*, 2009; Osuna, *et al.* 2011).

Etileno

La producción de etileno no mostró diferencias significativas entre fenotipos. No obstante, la emisión de etileno siguió un patrón similar al de CO_2, con valores bajos en roja con respecto a la pitaya amarilla (Figura 3B). El análisis grafico sugiere un comportamiento no climatérico.

Los resultados obtenidos en el trabajo son bajos en comparación con los datos reportados por los autores que describen: es importante mencionar que no existen muchos artículos sobre respiración en frutos de pitaya *S. pruinosus*, por lo que se comparó con otras frutas de cactáceas del género Hylocereus y Opuntia.

Rodríguez *et al.*, (2011) en frutos de *S. stellatus* reportaron que la actividad del etileno se mantiene constante durante cinco días de postcosecha. Nerd *et al.*, (1999) con frutos de pitahaya del género Hylocereus, encontraron valores de etileno de 0.025-0.091 µl kg^{-1} h^{-1}. D'Áquino *et al.*, (2014) midieron la cantidad de etileno emitido durante cuatro semanas en frutos de tuna "Gialla" a diferentes temperaturas y humedad relativa y reportaron valores constantes sin picos de actividad de etileno menores a 0.2 µl C_2H_4 kg^{-1} h^{-1}, los cuales fueron bajando conforme transcurrieron los días postcosecha. Todos ellos indicaron un comportamiento no climatérico en sus frutos.

Acetaldehído

Se encontraron diferencias en la concentración de acetaldehído en los fenotipos rojo y amarillo en $mgmL^{-1}$, la cantidad del compuesto aumentó durante los ocho días de almacenamiento, pero en el fenotipo amarillo hubo un aumento dramático en el día 6 DDC y posteriormente bajó (Figura 3C). El aumento en el día 6 DDC concuerda con los datos de las variables anteriores que podrían indicar que el inicio de la senescencia del fruto se encuentra aquí, por lo que es recomendable su consumo en días anteriores a éste, ya que el acetaldehído, así como otros compuestos volátiles generan olores y sabores no deseados para el consumidor.

Rosas y Trujillo (2014) en *S. pruinosus* reportaron 10.95 mg $100ml^{-1}$ para pitaya anaranjada y 10.58 mg $100ml^{-1}$ para pitaya roja. Monroy, (2016) obtuvo valores menores a 5 mg $100ml^{-1}$ para diferentes cultivares de tuna, xocotuna y xoconostle.

Pesis, (2005) indicó que la acumulación de acetaldehído depende de las características genéticas del fruto y de su almacenamiento, así como que frutas con pequeños espacios de aire intercelulares acumulan mucha mayor cantidad de acetaldehído y etanol.

Etanol

La cantidad de etanol tuvo un comportamiento similar al acetaldehído, con un aumentó durante los días ocho DDC, aunque la producción en el fenotipo amarillo fue más alta (mg $1ml^{-1}$) que el rojo (mg $1ml^{-1}$) (Figura 3D).

Rosas y Trujillo, (2014) reportaron 113.31 mg $100ml^{-1}$ en pitaya anaranjada y 102.71 mg $100ml^{-1}$ en pitaya roja. Monroy (2016) reportó los valores más altos en tuna 'amarilla montesa' con 25.07 mg $100ml^{-1}$ en el día nueve de almacenamiento, valores que son menores a los observados en el presente estudio fenotipo amarillo y rojo.

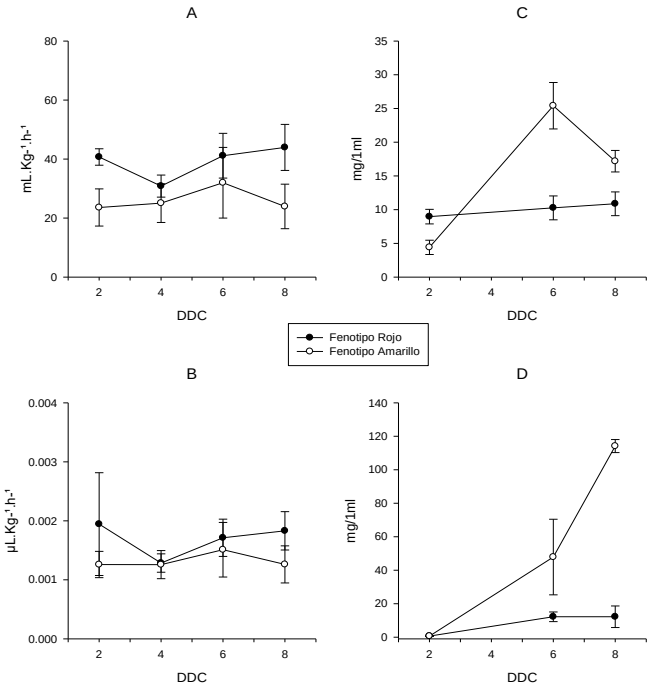


Figura 3. Resultados de la emisión de CO_2 (A), etileno (B), acetaldehído (C) y etanol (D) de pitaya de *S. pruinosus* fenotipo rojo y amarillo a los 2, 4, 6 y 8 días después de la cosecha (DDC). Los datos de las variables fueron analizados por día mediante un análisis no paramétrico Kruskal-Wallis $P \leq 0.05$.

Como ya se mencionó, los metabolitos anaerobios aumentan su concentración conforme la maduración del

fruto y depende del tipo de almacenamiento, un almacenamiento en frío aumenta la posibilidad de anoxia y por lo tanto la cantidad de metabolitos, además los frutos con ceras tienen mayor acumulación de etanol. En este experimento, los frutos fueron almacenados a temperatura ambiente de 26 a 28 °C, por lo que, se esperaban cantidades más bajas de etanol y acetaldehído.

Conclusiones

La acidez titulable presento diferencias significativas en con los valores más altos en el fruto de pitaya con el fenotipo amarillo, mientras que los azucares totales y reductores presentaron valores más bajo. Mientras que el fenotipo rojo presento los valores de acidez titulable más bajos y los mayores contenidos de azucares, lo cual puede generar sabores contrastantes para el consumidor.

Los fenoles, la actividad antioxidante y los contenidos de betacianinas presentaron los valores más altos con diferencias significativas para el fenotipo rojo de frutos de pitaya, por lo que es una buena fuente de compuestos antioxidantes. Para los contenidos de betaxantinas no se encontraron diferencias. No obstante, los dos fenotipos mostraron una alta capacidad antioxidante.

Los valores de etileno y la actividad respiratoria en ambos fenotipos sugieren un patrón no climatérico de forma preliminar, por lo que debe efectuarse su cosecha en plena madurez de consumo.

La síntesis de acetaldehído y etanol no mostraron una tendencia definida, no obstante, el fenotipo amarillo mostro los valores más altos de etanol 8 DDC, lo cual genera compuestos volátiles que aromas y sabores no deseables para el consumidor

El fruto de pitaya de fenotipo rojo puede ser una mejor opción para venta a mayor distancia o si se almacenará por más días postcosecha, y de poseer mayor capacidad antioxidante. Para ambos fenotipos se sugiere que el periodo de senescencia comienza en el día 6 DDC, por lo que es conveniente la venta del producto fresco antes de ese día.

Agradecimientos

Al químico Cecilio Bautista Bañuelos por la asesoría en las técnicas de laboratorio al Dr. Juan Ayala Arreola y al Dr. Juan Gerardo Ortiz Montiel por sus observaciones al presente trabajo.

Referencias

Almaguer V.G. (1998). Maduración, cosecha y empaque de los frutos. En: *Fruticultura General*. 3ª. Mundi-Prensa y Universidad Autónoma Chapingo. México, p. 337-370.

Arévalo G.M.L., Ortiz H.D.Y. (2004). Comportamiento postcosecha del fruto de lapitahaya (*Hylocereus undatus*). *Cact.y Suc. Mex*. 49 (3): 85-90.

Ávalos A.A., Ramírez C.Y., Goytia J.A.M., Barrientos P.F.A., Saucedo V.C. (2006). Etileno en la abscisión del fruto de tres especies del género Opuntia. *Rev. Chap. Horti.* 12 (001): 127-133.

Armella M.A., Yáñez L.L., Soriano S.J., Ramírez R.G. (2003). Phenology,postharvest physiology and marketing of pitaya (*Stenocereus griseus*, L.) as asustainable resource. En: *Proc. IS on Sust. Use Of Plant Biodiv.* Eds. E. Düzyaman& Y.Tüzel Acta Hort. 598.

Ayala-Caramillo K.C., Gallardo-Velázquez T., Beltrán-Orozco C.M. (2008). Determinación del contenido de fenoles totales y de la capacidad antioxidante de tres especies del fruto de la pitaya (*Stenocereus griseus* H.). V Congreso Internacional de Ingeniería Bioquímica. IPN. Clave: 461182. 13p.

Azeredo H.M.C. (2009). Betalains: properties, sources, applications, and stability, a review. *Int J Food Sci Technol* 44: 2365–2376.

Bárcenas A.P., Jiménez C.V. (2010). Pitayas y Pitahayas (*Stenocereus spp*. *Hylocereus spp*.), recursos agrícolas en el Valle de Tehuacán Puebla. *Soci. Rur, Prod. Med. Amb.* 10 (19): 101-120.

Beltrán O.M.C., Oliva C.T.G., Gallardo V.T., Osorio R.G. (2009). Ácido ascórbico, contenido fenólico, y capacidad antioxidante de las variedades roja, cereza, amarilla y blanca del fruto del cactus de la pitaya (*Stenocereus stellatus* Riccobono). *Agrocien.* 43: 153-162.

Bravo H.H. (1978). *Las cactáceas de México*, *Vol. I*. Univ. Nacional Autónoma de México, México, p.755

Bravo H.H., Sánchez-Mejorada H. (1991). *Las cactáceas de México*, Vol. III. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 505-512 pp.

Campos-Rojas E., Pinedo-Espinoza M.J., Campos-Montiel G.R., Hernández-Fuentes D.A. (2011). Evaluación de plantas de pitaya (*Stenocereus* spp) de poblaciones naturales de Monte Escobedo, Zacatecas. *Rev. Chap. Ser. Horti.* 17 (3): 173-182.

Casas A., Barbera G. (2002). Mesoamerican domestication and diffusion. En: *CACTI Biology and uses.* University of California Press. USA. 143-162 pp.

Corrales G J., Hernández S.L.J. (2005). Cambios en la calidad postcosecha de variedades de tuna con y sin semilla. *Rev. Fito. Mex.* 28 (001): 9-16.

Cruz H.J.P. (1985). Caracterización del fruto de 4 tipos de pitaya (*Stenocereus stellatus* Riccobono). Tesis de Maestría. Centro de Fruticultura, Colegio de Postgraduados. Chapingo. México. 89 p.

Dantas R.L., Silva M.S., Brito-Primo M.D., Sousa B.S.A., Brito S.E., Macedo S.M.E. (2015). Changes duringmaturation in the bioactive compounds and antioxidant activity of *Opuntia stricta* (Haw.) Fruits. *Acta hort.* 1067: 159-166.

Davies P.L., Chace G.W. (1969). Determination de alcohol in citrus juice by gas Cromatographic analysis of headspace. *Hort Science* 4 :117-119.

D'Aquino S., Chessa I., Schirra M. (2013). Heat Treatment at 38 °C and 75–80 % Relative Humidity Ameliorates Storability of Cactus Pear Fruit (*Opuntia ficus-indica* cv "Gialla"). *Food Bioporc. Technol*. 7:1066–1077.

Esquivel M. (2004). Los frutos de las cactáceas y su potencial como materia prima. *Agro Mesoa*. 15 (2): 215-219.

García-Cruz L., Salinas-Moreno Y., Valle-Guadarrama S. (2012). Betalaínas, compuestos fenólicos y actividad antioxidante en pitaya de mayo (*stenocereus griseus* H.). *Rev. Fitotec. Mex.* 35 (5): 1-5.

García C.L., Valle G.S., Salinas M.Y., Joaquín C.E. (2013). Physical, chemical, and antioxidant activity characterization of pitaya (*Stenocereus pruinosus*) fruits. *Plant Foods Hum. Nutri.* 68 (4): 333-430.

Gentile C., Tesorire L., Allegra M., Livrea A.M., D'Alessio P. (2004). Antioxidant betalains from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) inhibit endothelial ICAM-1 expression. *Ann Y Acad Sci*. 1028: 481-486.

Granados S.D., Mercado A.J.B., López F.G.R. (1999). Las pitayas de México. *Ciencia y Desarrollo*. México. 25 (149): 58-67.

Guadarrama A. (2001). *Fisiología postcosecha de frutos*. Universidad central de Venezuela. Venezuela. 139 p.

Martínez G.J.C. (2007). Descripción morfológica de los principales cultivares de Pitaya y Pitahaya en la Mixteca Poblana y Oaxaqueña. En: *Frutales nativos, un recurso fitogenético de México*. Universidad Autónoma Chapingo. México. 175-186pp.

Monroy G.T. (2016). Caracterización química, física y fisiológica de xocotuna, tuna y xoconostle. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Chapingo. México. 148p.

Nerd A., Gutman F. Mizrahi Y. (1999). Ripening and postharvest behaviour of fruits of two *Hylocereus* species (Cactaceae). *Postharv. Biol. and Tech.* 17: 39–45.

Nilsson T. (1970). Studies into the Pigments in Beetroot (B*eta vulgaris* L. ssp. v*ulgaris* var. r*ubra* L.). *Lantbrukshögskolans Annaler.* 36: 179-219.

Osuna E.T., Ibarra Z.E.M., Muy R.D.M., Valdez T.B., Villareal R.M., Hernández V.S. (2011). Calidad postcosecha de frutos de pitahaya (*Hylocereus undatus* haw.*)* cosechados en tres estados de madurez. *Rev. Fitotec. Mex*. 34 (1): 63 – 72.

Paliyath G., Tiwari K., Sitbon C., Whitaker D. (2012). Biochemistry of fruits. En: *Food biochemistry and fruit processing*. 2nd. Wiley-Backwell. EUA. 533-553 pp.

Pérez L. M., Flores T.F., Martín D.J., Romero D.C., Rodríguez R.M.E. (2015). Physicochemical characterization of cactus pads from *Opuntia dillenii* and *Opuntia ficus indica*. *Food Chemistry.* 188: 393-398.

Pesis E. (2005). The role of the anaerobic metabolites, acetaldehyde and ethanol, in fruit ripening, enhancement of fruit quality and fruit deterioration. *Post. Biol. Tech.* 37: 1-19.

Pimienta-Barrios E., Nobel S.P. (1994). Pitaya (*Stenocereus spp.* Cactaceae) anancient and modern fruit crop of Mexico. *Econo. Bot.* 48: 76-83.

Piña-Luján I. (1977). Pitayas y otras cactáceas afines del estado de Oaxaca. *Cact. Suc. Mex.* 22 (1): 3-14.

Rice-Evans A. ., Miller N.J., Paganga G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Tren. Plant. Scien.* 2 (4): 152-158.

Rodríguez-Irepan Y., Suárez-García J.F., Mercado-Silva E., Suarez-Rodríguez M.L., Martinez-Pacheco M.M., Salgado-Garciglia R., López-Gómez R. (2011). Expresión del gen de la ACC oxidasa en la maduración del fruto de Pitaya (*Stenocereus stellatus (Pfeiff.) Riccob.*) Cactaceae. *Biolog.* 13 (1): 54-58.

Rosas B A., Trujillo C.L. (2014). Frigoconservación de frutos de pitaya (*Stenocereus pruinosus* (Otto) Buxb.) en postcosecha. Tesis de grado. Universidad Autónoma Chapingo. México. 63p.

Rosas-Benítez A., Trujillo-Cárdenas L., Valle-Guadarrama S., Salinas-Moreno Y., García-Cruz L. (2016). Atributos de calidad de frutos de pitaya (*Stenocereus pruinosus*) manejados en postcosecha con y sin espinas bajo almacenamiento refrigerado. *Rev. Chap. Horti.* 22 (3): 191-207

Seeram N.P. (2008). Berry fruits for cancer prevention: current status and future prospects. *J. Agri Food Chemis*. 48: 140-146.

Simpson K.B., Benjakul S., Klomklao S. (2012). Natural food Pigments. En: *Food biochemistry and fruit processing*. 2nd. Wiley-Blackwell. EUA. 705-722 pp.

Somogÿi N. (1952). Notes on sugar determination. *J. Biol. Chemist*. 195; 19-23.

Tejacal A.I. (2003). Estudios postcosecha en Zapote Mamey (*Pouteria sapota* (Jacq.) H. E. Moore δ Stearn). Tesis de Doctorado, Colegio de Postgraduados. Chapingo. México.

Valero D., Serrano M. (2010). Fruit ripening. En: *postharvest Biology and Technology for preserving fruit quality*. CRC Press. EUA. 7-49 p.

Waterman P.G., Mole S. (1994). *Analysis of Phenolic Plant Metabolites*. Blackwell Scientific Publications, Oxford. UK. 238 p.

Whitham F.H., Blaydes F.D., Devlin M.R. (1971). *Experiments in Plant Physiology*. Van Nostrand Reinhold Company. New York. 55-58 pp.

Wills R., McGlasson B., Graham D., Joyce D. (1998). *Introducción a la fisiología y manipulación poscosecha de frutas, hortalizas y plantas ornamentales*. 2ª. Acribia. España. 240p.

Tucker G., Robards K. (2008). Bioactivity and structure of biophenols as mediators of chronic diseases. *Crit. Rev. Food Scien. Nutri.* 48: 929-966.

Química de medicamentos y salud

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto teratogénico del programa de embarazo Herbalife® en embriones de *Gallus gallus domesticus*

Ibarra Rodríguez Cristian Bernardo, Rivera Agustín Edmundo, Sánchez Yáñez Hugo Daniel, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martín*

UNAM, Laboratorio de metabolismo de la diabetes mellitus, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Av De Los Barrios 1, Los Reyes Ixtacala, 54090 Tlalnepantla de Baz, México.

Autor para correspondencia: palomarmoralesmartin@gmail.com

Recibido:
24/febrero/2020

Aceptado:
31/octubre/2020

Palabras clave:
Teratogénesis,
Gallus gallus domesticus,
embrión

Keywords:
Teratogénesis,
Gallus gallus domesticus,
embryo

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto teratogénico del programa de embarazo Herbalife®. Se obtuvieron 50 huevos embrionados de pollo, que fueron asignados a cuatro grupos, tres de los cuales fueron sometidos respectivamente a tres distintos componentes del programa de embarazo Herbalife®, y el último se trató con agua destilada; y se incubaron. Se obtuvieron los embriones a los 13 y 16 días de gestación. Se cuantifico la actividad de la catalasa en hígado, y se extrajeron los cerebros, hígados y corazones para realizar cortes morfoanatómicos e histológicos. Se presentó toxicidad en tres embriones, así como gastrosquisis en la mayoría de los embriones del día 16 de los grupos tratados. Se encontraron malformaciones anatómicas profundas en cerebro; la actividad de la catalasa en el hígado se afectó, los cortes histológicos presentaron necrosis, hemorragias y desarrollo celular anormal. En conclusión, el uso del producto Herbalife® puede ser teratogénico.

ABSTRACT

The aim of the present work was to study the putative teratogenic effect of the Herbalife pregnancy program. Fifty embryonated eggs were obtained and assigned to four groups, three of them were respectively treated with three components of the program Herbalife® for pregnancy, and the last with distilled water, and incubated. Embryos were obtained at 13 or 16 days of gestation. Hepatic activity of catalase was quantified, and brains, livers and hearts were extracted to perform morphoanatomical and histological analysis. There was observed toxicity in three embryos as well as gastroschisis in most treated-embryos on day 16. Anatomical malformations were found in the brain, hepatic activity of catalase was affected, and in histological sections necrosis, hemorrhages and abnormal cell development were observed. In conclusion, the use of Herbalife® can be teratogenic.

Introducción

Las alteraciones morfológicas, bioquímicas y fisiológicas que se producen en el embarazo, son la causa del 3% de los defectos congénitos en embriones y se detectan en la gestación, al nacimiento o después de éste (Pérez-Landeiro et al., 2002; Valdés et al., 2018). Los teratógenos de naturaleza química producen defectos durante la embriogénesis, algunos de estos incluyen desorden en el crecimiento celular, destrucción de tejidos, control de muerte celular y alteraciones en otros procesos morfogénicos básicos (Rodríguez et al., 2015). Dentro de estos se encuentran los fármacos, los cuales en los EUA deben ser regulados y aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA). En México desafortunadamente, la regulación por parte de la COFEPRIS es más laxa.

La FDA ha asignado una categoría denominada con las letras A, B, C, D o X, a los fármacos que poseen potencial teratogénico. Esta entidad reguladora señaló que el uso de remedios caseros mediados por productos naturistas, es un factor problemático durante el periodo de gestación, ya que el ser un producto natural, no garantiza que sea benéfico (Food and Drug Administration, 2018). Sin embargo, a causa de la propaganda incrementada en los medios de comunicación la demanda de estos productos naturistas va en ascenso, ya que son accesibles económicamente y de fácil consumo (Ekor, 2014).

Se conocen en México varias empresas dedicadas a la venta de productos naturistas, entre éstas destaca Herbalife Nutrition, que comercializa los productos Herbalife®. Actualmente, los estudios sobre posibles efectos teratogénicos en embriones con productos de esta empresa son escasos; aunque parte, se ha propuesto un posible efecto dañino sobre el hígado y causa de hepatitis, como fue señalado por Stickel et al. (2009).

El hígado tiene una capacidad limitada de capacidad de unión de las proteínas para almacenar vitaminas. La hipervitaminosis es un fenómeno que se presenta cuando se supera esta capacidad y presenta una gran variedad de síntomas, entre los más peligrosos están el daño a membranas plasmáticas y lisosómicas en hígado; así como desmineralización de huesos. Entre los casos más comunes se encuentran la hipervitaminosis tipo A y D, causadas por exceso de vitamina A y D respectivamente (Paredes et al., 2018).

Existe una variedad de publicaciones que vinculan el consumo de suplementos alimenticios de origen herbal o botánico con daño hepático por hipervitaminosis. Durante el embarazo, una alta cantidad de ácido retinoico interfiere con los genes de segmentación, induciendo anormalidades (Engelking, 2017). La hipervitaminosis es un fenómeno asociado al consumo de suplementos alimenticios, esto generalmente aunado a un consumo mayor al recomendado de los productos generalmente (National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, 2012).

Manso y cols. (2008) describieron el caso de dos mujeres españolas que presentaron daños hepáticos tras el consumo de productos Herbalife® durante dos años, una de ellas presentó hepatitis aguda grado 4 en etapa crónica y una alta actividad de enzimas transaminasas hepáticas. Posteriormente, Garrido-Gallego et al. (2015) presentaron un caso clínico de una mujer de 56 años, que en biopsia presentó hepatitis lobular con necrosis confluente (hepatitis subfulminante) y regeneración nodular y alta actividad de enzimas transaminasas séricas, relacionados con el consumo regular de productos Herbalife y jugo de Noni.

A pesar de los daños hepáticos registrados, se desconoce si los productos Herbalife® son capaces de producir anomalías durante el desarrollo embrionario. México es uno de sus mayores mercados al representar poco más del 11% de las ventas globales. De acuerdo con el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) en México nacen aproximadamente 120 mil niños que presentan algún tipo de malformación, por lo que se considera un problema de salud pública.

Existen varios modelos experimentales para el estudio de la embriogénesis, como el huevo de pollo (*Gallus gallus domesticus*), que ofrece una opción viable para el estudio de este proceso y las patologías que se puedan presentar, de una manera accesible y detallada, pues sirve para el estudio de múltiples aspectos ontogenéticos y teratogénicos (Contreras et al., 2015).

El presente trabajo tiene como propósito estudiar la teratogenicidad, producida por los productos del programa de embarazo Herbalife®, en el desarrollo embrionario del pollo.

Metodología

Obtención de los embriones de pollo y del programa de embarazo Herbalife®

Se compraron 50 huevos de pollo fértiles, en el día 1 de desarrollo, en la empresa Aves Libres de Patógenos, S.A. de C.V. (Tehuacán, Puebla). Tres productos del programa de embarazo Herbalife® (PEH): Fórmula 1, Multivitamínico y Xtra-cal se adquirieron de manera directa con la empresa. El Multivitamínico se diluyo a una concentración final de 0.636 mg en 30 µL de agua, del Xtra-cal se diluyeron 1.48 mg en 30 µL de agua y el Fórmula 1 se diluyo 12.48 mg en 60 µL de agua.

Diseño experimental

Los embriones se distribuyeron al azar en tres grupos de 14 embriones, correspondientes a cada uno de los tratamientos a estudiar del PEH, y un grupo de 8 huevos como control, con agua destilada. En la cámara de aire del huevo, se hizo una pequeña abertura con una aguja de disección, y con una microjeringa Hamilton, se aplicó cada uno de los tratamientos del PEH, en un volumen de 30 µL, sin tocar al vitelo o al blastodermo en formación. Finalmente, la abertura se selló con cinta Micropore y los embriones de pollo se introdujeron en una incubadora marca Casser modelo 200, a 37°C, con ventilación y en un ambiente húmedo (60-80% de humedad), donde se mantuvieron hasta el momento adecuado. De cada grupo experimental, se obtuvieron 7 embriones el día 13 de incubación, y 4 del grupo control. Se extrajeron los embriones para ser pesados y medidos longitudinalmente. La mitad de los embriones se fijó en solución Bouin para ser observados a nivel anatómico, de los restantes se extrajeron el cerebro, hígado y corazón para observar cortes histológicos de cada uno. El resto de los embriones se conservó hasta el día 16 de gestación replicando el procedimiento del día 13.

Pruebas bioquímicas

De los embriones del día 13 y 16 de gestación, antes de que se fijaran, se extrajo una fracción de entre la tercera o cuarta parte del hígado, que se homogeneizó en solución salina en proporción 1:5. El extracto se centrifugó a 5000 rpm durante 5 minutos; se obtuvo el sobrenadante y se cuantificó la actividad de catalasa por el método de Aebi (1984), que se relacionó con la cantidad de proteínas cuantificadas por el método de Lowry et al. (1951).

Histología

Los embriones eviscerados fueron fijados en formaldehído al 10% por 24 horas, para proceder con la deshidratación con alcoholes a concentraciones crecientes. Se aclararon con alcohol amílico y después se hizo la inclusión en parafina grado histológico. De los cubos se realizaron cortes de 7 µm con un microtomo de rotación Leica RM2125 RT. Por último, las laminillas se desparafinaron con xilol y alcoholes en concentraciones decrecientes. Se tiñeron corazón e hígado con el método de rutina hematoxilina – eosina, y el cerebro con tinción de Nissl (Brusco, 2014).

Análisis estadístico

Se realizó la prueba de normalidad de Sharpiro-Wilk (α=0.05) al peso y longitud corporal, peso y longitud del cordón umbilical y la actividad de la catalasa. Para los datos que no presentaron normalidad se les aplicó la prueba de Kruskall wallis (peso corporal del día 16 y la longitud corporal de día 13 y 16); se usó la prueba de Mann-Whitney apareada para identificar aquellos tratamientos con diferencias significativas. A los datos que si presentaron normalidad se les realizó ANOVA de un factor (peso corporal día 13, peso del cordón umbilical, longitud del cordón umbilical y actividad de la catalasa); Se hizo la prueba de Tukey para conocer si existen diferencias entre los tratamientos. Las pruebas estadísticas fueron realizadas en el software Past 4.0 (Hammer *et al.,* 2001).

Para representar los datos se realizaron gráficos de barras en Excel 2013 Plus para Windows 10.

Resultados y discusión

Peso y longitud corporal y del cordón umbilical

El peso corporal de los embriones del día 13 fue menor para los embriones tratados con Fórmula 1 con respecto al control y el Xtra-cal ($P<0.05$), mientras que para los grupos con Multivitamínico y Xtra-cal, hubo tendencia a aumentar, pero no de manera significativa (Figura 1). Por otra parte, para el día 16 no se observan diferencias significativas. En cuanto al peso del cordón umbilical del día 13, tampoco hubo diferencias significativas; sin embargo, se puede observar que el Multivitamínico causó mayor peso de los embriones con respecto al control y los otros dos tratamientos (Figura 2). En el día 16, el peso sí tuvo diferencias significativas en los embriones sometidos a cualquiera de los tres tratamientos, con respecto al control.

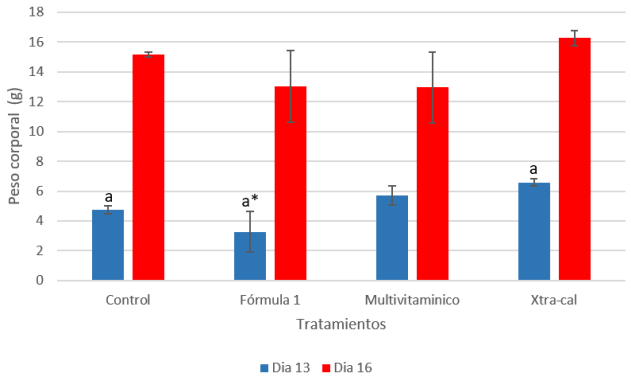


Figura 1. Peso corporal de embriones de pollo de día 13 y 16 bajo tratamiento con el PEH. El tratamiento con Fórmula 1 causó un peso menor al control el día 13 ($P < 0.05$). Para el día 16 no existen diferencias significativas, en ningún grupo con respecto al control.

Con respecto al peso del cordón umbilical, el día 13 no se presentó diferencias significativas los tratamientos con el grupo control. Para el día 16 se observó que los pesos de los cordones de los tres tratamientos fueron significativamente bajos respecto al control (Figura 2).

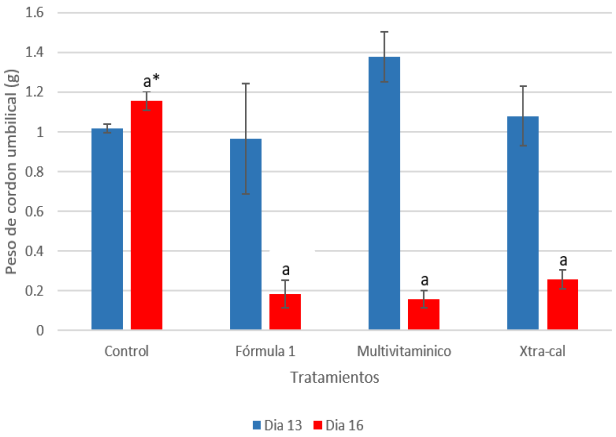


Figura 2. Peso del cordón umbilical de embriones de pollo de día 13 y 16 bajo tratamiento con el PEH. No hay diferencias significativas en el día 13, pero se puede apreciar que el Multivitamínico causó tendencia a aumentar el peso del cordón, a diferencia de la Fórmula 1 y el Xtra-cal. En el día 16 se observan diferencias significativas entre los tratamientos y el control ($P < 0.05$).

En cuanto a la longitud corporal de embriones de día 13, los embriones tratados con Xtra-cal fueron mayor respecto al control y al tratamiento con Fórmula 1. El día 16 el tratamiento Xtra-cal produjo embriones ligeramente más largos, y significativamente mayor al tratamiento con Multivitamínico (Figura 3).

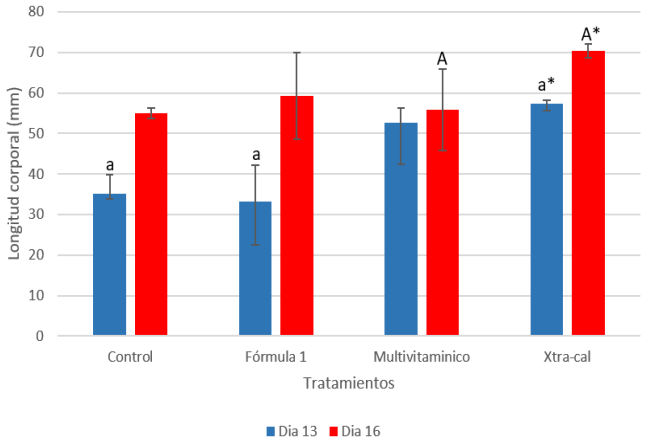


Figura 3. Longitud corporal de embriones de pollo de día 13 y 16 bajo tratamiento con el PEH. Se encontró diferencia significativa entre los embriones tratados con Fórmula 1 con el Xtra-cal y el control ($P < 0.05$). En el día 16 el Xtra-cal es significativamente diferente al Multivitamínico ($P>0.05$).

Por último, en la longitud del cordón umbilical en ambos días presentó diferencias significativas, el tratamiento con fórmula 1 en el día 13 fue muy inferior a los otros dos tratamientos y el control, mientras que en el día 16 en las longitudes de los cordones fueron muy cortas comparadas con el control (Figura 4).

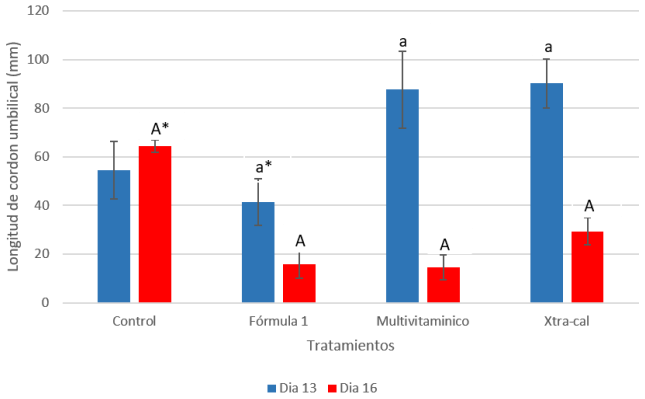


Figura 4. Longitud del cordón umbilical de embriones de pollo embriones de pollo de día 13 y 16 bajo tratamiento con el PEH. Se encontró diferencia significativa entre los embriones tratados con Fórmula 1 con respecto a los otros tratamientos y el control ($P < 0.05$). En el día 16 los cordones umbilicales de los embriones de los tratamientos fueron estadísticamente menores al control ($P < 0.5$).

El Multivitamínico comparado con el control no afectó el peso y longitud corporal de los embriones, pero aquellos tratados con Fórmula 1 si presentaron bajo peso y corta longitud, esto se debe a que posiblemente al efecto de la albúmina como lo mencionan Willems et al. (2015), ya que, al privar de esta proteína a los embriones de pollo, se causa menor peso corporal, ya que esta proteína se ve involucrada en la maduración del tracto digestivo. Los embriones de los tres tratamientos presentaron un cordón umbilical corto y de bajo peso respecto al control puede explicarse con lo que opinan Arteaga y García (2017), que un cordón corto y por ende su bajo peso, se relaciona con anomalías causadas referentes a defectos en el sistema nervioso y las bandas amnióticas.

Cortes morfo-anatómicos

Con un 33% los problemas abdominales son morfológicamente el daño más evidente y frecuente en los embriones, como se muestra en las figuras 5 y 6, ya que se observaban al momento de abrir el huevo y examinar de manera gruesa al embrión. Los órganos no se desarrollaron de forma completa, además de tener gastrosquisis. Algunas de las anomalías morfológicas encontradas en los embriones de 16 días tratadas con el PEH, fue la ectopía siendo la más evidente y como se ve los resultados en la figura 5 presentándose una exposición visceral abdominal, debido a la falta de cierre de las paredes abdominales causada por la falta de desarrollo de bocetos mesenquimales, lo que conduce a una menor diferenciación de los pliegues embrionarios, al igual que en el estudio realizado por Salvaggio et al. (2018) donde obtienen resultados similares utilizando neonicotinoide, y se presentan hernias viscerales en los embriones de días 15 y 20.



Figura 5. Embrión de pollo de día 16: exposición visceral abdominal, debido a la falta de cierre de las paredes abdominales. A: Multivitamínico, B: Formula 1, C; Grupo control.

Además de la gastrosquisis, se encontraron daños oculares en 16% de los casos, presentaron diferencia de tamaños y el iris en distintas posiciones, como se puede ver en las imágenes marcadas con las letras C y D de la figura 6.



Figura 6. Cortes de día 16 con los tratamientos de Xtra-Cal, A: Gastrosquisis, B: corazón no desarrolado, C: Cavidades oculares de diferente forma y tamaño, D: Iris en la parte central.

Otro resultado muy evidente al momento de obtener las muestras, fue la embriotoxicidad, evaluada como mortalidad, sobre todo en embriones con tratamiento de Fórmula 1 y de Multivitamínico (Figuras 7 y 8).



Figura 7. Toxicidad de embrión de pollo con tratamiento de multivitamínico del día 16 (A); se observa embrioletalidad (B).



Figura 8. Toxicidad en embrión de pollo con tratamiento de fórmula 1 del día 13. En la letra A se observa el control con un desarrollo normal y en la letra B es el embrión que manifestó embrioletalidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en los cortes realizados para conocer daño fisiológico, se encontró un mayor daño en los embriones que fueron incubados con el tratamiento Xtra-cal, seguido de los que fueron incubados con Multivitamínico y finalmente los de Fórmula 1. Como se observa en la figura 9 en los páneles A, B y C se presentan puntos necróticos, siendo el daño más evidente en el cerebro, en la letra D no se desarrollan de forma correcta las cavidades, sin embargo, la presencia de abscesos se encuentra en todas las muestras, siendo más evidente en la letra c, estos daños cerebrales ocupan el 23% de daños morfológicos en los embriones.

Se presentan distintas malformaciones en las cavidades oculares y el cerebro; el daño más evidente y frecuente en todos los cortes realizados fueron los puntos necróticos y abscesos en el cerebro, como refieren Senties y Corona (2005), los abscesos cerebrales son infecciones focales de parénquima caracterizadas por una zona central de licuefacción y necrosis rodeadas de una cápsula fibrogliótica que mantiene localizada la infección, sin embargo, un estudio epidemiológico mostró que éstos se forman principalmente por diseminación hematógena y aunque gran cantidad de abscesos no tienen un origen conocido, también pueden ser producto de infección posquirúrgica y difusión directa.

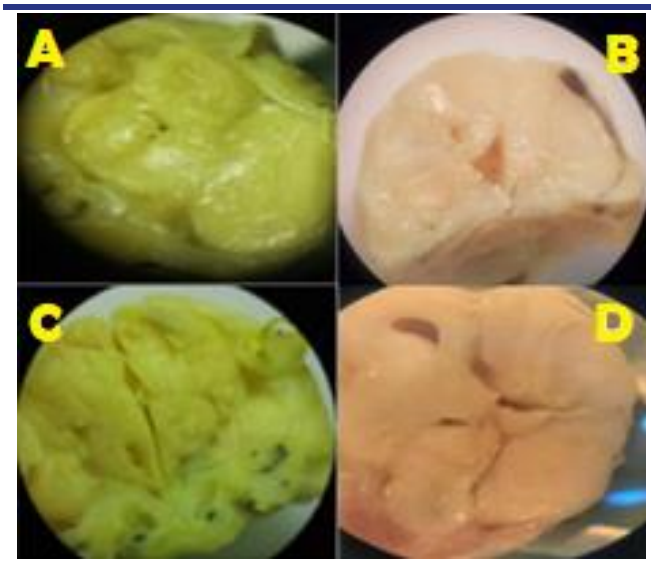


Figura 9. Cortes de día 13 con daños morfológicos en cerebro con tratamiento de Xtra-cal, A: No se presentan las divisiones hemisferiales, B: Se presenta daño necrótico, C: presencia de puntos necróticos y abscesos, D: Cerebro de grupo control sin daños.

Los daños observados fueron registrados en todos los casos, se adjudicó como daño principal el encontrado en corazón o cerebro, y como daño menor el que afecta a otros órganos; de igual manera, si un mismo embrión tiene un daño mayor y uno menor, no se contabiliza éste (Solecki et al, 2015). El compendio de los daños observados se muestra en la figura 10.

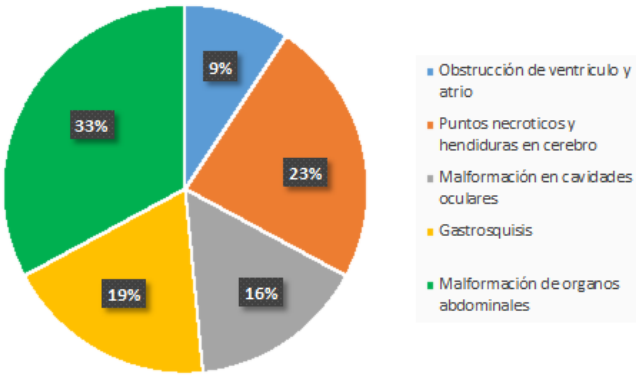


Figura 10. Gráfica porcentual de daños morfológicos más frecuentes, donde el daño con mayor presencia y porcentaje de malformaciones en órganos abdominales con 33%, seguido de puntos necróticos y hendiduras en cerebro con 23 % y el daño menos frecuente con 9% la obstrucción del ventrículo y atrio en el corazón.

Actividad de catalasa hepática

El tratamiento con Xtra-cal causó el día 13 un incremento significativo de la actividad ($P < 0.05$) con respecto de los otros dos tratamientos y el control; los tratamientos con Fórmula 1 y Multivitamínico, causan aumento no significativo de la actividad con respecto al control (Figura 11).

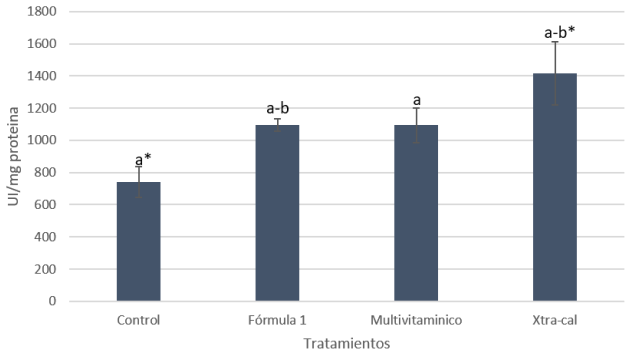


Figura 11. Actividad de la catalasa en hígado de embriones de pollo de día 13, los datos representados son el promedio ± error típico de tres repeticiones independientes. ($P>0.05$) con respecto al control.

En el día 16, de acuerdo con el ANOVA no existieron diferencias significativas entre grupos, sin embargo, se puede observar que el Multivitamínico tuvo más actividad presente a comparación de los otros dos tratamientos; el tratamiento con Fórmula 1 causó una disminución de actividad de la catalasa con respecto al control (Figura 12).

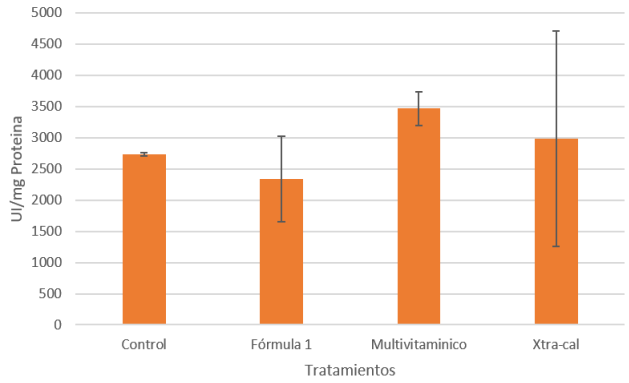


Figura 12. Actividad de la catalasa en hígados de embriones de pollo del día 16. No se observaron diferencias significativas entre el control y los tres tratamientos ($P<0.05$).

La catalasa se caracteriza por poseer poca afinidad a su sustrato además de tener más actividad en el hígado como lo indican Céspedes et al. (1996), por lo que, con base a esto, la alta actividad en del día 13 puede deberse por una concentración de peróxido de hidrogeno mucho más elevada a la común que requiere la enzima, por lo que los tres tratamientos pueden contener ROS o bien precursora a estas sustancias.

La menor actividad del Fórmula 1 del día 16 puede deberse a presencia de sustancias capaces de inhibir la

actividad de la enzima, de manera similar a como se encontró con cyprodinil y fludioxonil que causan inhibición por sustrato de la catalasa de hígado de bovino (Karadag y Ozhan (2015).

Histología de los órganos fetales

Cerebro

En los cortes de cerebro, se pueden observar los, denominados cuerpos de Nissl. El cerebro del control se observa una muestra más homogénea, a comparación del corte con Fórmula 1 el cual tiene gran número de cuerpos de Nissl o neuronas, sin embargo, estas se amplían de manera ramificada, lo que nos indica presencia de células de Purkinje, las cuales logran invadir partes de la sustancia blanca y la sustancia gris. Esto es un tanto anormal ya que las células de Purkinje son neuronas muy largas que representan las partes funcionales del cerebelo; por otro lado, la sustancia blanca se encuentra en los tejidos más profundos del cerebro, contiene fibras nerviosas (axones) rodeadas de mielina. De igual manera se logran distinguir neuronas en la mayoría de los cortes (Figura 13).

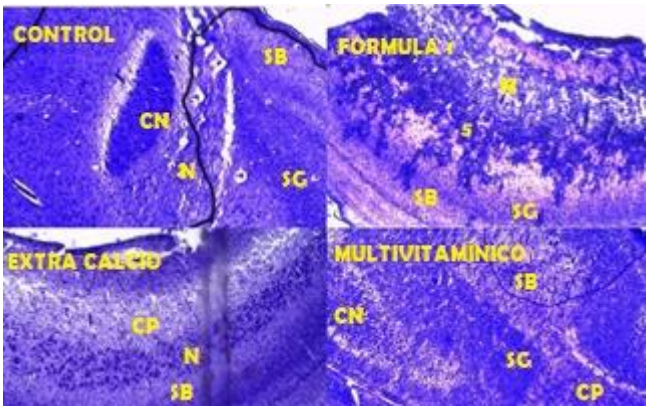


Figura 13. Cortes histológicos de cerebro (Nissl) de embrión de pollo 10x. CN: Cuerpos de Nissl, N: neuronas; SB: sustancia blanca; SG: sustancia gris; CP: células de Purkinje.

Hígado

En el hígado se aprecian los núcleos de los hepatocitos gracias a la tinción con hematoxilina y eosina. En el corte del control se ve claramente la lámina o placa de hepatocitos perfectamente distribuida, mientras que en las otras imágenes que contienen los tratamientos, se observa una malformación celular. En hígado con tratamiento de Fórmula 1 se observan líneas de hemorragia y puntos necróticos severos, es por ello que hay destrucción de la placa limitante. En el caso de los hígados tratados con Xtra-cal y Multivitamínico las células no están bien diferenciadas, no se logran distinguir los núcleos, ya que presentan cariolisis y hemorragias severas; las zonas oscuras que logran distinguirse son puntos necróticos erosivos. Al no estar bien diferenciadas las células, el tejido no se encuentra bien formado, como ya antes se había mencionado (Figura 14).

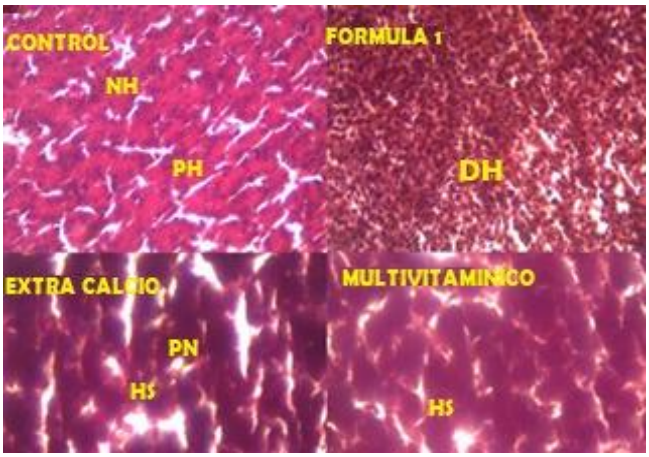


Figura 14. Cortes histológicos de Hígado de embrión de pollo 40x. NH: núcleo de hepatocitos, PH: placa de hepatocitos, DH; daño hemorrágico, HS: hemorragia severa, PN: puntos necróticos.

Corazón

Con el aumento a 40x se puede apreciar de manera cercana las células o miocitos que forman los tejidos como el miocardio. La arteria que se muestra en la imagen del control que contiene una arteria bien definida con eritrocitos en su interior, contrastando con los tratamientos, los cuales tienes arterias visibles mas no bien formadas, en donde los eritrocitos no son visibles y muestran rompimiento en el miocardio, Las fibras de colágena no están bien estructuradas y se observan hemorragias a lo largo del tejido (Figura 15).

Los cortes histológicos del corazón mostraron hemorragias los cuales tienen arterias visibles mas no bien formadas, eritrocitos no visibles así como rupturas del miocardio, esto es debido a, como lo menciona Gao et al. (2018) la alta presencia de agentes ROS afecta la proliferación celular induciendo la apoptosis excesiva obtenidos de sus resultados en embriones de pollo con tratamientos excesivos de sal además demostrar que la sal inhibe la diferenciación celular cardiaca. Estos resultados son similares ya que en este trabajo se obtuvo más actividad presente de la catalasa en los tratamientos (a excepción de los embriones tratados con Fórmula 1, y obtenidos el día 16), lo cual indica una alta presencia de peróxido de hidrógeno por lo que daña fisiológicamente a la célula y por ende pasa a daños celulares y necrosis.

A partir de la observación morfológica de las muestras y del estudio de preparaciones histológicas, observamos que el PEH puede causar efectos teratogénicos en

embriones de pollo. Principalmente se destacaron en el período terminal de desarrollo, al día 16 de incubación en los distintos tratamientos analizados.

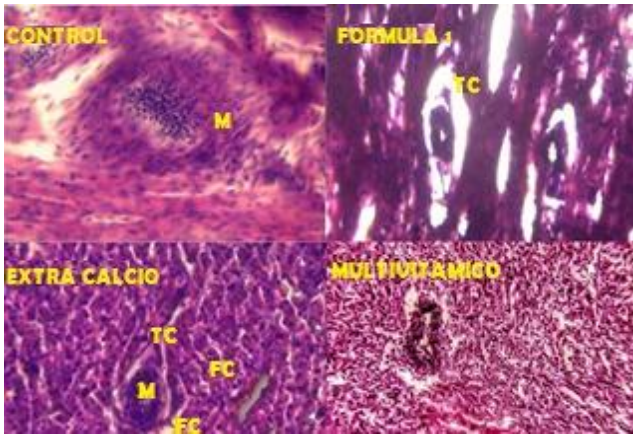


Figura 15. Cortes histológicos de corazón de embrión de pollo 40x. Miocitos, TC: tejido conectivo FC: fibras de colágeno.

Nuestros resultados guardan relación con los de Khosravi et al. (2018), quienes señalan que obtuvieron hiperemia en el día 12 en corazón, riñón e hígado y en el día 18 los efectos fueron más agresivos mostrando degeneración hepatocelular y miocitos poco desarrollados con la dosis más alta de antimonio de meglumina. Otro estudio realizado por Salvaggio et al. (2018), demuestra que el neonicotinoide afecta de forma severa al hígado provocando hemorragias y esteatosis en una concentración de 9.2x10-7. La necrosis erosiva y en puente son indicadores de hepatitis B y hepatitis crónica, por lo que se confirma que los embriones desarrollan dicha enfermedad a causa de PEH. También un factor a destacar en el producto Fórmula 1 y Multivitamínico son las altas cantidades de vitaminas entre ellas la A. estas aberraciones pueden indicar un exceso de vitamina A, esto lo explica claramente Paredes et al. (2018) en su trabajo con embriones de ratas al administrar vitamina A en exceso mostrando daños hepáticos parecidos a los nuestros con el argumento de que la célula al entrar en degeneración vacuolar y necrosis, las células activan sus mecanismos ante la agentes extraños, además de que se presenta liberación de hidrolasas ácidas. Con lo mencionado de dichos autores sus resultados son acordes a los nuestros además de que se presentó necrosis erosiva y en puente, estos daños obtenidos respaldan que los tratamientos usados de PEH son tan dañinos como el fármaco antimonio de meglumina y el insecticida neonicotinoide. La teratogénesis así como la toxicidad, se presentan según la dosis que se le administre al embrión, ya que de acuerdo a Vorhees (1986) un teratógeno puede causar, desde dosis pequeñas teratogénesis funcional; con dosis más elevadas daño al crecimiento, y aparición de malformaciones, y con dosis mucho más elevadas, causa embrioletalidad, aunque también la susceptibilidad de cada organismo juega un papel importante en la aparición de los diversos daños.

Conclusiones

La administración de tres de los cinco constituyentes del PEH causan en embriones de pollo, daño al crecimiento, aparición de malformaciones y embrioletalidad, por lo que se sugiere evitar el uso de éste programa en nuestra especie; si bien para tener mayor base para esto, harían falta estudios en varias especies de mamíferos como sugiere la FDA, así como recolectar datos clínicos concluyentes.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por el proyecto PE210319, del Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación, DGAPA, UNAM. Los autores desean reconocer la participación, en los aspectos técnicos, a los estudiantes de biología Isaac Alejandro de la Rosa García, Dagny Jennifer García Maldonado y Axel Javier Méndez Serrano.

Referencias

Aebi HE: Oxidoreductases acting on groups other than CHOH. 3.9 Catalase: hydrogen-peroxidase: hydrogen-peroxidase oxidoreductase E. C. 1. 11. 1. 6. In: Bergmeyer HU, ed. Methods of Enzymatic Analysis. Vol. III. Weinheim: Verlag Chemie. 1983: 273-286.

Arteaga M.A.., García P.I. (2017). Embriología humana y biología del desarrollo. 2ª. Ed. Panamericana. México.

Brusco H., López J., Loidl C. (2014). Histología médico-practica. Barcelona. España. Elsevier.

Céspedes E., Hernández I., Llópiz N. (1996). Enzimas que participan como barreras fisiológicas para eliminar los radicales libres: II Catalasa. *Rev. Cub. Invest. Biomed.* 15(2). Recuperado el 15 de julio de 2020 de: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0864-03001996000200001&lng=es&nrm=iso

Contreras R.J., Martínez S.P., Santos R.I., Rojo R.C., (2015). El embrión de pollo como modelo experimental: ven y descubre la embriología. Recuperado el 20 de Agosto de 2019 de http://www.lcsanpablo.es/mangel /pollo.pdf.

Ekor M. (2014). The growing use of herbal medicines: issues relating to adverse reactions and challenges in monitoring safety. *Front Pharmacol.*, 4: 177. http://doi:10.3389/fphar.2013.00177.

Engelking L.R. (2015). Textbook of veterinary physiological chemistry, Editorial Science Direct. Pp. 282–287. http://doi:10.1016/b978-0-12-391909-0.50044-x.

Food and Drugs Administration. (2018). Algunos suplementos dietéticos importados y productos medicinales de venta libre pueden hacerle daño. Recuperado el 8 de enero de 2020 de https://www.fda.gov/consumers/articulos-en-espanol/algunos-suplementos-dieteticos-importados-y-productos-medicinales-de-venta-libre-pueden-hacerle-dano.

Gao L., Wang G., Zhang J., Li S., Chuai M., Bao Y., Hocher B., Yang X. (2018). High salt-induced excess reactive oxygen species production resulted in heart tube malformation during gastrulation. *J. Cell. Physiol*., 233: 7120-7133.

Garrido-Gallego F., Muñoz R., Muñoz C., Delgado P., Fernandez I., Castellano G. (2015). Fallo hepático agudo en paciente consumidora de productos de Herbalife y zumo Noni. *Rev. Esp. Enf. Dig.,* 107(4). Recuperado el 20 de agosto de 2020 de: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1130-01082015000400017 &lng=es&nrm=iso.

Hammer Ø., Harpe D.A.T., Ryan P.D. (2001.) PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Paleontol. Electr.,* 4 9. Recuperado el 28 de abril de 2020 de: https://palaeo-electronica.org/2001_1/past/past.pdf.

Karadag H., Ozhan F. (2015). Effect of cyprodinil and fludioxonil pesticides on bovine liver catalase activity. *Biotechnol. Biotechnol. Equip.,* 29: 40-44.

Khosravi A., Sharifi I., Tavakkoli H., Derakhshanfar A., Keyhani A.R., Salara Z., Mosallanejad S.S., Bamorobvat M. (2018). Embryonic toxico-pathological effects of meglumine antimoniate using a chick embryo model. *Plos One.* 13: e0196424. http://doi:10.1371/journal.pone.0196424.

Lowry O., Rosebrough N., Farr A., Randall R. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.,* 193: 265-275.

Manso G., López-Rivas L., Duque M., Salgueiro E. (2008). Spanish reports of hepatotoxicity associated with Herbalife® products. *J. Hepatol.,* 49: 289-290.

National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases (2012). LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury. Recuperado el 20 de Agosto de 2019, de https://europepmc.org/article/NBK/NBK547852

Paredes L,D.T., Sanabria N.J.G., Zaldívar G.I., Crespo D.A. (2018). Hipervitaminosis A y lesiones hísticas hepáticas en ratas Sprague Dawley recién nacidas. *Rev. Cien. Méd. Pinar Río*., 22:2. Recuperado el 25 de noviembre de 2019, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S156131942018000200003&lng=es&tlng=es.

Pérez-Landeiro A., Allende-Bandrés M., Fernández J.A.., Palomo P.P., (2002). Teratogénesis: clasificaciones. *Farm. Hosp.*, 26: 171-177.

Rodríguez M., Tamayo F.M., Rivadeneira F. (2015). Agentes Teratogénicos y Teratogenicidad. Recuperado el 20 de agosto de 2020 de: https://www.javeriana.edu.co/documents/5782625/5901279/10Teratogeno.pdf/8d22feb3-096b-4ddf-b31c-94a9bba1357c.

Salvaggio A., Antoci F., Messina A., Ferrante M., Copat C., Ruberto C., Scalisi E.M., Pecoraro R., Brundo M.V. (2018). Teratogenic effects of the neonicotinoid thiacloprid on chick embryos (*Gallus gallus domesticus*). *Food Chem. Toxicol.*, 118: 812-820.

Solecki R., Rauch M., Gall, A., Buschmann J., Clark R., Fuchs A., Kan H., Heinrich V., Kellner R., Knudsen T., Li W., Makris S., Ooshima Y., Paumgartten F., Piersma A., Schönfelder G., Oelgeschläger M., Schaefer C., Shiota K., Ulbrich B., Ding X., Chahoud I. (2015). Continuing harmonization of terminology and innovations for metodologies in developmental toxicology. *Reprod. Toxicol.,* 57: 140-146.

Stickel F., Droz S., Patsenker E., Bogli-Stuber K., Aebi B., Leib S. (2009). Severe hepatotoxicity following ingestion of Herbalife nutritional supplements contaminated with Bacillus subtilis. *J. Hepatol*., 50(1). 111-117.

Valdés Y., Sánchez E., Fuentes S. (2018). Malformaciones congénitas relacionadas con los agentes teratógenos. *Corr. Cient. Méd.,* 22: 652-666.

Vorhes, C. (1986). Principles of behavioral teratology. En: Handbook of behavioral toxicology (Riley, E.P. y Vorhees C.V. editors). Plenum Press, New York. 23-48

Willems E., Wang Y., Koppenol A., Lesuisse J., Franssens M., Decuypere E., Buyse, J., Everaert N. (2015). Reduced protein availability by albumen removal during chicken embryogenesis decreases body weight and induces hormonal changes. *Exp. Physiol.*, 100: 1298-1308.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Desarrollo y evaluación de un sistema autoemulsionable de Etoricoxib

Rojas González Lucia[1], Santiago Villarreal Oscar[2],Bernad Bernad María Josefa[2], Monroy Barreto Minerva[2], Miranda Calderón Jorge Esteban[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04960, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México.

*Autor para correspondencia: jmiranda@correo.xoc.uam.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
20/octubre/2020

Palabras clave:
Etoricoxib,
solubilidad,
sistemas
autoemulsionables

Keywords:
Etoricoxib,
solubility,
self-emulsifying systems

RESUMEN

La solubilidad acuosa limitada de algunos fármacos ha llevado a buscar alternativas como lo son los Sistemas autoemulsionables de entrega de Fármacos (SEDDS, por sus siglas en inglés), que aumentan la solubilidad y permeabilidad gastrointestinal de los fármacos. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y evaluar un SEDDS para etoricoxib, antiinflamatorio perteneciente al cuadro básico de medicamentos del Sector Salud en México. Los SEDDS cargados con etoricoxib se desarrollaron a partir de diferentes mezclas ternarias de aceite, surfactante y co-surfactante evaluando la eficiencia de autoemulsificación y la capacidad de solubilizar al fármaco. A las mezclas con tales características se les evaluó tamaño de partícula de la emulsión formada obteniendo valores entre 9-230 nm y potencial zeta de -4.07 a -16.43 mV con tiempos de autoemulsificación de hasta 24 segundos. El incremento de la solubilidad del fármaco con esta estrategia fue de hasta 1600 veces con respecto al agua.

ABSTRACT

The limited aqueous solubility of many drugs which has led to develop alternatives, such as the Self-Emulsifying Drug Delivery System (SEDDS) for increasing gastrointestinal solubility and improve its permeability. The objective of this work was to develop and evaluate a SEDDS system for an anti-inflammatory linked to the Health Sector in Mexico: etoricoxib. Ten different ternary mixtures of oil, surfactant and co-surfactant are developed to subsequently characterize the self-emulsification efficiency and select the optimal mixtures to solubilize the drug. From these points, other properties such as particle size were evaluated obtaining values between 9-250 nm and zeta potential of -4.07 to -16.43 mV with self-emulsification times of up to 24 sec. The increase in the solubility of the drug with this type of delivery system was up to 1600 times with respect to water.

Introducción

La optimización de los tratamientos farmacológicos mediante el diseño de nuevos sistemas de administración que muestren una mejor eficacia, selectividad y seguridad es un área que constantemente se encuentra en expansión dentro de la investigación farmacéutica. Muchas investigaciones actualmente se encuentran centradas en los fármacos con una baja solubilidad en agua, con limitada permeabilidad celular y depuración metabólica alta, las cuales son características que pueden disminuir la biodisponibilidad de un medicamento administrado por vía oral (Feeney et al., 2016).

Por lo anterior, considerar la solubilidad del fármaco es crucial ya que la hidrofobicidad y la baja solubilidad en agua son características cada vez más comunes en el desarrollo de nuevas moléculas e incluso de los medicamentos (Hywel et al., 2013).

En los fármacos de la clase II, del Sistema de Clasificación Biofarmacéutica (SCB) como el etoricoxib, el grado de solubilidad/disolución será el que afecte directamente su absorción y su biodisponibilidad, por lo que las tecnologías farmacéuticas para este tipo de compuestos están encaminadas a incrementar la solubilidad (Chavda et al., 2010).

Por lo anteriormente expuesto, se han desarrollado diferentes tecnologías que pretenden aumentar el grado de disolución y la solubilidad aparente, por ejemplo: la reducción del tamaño de partícula, modificación de pH, codisolvencia, la formación de sales, el aislamiento de cocristales o polimorfos cristalinos de alta energía, las dispersiones sólidas, las formulaciones basadas en lípidos (LBF, por sus siglas en inglés), ciclodextrinas, etc. (Chaudhary A. et al., 2012; Qureshi et al., 2015; Vemula et al., 2010).

Algunas de estas técnicas ya han sido desarrolladas para incrementar la velocidad de disolución de etoricoxib y mejorar su absorción, por ejemplo, las dispersiones sólidas empleando diferentes excipientes como acarreadores lipídicos (Chauhan, et al., 2005), empleando polimorfos (Dani, et al., 2014), azúcares acarreadores (Das, et al., 2011), polímeros naturales (Sapkal, et al., 2020), entre otros que, aunque efectivamente mejoran esta propiedad, corresponden a técnicas inestables, complejas de desarrollar y de escalar a nivel industrial además de que, de acuerdo con los resultados obtenidos, existe aún un margen de mejora en la cantidad de fármaco solubilizado y en su velocidad de disolución.

En 2012, se publicó el trabajo sobre un sistema de codisolvencia para este fármaco presentando un bajo incremento de solubilidad además de que no propone el empleo de excipientes lipídicos (Nayak y Panigrani, 2012). Un estudio más en 2015 dio a conocer el desarrollo de un sistema nanoemulsionable a base de poloxámeros, sin embargo, presentó también una baja capacidad de carga de etoricoxib (Vasava, et al., 2015). Finalmente, un estudio de microemulsiones lipídicas cargadas con este fármaco fue desarrollado como alternativa para su administración tópica pero los resultados no muestran una mejora significativa con respecto a su absorción por vía oral (Fonseca, et al., 2019).

Los resultados anteriores demuestran la necesidad de mejorar las estrategias para incrementar la solubilidad de etoricoxib, de entre ellas, este trabajo presenta el desarrollo de una LBF denominada SEDDS la cual es definida como una mezclas isotrópica de aceite, surfactante y co-surfactante; transparente, con comportamiento de fluido newtoniano y termodinámicamente estables que forman emulsiones aceite/agua (o/w) cuando se expone a medios acuosos bajo agitación suave o, en este caso, con la motilidad digestiva del tracto gastrointestinal (TGI). Estas mezclas isotrópicas tienen que reunir varios requerimientos, los excipientes deben ser biocompatibles, la formación de la emulsión debe ocurrir rápidamente y deben proveer la solubilidad necesaria al fármaco (Heshmati et al., 2013; Hywel et al., 2013; Atef y Belmonte 2008).

Idealmente en un SEDDS, la mezcla debe mantener la solubilización del fármaco a medida que la formulación se dispersa y se digiere en el TGI evitando la precipitación del fármaco hasta que éste se absorba. Por otra parte, al haber una gran cantidad de micelas conteniendo el fármaco se aumenta el área de superficie y por lo tanto la bioabsorción es mejorada (Rathbone et al., 2008). Dentro del desarrollo de este tipo de tecnología farmacéutica la caracterización fisicoquímica juega un papel de suma importancia ya que estos datos indicarán que mezcla de lípidos proporciona un mejor desempeño para la entrega del fármaco en el sitio de absorción, las principales pruebas a evaluar son el tiempo de autoemulsificación, determinación del tamaño de partícula, índice de polidispersidad, potencial zeta y solubilidad al equilibrio (Tripathi et al., 2018).

El fármaco en cuestión; etoricoxib, es un fármaco indicado principalmente para el tratamiento del dolor en artritis reumatoide y osteoartritis, patologías que hasta 2011 afectaban al 14% dentro de la población lo que colocó a México dentro de los países con más alto porcentaje en enfermedades reumáticas, siendo la población más afectada la perteneciente a niveles

socioeconómicos bajos de acuerdo con la Asociación Mexicana de Familiares y Pacientes con Artritis Reumatoide A.C., misma que indica que después de la diabetes, las neoplasias malignas, las dorsopatías y la insuficiencia renal, las enfermedades reumáticas están dentro de las primeras 10 causas de atención médica ambulatoria.

La presente investigación tiene entonces por objeto desarrollar y evaluar las características de un SEDDS cargado con etoricoxib para proponer una formulación que sea capaz de favorecer el proceso de absorción del fármaco.

Metodología

Materiales

El *principio activo* etoricoxib lote ETK5ATA4818 con pureza 98.98% fue donado por el distribuidor HELM de México S.A. Los *excipientes lipídicos* Capryol 90® (monocaprilato de propilenglicol, 2-Hidroxipropil octanoato), Maisine® (monolinoleato de glicerilo), Labrasol® (macrogol-8-glicérido de caprilocaproilo), Labrafil M2130® (lauroyl polioxil-6 glycerido) y Transcutol® HP (monoetil éter de dietilenglicol), de Gattefossé® fueron proporcionados en donación por Químicos Lyontec, S. de R.L. de C.V. El Tween 80 (polisorbato 80) fue comprado a Merck México S.A. de C.V. y el ácido oleico se compró a Sigma Aldrich. Los *disolventes orgánicos* metanol, etanol, propanol y butanol grado reactivo fueron adquiridos con el distribuidor Reactivos Química Meyer. El agua desionizada fue obtenida mediante el sistema Milli-Q (Millipore).

Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia de etoricoxib

Para evaluar la concentración en las preparaciones de excipientes con el fármaco, previamente se realizó una prueba con una solución stock de etoricoxib disuelto en metanol a una concentración de 20µg/mL (por triplicado) para realizar un barrido de absorbancia y evaluar los picos de absorbancia máxima entre 200 y 400nm por espectrofotometría UV-Visible empleando el equipo Shimadzu UV-1201.

Curva Patrón de Etoricoxib

Se preparó por triplicado una solución stock de 20 µg/mL de etoricoxib a partir de la cual se prepararon las diluciones correspondientes para obtener concentraciones de 16, 8, 4, 2 y 0.4 µg/mL. El metanol fue usado como disolvente para la preparación de esta curva (por triplicado) y se realizó la cuantificación en un espectrofotómetro UV-Vis. Mediante estas preparaciones se evalúa la linealidad del método por lo que los valores de R^2 y de IC (ß1) son determinados.

Solubilidad al equilibrio en disolventes lipídicos puros

En un tubo de ensayo se agregó un exceso de etoricoxib a un volumen de 1 mL de cada excipiente por triplicado (Capryol 90®, ác. oleico, Maisine®, Tween 80, Labrasol®, Labrafil M2130® y Transcutol® HP). Y también se realizó la prueba con agua desionizada para tener una referencia del aumento de solubilidad del soluto. Esta mezcla se agitó con ayuda de un vórtex hasta que el polvo estuviera disperso y las preparaciones fueron colocadas en un baño de agua para controlar la temperatura a 25°C, 37°C y 40°C protegidas de la luz. Se mantuvieron durante 48h con una agitación constante de 100 rpm.

Una vez alcanzado el equilibrio de solubilidad, las mezclas se centrifugaron y se filtró el sobrenadante a través de membranas de nylon Millipore® de tamaño de poro de 0.45µm. De la muestra filtrada se tomó una alícuota y su concentración fue cuantificada mediante espectrofotometría UV-Visible a una longitud de onda de 284 nm.

Construcción de diagramas ternarios

Los diagramas ternarios fueron construidos con aquellos excipientes en donde el fármaco mostró un mayor aumento de solubilidad (aceite/surfactante(co-surfactante). De acuerdo con los resultados de solubilidad al equilibrio en los excipientes lipídicos puros se realizaron cuatro diagramas ternarios para determinar la composición del SEDDS.

La selección de los puntos para la construcción del diagrama se basó en un diseño estadístico de mezclas utilizando el modelo de vértices extremos.

Diez experimentos fueron diseñados al azar para cada diagrama los cuales se distribuyen como se muestra en la figura 1. Los límites de los excipientes lipídicos para este diseño quedaron establecidos de la siguiente manera: Aceite 5-40%, Surfactante 50-85% y Co-Surfactante 10-45%.

Máxima capacidad de carga para mezclas lipídicas

Para cada mezcla preparada se agregó por triplicado un exceso de etoricoxib, se mezcló con ayuda de un vórtex y se mantuvieron estas preparaciones en agitación constante (100rpm) durante 72 h y con temperatura controlada (25°C). Posterior a este tiempo, las mezclas fueron filtradas a través de membranas de nylon 0.45µm y se realizaron las diluciones apropiadas empleando metanol como disolvente para cuantificar el fármaco solubilizado mediante espectrofotometría UV-Visible (λ=284nm).

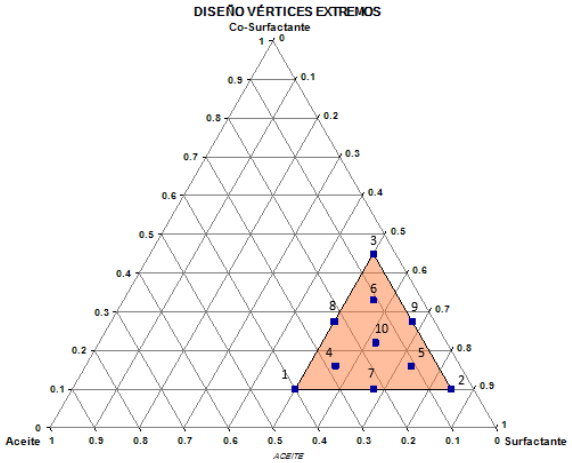
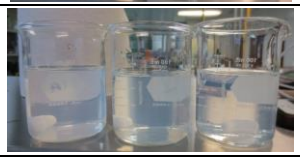


Figura 1. Área de trabajo seleccionada con base en el diseño de vértices extremos con diez puntos distribuídos al azar.

Tiempo de autoemulsificación y apariencia física

Una vez obtenida la mezcla lipídica cargada con etoricoxib se tomó una alícuota de 1 mL que se agregó a un vaso de precipitados con 250 mL de agua desionizada y se mantuvo una agitación suave para simular el movimiento peristáltico, se determinó el tiempo de emulsificación (tiempo de dispersión completa de la fase lipídica en la fase acuosa). Las propiedades de emulsificación espontánea de cada formulación, así como su dispersabilidad y apariencia fueron evaluadas visualmente con base en el sistema de clasificación que se muestra en la tabla *1*.

Tabla 1. Escala de turbidez de emulsiones (0-3).

0 (Transparente)	
1 (Traslúcido)	
2 (Turbidez media)	
3 (Completamente turbio)	

Determinación de tamaño de partícula, PDI y potencial zeta

Para las mezclas lipídicas con fármaco añadido que presentaron una emulsificación espontánea satisfactoria *in vitro*, se analizaron por triplicado tanto el tamaño de partícula e índice de polidispersión como el potencial zeta. Para la determinación de tamaño de partícula se preparó una dilución del fármaco de 1mL en 250 mL de agua desionizada. Esta muestra fue analizada en el equipo Zetasizer Malvern modelo ZSP. Para la prueba de potencial zeta se prepara una dilución acuosa al 1% y se analiza a través del determinador de potencial zeta ZetaProbe 300 de Dispersion Technology Instruments.

Resultados y discusión

Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia de etoricoxib

El fármaco etoricoxib presenta dos señales de absorbancia máxima a 237nm y 284nm como se muestra en la figura *2*.

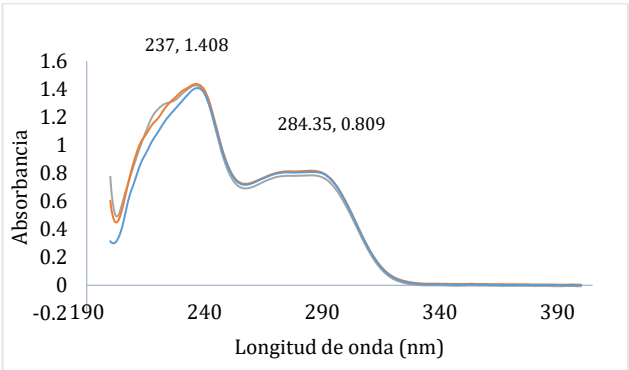


Figura 2. Determinación de la longitud de onda con máxima absorbancia mediante un barrido espectrofotométrico de 200 a 400 nm de una solución de etoricoxib a una concentración de 20µg/mL.

Por lo tanto, la longitud de onda con la que se trabajó fue de 284 nm ya que esta permite obtener las absorbancias adecuadas con las diluciones correspondientes para realizar las cuantificaciones de etoricoxib tanto en los excipientes lipídicos puros como en las mezclas ternarias.

Curva Patrón de Etoricoxib

Se realizó por triplicado la preparación de la curva patrón de etoricoxib y se demostró que el método es lineal ya que se obtiene un coeficiente de regresión lineal (R^2) de 0.9999 y un IC (ß1) que no incluye el cero (0.0410-0.0418) ajustándose al modelo matemático de mínimos cuadrados.

Solubilidad al equilibrio en disolventes lipídicos puros

Los resultados de solubilidad en los excipientes lipídicos puros muestran un mayor aumento de esta propiedad para etoricoxib en los aceites Capryol 90® y ácido oleico, en los surfactantes Tween 80 y Labrasol® y el co-surfactante Transcutol®HP (Figura *3*). La baja solubilidad en Maisine® podría estar relacionada con su viscosidad ya que de los tres vehículos oleosos evaluados, es quien presenta una mayor viscosidad (120 cp) mientras que Capryol®90 y ácido oleico se encuentran alrededor de 20 cp. La viscosidad influye en la distribución del soluto y dificulta el proceso de solvatación. Por su parte, Labrasol® es un polioxilglicérido que está compuesto de una mezcla de mono, di y triésteres de glicerol y mono y diésteres de polietilenglicol (PEG) y su capacidad disolvente está en función de la concentración de los grupos éster, las fracciones de PEG y el largo de la cadena carbonada. En el caso de Tween 80 (ésteres de ácidos grasos de sorbitán), la solubilidad del fármaco puede estar relacionada con su grado de etoxilación ya que entre más polioxoetilada se encuentre la molécula, mayor es la capacidad de disolver fármacos poco solubles en agua. La diferencia que existe con Labrafil M2130® es que este posee un menor valor de HLB (9) además de su naturaleza sólida que dificulta su manipulación y la incorporación del fármaco en las condiciones de trabajo. El Transcutol® HP disminuye el efecto de hidrofobicidad del fármaco mejorando la solubilidad.

La tabla *2* muestra los resultados de solubilidad de etoricoxib para cada excipiente en las 3 temperaturas evaluadas así como la solubilidad acuosa y el aumento de esta propiedad con respecto al agua.

A partir de la selección de los excipientes lipídicos Capryol 90®, ácido oleico, Tween 80, Labrasol® y Transcutol®HP se construyen los diagramas de fase ternarios de los sistemas lipídicos tipo SEDDS que se desean obtener.

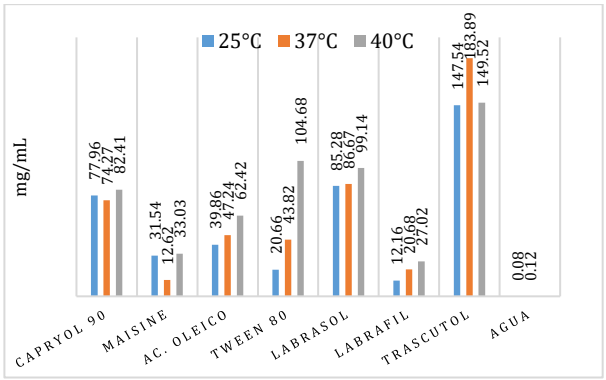


Figura 3. Solubilidad promedio de etoricoxib (mg/mL) en excipientes puros y en agua a 25, 37 y 40 °C (n=3).

Tabla 2. Solubilidad en excipientes puros (mg/mL) a 25, 37 y 40°C e incremento de solubilidad de etoricoxib con respecto a la solubilidad acuosa (cada valor representa la media ± error estándar).

Excipiente	25°C	37°C	40°C	Incremento de solubilidad (25 °C)
Capryol® 90	77.96 ±1.64	74.27 ±1.59	82.41 ±2.91	974.5
Maisine®	31.54 ±4.18	12.62 ±0.64	33.03 ±2.94	394.25
Ac. Oleico	39.86 ±1.22	47.24 ±2.24	62.42 ±0.97	498.25
Tween 80	20.66 ±1.93	43.82 ±2.93	104.68 ±0.04	258.25
Labrasol®	85.28 ±1.82	86.67 ±3.03	99.14 ±4.98	1066
Labrafil M2130®	12.62 ±3.24	20.68 ±4.72	27.02 ±2.87	152
Transcutol HP®	147.54 ±1.79	183.89 ±0.03	149.52 ±0.71	1844.25
Agua	0.08 ±0.01	0.12 ±0.01	-----	1

Construcción de diagramas ternarios

De acuerdo con los resultados de solubilidad al equilibrio con diferentes excipientes lipídicos los diagramas ternarios a desarrollar como posibles SEDDS son los siguientes (aceite/surfactante/co-surfactante):

A: Capryol 90®/Tween 80/Transcutol®HP

B: Capryol 90®/Labrasol®/Transcutol®HP

C: Ác. Oleico/Tween 80/Transcutol®HP

D: Ác. Oleico/Labrasol®/Transcutol®HP

Para la selección de los puntos se elige el diseño de vértices extremos ya que este abarca solo una subporción dentro del sistema simplex y existe presencia de restricciones de límite inferior y superior sobre los componentes. Una vez determinados los excipientes lipídicos, se determinó la zona favorable de emulsificación de acuerdo con datos bibliográficos (Kallakunta et al., 2013; Singh et al., 2019; Truong et al., 2016; Kamble et al., 2016; Alqahtani et al., 2014; Song et al., 2013; Mahmoud et al., 2009). De esta manera, el diseño de vértices extremos elige puntos que abarcan adecuadamente el espacio seleccionado.

Las proporciones porcentuales de cada punto en los cuatro diagramas ternarios se muestran en la tabla *3*.

Tabla 3. Proporciones de excipientes lipídicos en el diagrama ternario (%).

No.	Aceite	Surfactante	Co-surfactante
1	40	50	10
2	5	85	10
3	5	50	45
4	28	56	16
5	11	73	16
6	11	56	33
7	22.5	67.5	10
8	22.5	50	27.5
9	5	67.5	27.5
10	16	62	22

Es importante mencionar que una vez que las mezclas lipídicas fueron preparadas, estas mostraron una buena miscibilidad de los componentes sin separación de fases a temperatura ambiente por lo que ninguna de las mezclas fue descartada por inmiscibilidad, separación de fases o fenómenos de coalescencia.

Máxima capacidad de carga para mezclas lipídicas

Los resultados de la solubilidad máxima de etoricoxib en cada uno de los puntos (1-10) de los cuatro diagramas (A-D) se muestran en la figura 4 mientras que la tabla 4 muestra el incremento de solubilidad que tiene este fármaco con respecto a su solubilidad acuosa dejando ver que este tipo de sistemas lipídicos representan una buena alternativa para incrementar la solubilidad de fármacos Clase II SCB.

De acuerdo con estos resultados, se puede observar que el punto con la máxima solubilidad corresponde al B3 (ver figura *4*) con un incremento de más de 1600 veces con respecto a la solubilidad acuosa del fármaco, esto probablemente debido a que este diagrama contiene el vehículo oleoso y el surfactante que mostraron un mayor incremento de la solubilidad (Capryol 90® y Labrasol®).

Por otra parte, el punto con menor solubilidad es el A2 el cual muestra un incremento de 595 veces con respecto al agua y la razón puede encontrarse en que es el punto que contiene una mayor cantidad de Tween 80 al igual que el punto C2. Tween 80 como excipiente puro exhibió el menor incremento de este parámetro (ver Figura *3*).

En la figura *4* se aprecia que dentro del punto 2 tanto el diagrama A como el C muestran los menores incrementos de solubilidad y estos diagramas son los que incorporan Tween 80 como surfactante.

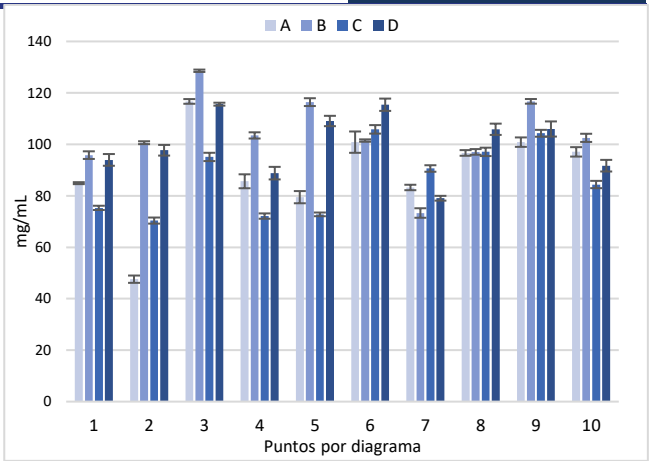


Figura 4. Solubilidad de etoricoxib (mg/mL) obtenida en los diez puntos de cada uno de los diagramas (A-D) propuestos.

Tabla 4. Incremento de solubilidad de etoricoxib con respecto a la solubilidad acuosa.

Puntos/ Diagrama	A	B	C	D
1	1061	1198	941	1174
2	595	1258	880	1221
3	1459	1607	1189	1445
4	1071	1293	902	1110
5	993	1455	910	1363
6	1261	1268	1323	1442
7	1040	916	1133	988
8	1208	1213	1213	1323
9	1261	1559	1304	1325
10	1213	1282	1055	1146

Dado que Transcutol® HP como excipiente puro fue quien arrojó los mayores incrementos de solubilidad de etoricoxib se esperaba que los puntos con mayores cantidades de este excipiente mostraran las más altas capacidades de carga en cada diagrama, y de acuerdo con lo que se muestra en la tabla *3* corresponden al punto 3, 6, 8 y 9. En efecto, el gráfico de la figura *4* revela que estos puntos presentan los resultados más altos de solubilidad del fármaco.

Tiempo de autoemulsificación y apariencia física

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.

Es importante mencionar que la agitación suave que se aplica en la prueba es un intento de simulación del movimiento peristáltico en el tracto gastrointestinal debido a que en este tipo de formulaciones el proceso de emulsificación no requiere un alto consumo de energía como aplicación de calor o una agitación vigorosa por lo que, se considera un proceso termodinámicamente espontáneo.

Dentro de esta prueba, el grado de turbidez; es decir, la apariencia física de la emulsión es un indicativo del tamaño de partícula ya que como se indica en el trabajo de Heshmati, et al., 2013, cuando las partículas o gotas tienen un tamaño nanométrico conservan la transparencia después de la dilución en un medio acuoso.

Como se mencionó anteriormente, los sistemas fueron clasificados en una escala 0-3 según su característica física de opacidad al momento de incorporar la fase lipídica a la acuosa. Los resultados de estas pruebas se presentan en la tabla *5*.

Aquellos sistemas con emulsificación favorable fueron seleccionados para continuar con las pruebas de caracterización de tamaño de partícula y potencial zeta.

Con respecto a los tiempos de emulsificación obtenidos todos son menores a 130s por lo que se consideran favorables. Con respecto al grado de turbidez, los puntos del sistema A y C se encontraron transparentes lo cual es característico de microemulsiones. Este parámetro es un indicativo del tamaño de la partícula en la emulsión, se esperaría que las formulaciones catalogadas como clase 0 o 1 presenten un tamaño de partícula menor que las clasificadas en esta escala como 2 y/o 3.

En los cuatro diagramas los puntos 1, 4, 7, 8 y 10 no presentan emulsificación espontánea, al analizar las composiciones de estas mezclas de acuerdo con la tabla 3 corresponden a aquellos puntos con mayor cantidad de aceite.

Esto puede estar relacionado con el requerimiento de una mayor energía para superar la barrera ocasionada por la presencia de este excipiente. Dicho de otra manera, es posible que, para estas cantidades de aceite, el surfactante y co-surfactante no alcancen la proporción necesaria para producir una emulsión. Por lo tanto, se establece que este es un factor determinante para la correcta dispersión de estos sistemas en un medio acuoso.

Tabla 5. Prueba de autoemulsificación y tiempos de dispersión de las mezclas lipídicas en medio acuoso y grado de turbidez. (N.A. No Aplica debido a que no presenta formación de emulsión).

Puntos/ Diagrama	Tiempo de autoemulsificación / Grado de Turbidez			
	A	B	C	D
1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2	N.A.	20 s / 3	N.A.	16 s / 0
3	90 s / 0	24 s / 2	60 s / 0	33 s / 1
4	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5	N.A.	20 s / 2	N.A.	30 s / 1
6	N.A.	N.A.	N.A.	26 s / 3
7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
9	90 s / 0	26 s / 2	N.A.	21 s / 0
10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Determinación de tamaño de partícula, PDI y potencial zeta

Los resultados de la prueba de tamaño de partícula, PDI y potencial zeta se muestran en la tabla *6*. Las formulaciones que presentaron un proceso favorable de emulsificación espontánea (A3, A9, B2, B3, B5, B9, C3, D2, D3, D5, D6 y D9) fueron caracterizados a través de la evaluación del tamaño de partícula y de su potencial zeta. El tamaño de la partícula de la emulsión se encuentra relacionado con la velocidad de absorción y, por tanto, de la biodisponibilidad del fármaco. A medida que disminuye el tamaño de las gotas de una emulsión, se proporciona un área de superficie interfacial más grande, lo que facilita la descomposición enzimática de las gotas de lípidos por la lipasa pancreática. Por lo que la liberación del fármaco es más rápida y frecuente.

Uno de los parámetros de gran importancia es el índice de polidispersidad (PDI) pues nos da información sobre la homogeneidad del tamaño de las partículas dispersas en el medio. La polidispersidad es la relación entre la desviación estándar y el tamaño promedio de la partícula, lo cual significa la uniformidad del tamaño de partícula en la formulación. Cuanto mayor es el valor de polidispersidad, menor es la uniformidad (Dixit et al., 2010).

De acuerdo con Swarnakar, et al., 2019 un valor de PDI <0.3 se considera aceptable e indica una población homogénea de formulación lipídica. En cuanto a el resultado de la determinación de la polidispersidad, la formulación D6 representa el valor más bajo; por lo tanto, las gotas de emulsión más uniformes tras la

dilución a diferencia del punto B5 que arroja un resultado fuera de criterio de aceptación.

Sin incluir el punto B5, todos los puntos poseen valores aceptables tanto de tamaño de partícula como de PDI, sin embargo, estos resultados junto con los de potencial zeta, tiempo de emulsión y capacidad de carga son evaluados para seleccionar los puntos a evaluar en las pruebas de perfiles de disolución.

En general, los tamaños de partícula se encuentran entre 10-500 d.nm, el potencial zeta entre (-4.0) y (- 16.43) mV y el PDI de 0.084-0.619.

Los resultados muestran que las emulsiones con el surfactante con mayor valor de HLB son aquellas que presentan un menor tamaño de partícula, es decir, el Tween 80 (HLB 15) forma nanoemulsiones (9.65 – 12.31 d.nm) mientras que cuando se emplea Labrasol como surfactante (HLB 12) las partículas poseen un tamaño mayor (98.10 – 500.4 d.nm), se puede decir que para estos sistemas, un HLB mayor proporcionará emulsiones con un menor tamaño de partícula. Esto puede ser explicado dado que cuando cuando el carácter hidrofílico del surfactante es mayor, se favorece la interfase y también se reduce la energía necesaria para producir nanoemulsiones o/w además de que mejora su estabilidad, evitando agregaciones que podrían generar partículas de mayor tamaño (Almeida y Tippavajhala, 2019).

Como se mencionó en el análisis de la turbidez, se comprueba que existe una relación entre este parámetro y el tamaño de partícula ya que las formulaciones de los diagramas A y D se clasificaron como Transparentes (grado 0) y son las que muestran un tamaño de partícula menor, en cambio las formulaciones de los diagramas B y D varían en la escala desde grado 0 hasta 3 debido a que los tamaños de partícula son mayores.

El tamaño de la partícula está controlado principalmente por la naturaleza y la concentración de surfactante, generalmente, entre mayor concentración haya de este, el tamaño de la partícula será menor. En este caso, este concepto se cumple en el diagrama A ya que el punto A9 posee un porcentaje mayor de Tween 80 en la mezcla, mismo caso para el diagrama B en el punto B2 con 85% de surfactante en la formulación, al igual que el punto D2. En el caso del diagrama C sólo se cuenta con un punto por lo que no es posible hacer esta comparación.

Cuando la concentración del surfactante se incrementa y el tamaño de la partícula disminuye puede explicarse por la estabilización de las gotas de aceite como resultado de la localización de las moléculas de surfactante en la interfaz aceite-agua. Sin embargo, en algunos casos, el tamaño promedio de las partículas puede aumentar al incrementar las concentraciones de surfactante lo cual puede atribuirse a la disrupción interfacial provocada por una mejor penetración de agua en las gotas de aceite mediada por el aumento de la concentración de surfactante y que conduce a la expulsión de las gotas de aceite a la fase acuosa (Dixit et al., 2010). De acuerdo con Constantinides, 1995, un SEDDS se considera eficiente en cuanto a este parámetro, si al ponerse en contacto con un medio acuoso se forma una fina emulsión con tamaños de partícula de menos de 5 µm y con una agitación suave. En este caso, los resultados son favorables.

Tabla 6. Tamaño de partícula, potencial zeta e indice de polidispersidad (PDI) de los puntos con resultados favorables de autoemulsificación.

Formulación	**Tamaño de partícula (d.nm)**	**PDI**	**Potencial zeta (mV)**
A3	10.62±0.37	0.209±0.04	-10.37±0.20
A9	9.65±0.21	0.133±0.02	-6.70±0.12
B2	195.37±1.07	0.297±0.01	-4.33±0.15
B3	230.10±7.76	0.257±0.003	-7.03±0.09
B5	500.4±21.23	0.619±0.04	-4.07±0.07
B9	216.20±1.69	0.295±0.03	-4.83±0.07
C3	12.31±0.12	0.228±0.02	-9.83±0.03
D2	98.10±2.75	0.162±0.004	-4.70±0.10
D3	110.13±1.73	0.154±0.01	-10.47±0.54
D5	130.37±1.34	0.118±0.01	-9.23±0.27
D6	175.97±0.71	0.084±0.002	-16.43±0.73
D9	98.21±1.48	0.137±0.01	-8.03±0.19

La determinación de potencial zeta por otra parte, se realiza para identificar la carga de las partículas e indica el grado de repulsión electrostática entre las partículas en una dispersión. Cabe mencionar que, en las mezclas propuestas en este trabajo, como en las formulaciones SEDDS convencionales la carga de la partícula es negativa debido a la presencia de ácidos grasos.

Algunos autores como Czajkowska-Kośnik, 2015; apuntan que las formulaciones de SEDDS con un potencial zeta superior a ± 30 mV se consideran estables y se previenen la agregación de las partículas. Los resultados de esta prueba para los sistemas evaluados no muestran valores de potencial zeta cercanos a este criterio (ver figura *5*). El punto D6 es el que muestra el valor más cercano (-16.43 mV).

Es importante mencionar que, a pesar de estos resultados, las propuestas de sistemas SEDDS no pueden descartarse por esta prueba ya que la formación de las emulsiones ocurriría de manera espontánea *in situ*

después de su administración oral. Esto quiere decir que el proceso de formación de las partículas en la emulsión ocurrirá junto con el proceso de digestión y que el tiempo de residencia intestinal no será prolongado por lo que la estabilidad necesaria sería momentánea y el parámetro de potencial zeta no necesariamente es decisivo.

A pesar de esto, la carga negativa de las partículas es indicador de su capacidad de atravesar la mucosa que cubre las superficies epiteliales a lo largo de todo el tubo digestivo pues se ha demostrado que esta mucosa contiene subestructuras aniónicas como ácido siálico y ácido sulfónico que tienen carga neta negativa por lo que las micro- y nano-partículas que no poseen carga o que son negativas son capaces de atravesar esta barrera a diferencia de las partículas cargadas positivamente las cuales quedan inmovilizadas sin poder permear debido a estas interacciones iónicas (Suchaoin, et al., 2016). De acuerdo con los resultados obtenidos hasta este punto, para continuar con las pruebas de perfiles de disolución se seleccionan 5 puntos: A3, B3, C3, D3 y D6.

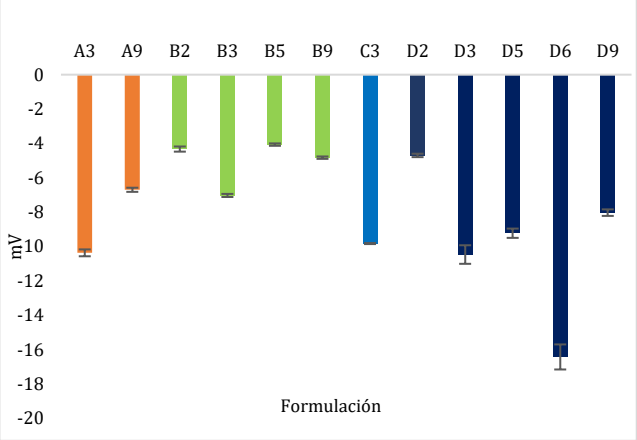


Figura 5. Caracterización de SEDDS por potencial zeta.

Estos puntos como se ha indicado poseen la misma proporción de excipientes variando el tipo de aceite y el surfactante y, dado que no se ha descartado ningún punto por alguna incompatibilidad en los excipientes, es importante continuar con el estudio incluyendo al menos un punto de cada diagrama. El punto D6 mostró una capacidad de carga máxima muy similar a D3 por lo que llama la atención la continuación de la evaluación de este punto además D6 resalta por su bajo PDI y por presentar el máximo valor de potencial zeta.

Conclusiones

A través de un análisis de solubilidad en excipientes lipídicos puros, se eligieron aquellos en donde se presenta un mayor incremento de la solubilidad de etoricoxib para desarrollar sistemas tipo SEDDS.

Las formulaciones lipídicas tipo SEDDS presentaron un incremento de solubilidad de hasta 1600 veces con respecto a la solubilidad acuosa de etoricoxib.

Después de la caracterización de este tipo de formulaciones, se eligen 5 mezclas diferentes (A3, B3, C3, D3 y D6) que de acuerdo con su caracterización son aptas para desarrollo de este tipo de formulaciones. El proceso de emulsificación espontánea ocurre en menos de 90 segundos, con tamaños de partícula inferiores a 250 d.nm y potenciales zeta de -7.03 a -16.43 mV.

Al mejorar la propiedad fisicoquímica de solubilidad acuosa, se espera que con el empleo de estos sistemas SEDDS aumente la velocidad de disolución y de absorción de este fármaco.

Agradecimientos

Agradecemos a CONACYT por la beca otorgada para los estudios de posgrado con número de apoyo 723227 inscrito en el PNPC No. 001546. Así mismo, a la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo económico. Un agradecimiento especial a Químicos Lyontec S. de R.L. de C.V. de México quien donó parte de la materia prima esencial para el desarrollo de este proyecto y a Helm S.A. de México por la donación del activo etoricoxib.

Referencias

Alqahtani S., Alayoubi A., Nazzal S., Sylvester P.W., Kaddoumi A., (2014) Enhanced Solubility and Oral Bioavailability of γ-Tocotrienol Using a Self-Emulsifying Drug Delivery System (SEDDS). Lipids 49, 819-829.

Almeida, S. R. D., & Tippavajhala, V. K. (2019). A Rundown Through Various Methods Used in the Formulation of Solid Self-Emulsifying Drug Delivery Systems (S-SEDDS). *AAPS PharmSciTech*, 20(8), 323.

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.

Chaudhary A., Nagaich U., Gulati N., Sharma V.K., Khosa R. L., Partapur M.U. (2012). Enhancement of solubilization and bioavailability of poorly soluble drugs by physical and chemical modifications: A recent review. *J Adv Pharm Educ Res*, 2(1), 32-67.

Chauhan B., Shimpi S., Paradkar A. (2005). Preparation and characterization of etoricoxib solid dispersions using lipid carriers by spray drying technique. *AAPS pharmscitech*, 6(3), E405-E409.

Chavda H.V., Patel C.N. Anand I.S. (2010) Biopharmaceutics Classification System. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 1(1), 62-69

Constantinides P.P. (1995) Lipid Microemulsions for improving drug dissolution and oral absorption: Physical and Biopharmaceutical Aspects. *Pharmaceutical Research,* 12(11), 1561-1572.

Czajkowska-Kośnik A. (2015). Development and Evaluation of Liquid and Solid Self-Emulsifying Drug Delivery Systems for Atorvastatin. *Molecules,* 20(12), 21010 - 21022.

Dani P., Puri, V., Bansal, A. K. (2014). Solubility advantage from amorphous etoricoxib solid dispersions. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 40(1), 92-101.

Das A., Nayak A.K., Mohanty B., Panda S. (2011). Solubility and dissolution enhancement of etoricoxib by solid dispersion technique using sugar carriers. *ISRN pharmaceutics*, 2011.

Dixit A.R., Rajput S.J., Patel, S.J. (2010) Preparation and bioavailability assessment of SMEDDS containing valsartan. *AAPS PharmSciTech,* 11(1), 314-321.

Feeney O.M., Crum M.F., McEvoy C.L., Trevaskis N.L., Williams H.D., Pouton C.W., Charman W.N., Bergstrom C.A.S., Porter C.J.H., (2016) 50 years of oral lipid-based formulations: Provenance, progress and future perspectives. *Adv Drug Delivery Reviews*, 101, 167-194.

Fonseca, V. R., Bhide, P. J. Joshi, M. P. (2019). Formulation, Development and Evaluation of Etoricoxib Nanosize Microemulsion Based Gel for Topical Drug Delivery. *Indian Journal Of Pharmaceutical Education And Research*, 53(4), S571-S579

Heshmati N., Cheng X., Eisenbrand G., Fricker, G., (2013). Enhancement of oral bioavailability of E804 by Self-Nanoemulsifying Drug Delivery System (SNEDDS) in rats. *J of Pharmaceutical Sciences*, 102(10), 3792-3799.

Hywel D.W., , Trevaskis N.L., Charman S.A., Shanker R.M., Charman W.N., Pouton C.W., Porter J.H. (2013) Strategies to Address Low Drug Solubility in Discovery and Development. *Pharmacological reviews*, 65 (1), 320-325, 328-334.

Kallakunta V.R. Eedara B.B., Jukanti R., Ajmeera R.K., Bandari S. (2013) A Gelucire 44/14 and labrasol based solid self-emulsifying drug delivery system: formulation and evaluation. *J of Pharmaceutical Investigation* 43, 185-196.

Kamble R.N., Metha P.P., Kumar A. (2016) Efavirenz Self-Nano-Emulsifying Drug Delivery System: In Vitro and In Vivo Evaluation. *AAPS PharmSciTech* 17, 1240–1247.

Mahmoud E.A., Bendas E.R., Mohamed M.I. (2009) Preparation and Evaluation of Self-nanoemulsifying Tablets of Carvedilol. *AAPS PharmSciTech* 10**,** 183–192.

Nayak, A.K., Panigrahi P.P. (2012). Solubility enhancement of etoricoxib by cosolvency approach. *ISRN Physical Chemistry*, 2012.

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.

Rathbone M.J., Hadgraft J., Roberts M. (2008) Modified-Release Drug Delivery Technology, 1, 2a Ed. CRC Press p. 269-278.

Sapkal S.B., Adhao V.S., Thenge R.R., Darakhe R.A., Shinde S.A., Shrikhande V.N. (2020). Formulation and Characterization of Solid Dispersions of Etoricoxib Using Natural Polymers. *Turkish J of PS*, 17(1), 7.

Song W.H., Park J.H., Yeom D.W., Ahn B.K., Lee K.M., Woo S.H., Choi Y.W. (2013) Enhanced dissolution of celecoxib by supersaturating self-emulsifying drug delivery system (S-SEDDS) formulation. *Archives of Pharmacal Research* 36, 69-78.

Singh D., Tiwary A.K., Bedi N. (2019) Canagliflozin loaded SMEDDS: formulation optimization for improved solubility, permeability and pharmacokinetic performance. *Jof Pharmaceutical Investigation,* 49, 67-85.

Suchaoin W. (2016) Development and in vitro evaluation of zeta potential changing self-emulsifying drug delivery systems for enhanced mucus permeation.. *International Journal of Pharmaceutics,* 510(1), 255-262.

Swarnakar N. K., Venkatesan N., Betageri G., (2019) Critical In vitro Characterization Methods of Lipid-Based Formulations for oral delivery: a comprehensive review, *AAPS Pharmaceutical Sciences Technology,* 20(16).

Tripathi C.B., Gupta N., Kumar P. (2018) ω-3 Fatty Acid Synergized Novel Nanoemulsifying System for Rosuvastatin Delivery: In Vitro and In Vivo Evaluation. AAPS PharmSciTech 19, 1205–1218

Truong D.H., Tran T.H., Ramasamy T., Choi J,Y., Lee H.H., Moon C., Choi H., Yong C.S., Kim J.O. (2016) Development of Solid Self-Emulsifying Formulation for Improving the Oral Bioavailability of Erlotinib. *AAPS PharmSciTech* 17, 466–473.

Vasava S.S., Chotai, N.P., Patel H.K. (2015). Formulation and evaluation of nanosuspension drug delivery system of etoricoxib. *Pharma Science Monitor*, 6(1), 10-27.

Vemula V.R., Lagishetty V., Lingala S. (2010). Solubility enhancement techniques. *International J of pharmaceutical sciences review and research,* 5(1), 41-51.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Incremento de solubilidad de etoricoxib por codisolvencia

Rojas González Lucia[1], Santiago Villarreal Oscar[2] , Bernad Bernad María Josefa[2], Monroy Barreto Minerva[2], Miranda Calderón Jorge Esteban[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México 04960, México.
[2] Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México.

* Autor para correspondencia: jmiranda@correo.xoc.uam.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
24/octubre/2020

Palabras clave:
Etoricoxib,
cosolvencia,
solubilidad

Keywords:
Etoricoxib,
cosolvency,
solubility

RESUMEN

La baja solubilidad de muchos fármacos es una propiedad fisicoquímica limitante del desarrollo de formas farmacéuticas líquidas. Un método para favorecer la solubilidad es el uso de codisolventes. El comportamiento de solubilidad de un fármaco en estos sistemas se describe mediante modelos que estiman la contribución de cada disolvente, siendo el de Yalkowsky-Roseman el más común. En la presente investigación se analizó la solubilidad de etoricoxib en mezclas acuosas binarias a 298.15K y 310.15K con la finalidad de establecer proporciones capaces de contribuir al desarrollo de una forma farmacéutica liquida. Los codisolventes empleados fueron metanol, etanol, propanol, Transcutol®HP, Labrasol® y NMP. Los resultados demostraron que todos proveen un incremento en la solubilidad del etoricoxib siendo metanol y Transcutol®HP aquellos con mejores resultados. Así mismo el comportamiento de solubilidad se ajustó al modelo de Yalkowsky-Roseman para así estimar proporciones de mezcla capaces de solubilizar dosis requeridas para una forma farmacéutica líquida.

ABSTRACT

The low solubility of many drugs is a limiting physicochemical property of the development of liquid pharmaceutical forms. One method to enhance solubility is the cosolvency. The solubility behavior of a drug in these systems is described by models that estimate the contribution of each solvent being the Yalkowsky-Roseman model the most common. In this study the solubility of etoricoxib was determined in aqueous mixtures at 298.15K and 310.15K in order to establish proportions capable of contributing to the development of a liquid pharmaceutical form. The cosolvents used were methanol, ethanol, propanol, Transcutol®HP, Labrasol® and NMP. The results showed that all of them provide enhancement in the solubility of etoricoxib being methanol and Transcutol®HP those that showed the greatest increase. Also, the solubility observed fit to the Yalkowsky-Roseman model and is possible to estimate proportions in mixtures capable of solubilizing doses required for a liquid pharmaceutical form.

Introducción

El etoricoxib (P.M. 358.84 g/mol) presenta baja solubilidad en medio acuoso, Mitra et al., reportó una solubilidad de 0.05mg/mL (Mitra et. al. 2014). El etoricoxib se considera un fármaco de clase II de acuerdo con el Sistema de Clasificación Biofarmacéutica, pues presenta baja solubilidad acuosa y alta permeabilidad intestinal, parámetros que afectan la absorción de los fármacos administrados por vía oral (Chavda, 2010).

La solubilidad de un fármaco depende tanto de sus propiedades fisicoquímicas como de las del medio de disolución. El agua es el disolvente principal en los sistemas y formas farmacéuticas, por ende, la solubilidad acuosa es una de las propiedades más importantes a evaluar y considerar durante el desarrollo de tecnología farmacéutica.

Para comprender los fenómenos relacionados con la solubilidad acuosa de un compuesto hidrofóbico, como es el etoricoxib, es necesario conocer el carácter polar de la molécula; cuando la polaridad en el soluto es baja, es asociada con hidrofobicidad (Miyako et al., 2008; Bustamante et al., 2002) pues la capacidad de solvatación en agua es baja como resultado de las fuerzas de repulsión entre el soluto y el agua.

Entre los métodos desarrollados para mejorar la solubilidad de esta clase de fármacos, la codisolvencia que se obtiene al mezclar diferentes proporciones de disolventes miscibles entre sí es el método más común y fácil de usar (Khan y Singh, 2016).

Durante el desarrollo de esta estrategia de mejora de solubilidad acuosa es importante la elección de los codisolventes. Los codisolventes empleados en este estudio presentan un grado de polaridad distinta: un grupo de alcoholes alifáticos que presentan cierto grado de polaridad *(metanol, etanol y propanol)* y un grupo de excipientes lipídicos con menor polaridad *(Labrasol® y Transcutol®HP)* y *N-Metil-2-Pirrolidona (NMP)* para evaluar la influencia de cada uno de ellos.

Por otra parte, para estimar la solubilidad de varias clases de solutos en mezclas de codisolventes se han desarrollado diferentes modelos matemáticos dentro de los cuales se considera al modelo logarítmico lineal de Yalkowsky-Roseman como uno de los más simples (Millard, et al., 2002). Este modelo proporciona una estimación de la solubilidad del fármaco en mezclas de codisolventes en agua usando la solubilidad acuosa del fármaco (Jouyban, 2008). Este modelo indica que la solubilidad de solutos hidrofóbicos en mezclas binarias va a aumentar exponencialmente por la adición de un codisolvente (Yeh et al., 2009), mediante la ec. 1.

$$\ln S_m = f_c \ln S_c + f_w \ln S_w \qquad (Ec.\ 1)$$

donde,

S_m= solubilidad total del soluto en la mezcla de codisolventes.

S_c= solubilidad en el codisolvente puro.

S_w= solubilidad en agua.

f = Fracción del agua (f_w) y codisolvente orgánico (f_c) en la mezcla.

Es decir, esta ecuación predice una línea recta para log S_m en función de la fracción de los codisolventes y también puede representarse según la ec. *2*.

$$\ln S_m = \ln S_w + \sigma f_c \qquad (Ec.\ 2)$$

donde,

$$\sigma = \ln (S_c / S_w)$$

El parámetro σ es referido como el poder de solubilidad del codisolvente ya que relaciona la habilidad de un codisolvente en particular para solubilizar el soluto en relación con su solubilidad en agua y además representa un hipotético coeficiente de partición (Yalkowsky y Roseman, 1981).

En el análisis de solubilidad se debe considerar que cuando un compuesto orgánico cristalino hidrofóbico es solubilizado en agua, ocurren dos procesos:

1.- El desprendimiento de una molécula del soluto de la red cristalina y,

2.- La creación de un espacio en el disolvente para incluir a la molécula del soluto.

Ambos términos pueden ser representados por la siguiente ecuación (Miyako et. al. 2010):

$$\ln X = \ln X_{id} - \ln \gamma \qquad (Ec.\ 3)$$

donde,

X, Solubilidad en fracción molar (mol/L) de soluto.

X_{id}, solubilidad ideal en fracción molar.

γ, Coeficiente de actividad del soluto en un disolvente en particular.

El primer término de la ec. *3* está relacionado con la idealidad de las soluciones, la cual es una propiedad del soluto solo (es lo mismo para cada disolvente) porque depende únicamente de la fuerza de la red cristalina del soluto (Miyako et al., 2010). Esta solubilidad ideal se representa cuantitativamente según la ec. *4*.

$$\ln X_{id} = -\Delta S_f (T_f - T)/RT \qquad (Ec.\ 4)$$

donde,

T_f, Punto de fusión del soluto

ΔS_f, entropía de fusión del soluto

T, temperatura absoluta de interés

R, constante de gases

La ec. *4* es la línea de base, el valor teórico máximo de solubilidad, observado cuando el soluto y el solvente forman una mezcla ideal. Sin embargo, la no idealidad de una solución, es decir; el segundo proceso, resultará de las interacciones moleculares entre sus componentes (agua, soluto y codisolvente). Al respecto, un punto de vista generalmente aceptado es que la desviación de la solubilización log-lineal es causada principalmente por la no idealidad de la mezcla de solventes (Li, 2001).

Por su parte, el coeficiente de actividad (γ) es una medida de esta desviación y representa una medida del exceso de energía libre que es requerida para solvatar un soluto cuando este se encuentra libre de su energía reticular (Miyako et al. 2008; Li 2001). Por lo tanto, ya que el coeficiente de actividad relaciona tanto al soluto como al disolvente, va a ser este quien determine la variación de la solubilidad real de la ideal (Ec. *3*).

El modelo log-lineal asume que las interacciones de soluto-agua y soluto-codisolvente están presentes en la mezcla en proporción directa a la concentración respectiva de agua en codisolvente y que no existen interacciones adicionales. Sin embargo, hay dos fuentes principales de desviaciones al modelo logarítmico lineal: el efecto de las interacciones agua-codisolvente, y la presencia de interacciones del soluto con la mezcla de disolventes (Williams y Amidon, 1984; Pinal, et al., 1991, Ruckenstein y Shulgin, 2003).

Las desviaciones relacionadas con las interacciones de agua-codisolvente reflejan la no idealidad de la mezcla y generalmente son positivas, es decir, proporcionan valores de solubilidad mayores que los predichos por la ec. *1*. Por lo tanto, podemos decir que el modelo logarítmico lineal de codisolvencia proporciona estimaciones de la solubilidad, a partir de las cuales, la solubilidad observada se puede desviar en diferentes magnitudes dependiendo del soluto.

En la presente investigación se analizó la solubilidad de etoricoxib en mezclas binarias agua-codisolvente a 298.15 K y 310.15 K con la finalidad de establecer una proporción capaz de contribuir al desarrollo de una forma farmacéutica liquida, además de conocer la contribución del coeficiente de actividad en la solubilidad observada.

Metodología

Materiales y equipo

El *principio activo* etoricoxib lote ETK5ATA4818 con pureza 98.98% fue donado por el distribuidor HELM de México S.A.

Los *codisolventes* grado reactivo: metanol, etanol, y n-propanol, fueron adquiridos con el distribuidor Reactivos Química Meyer. Labrasol® (macrogol-8-glicérido de caprilocaproilo) y Transcutol®HP (monoetil éter de dietilenglicol), de Gattefossé® fueron proporcionados en donación por Químicos Lyontec, S. de R.L. de C.V., N-metil-2-pirrolidona de Merck. El agua desionizada obtenida mediante el sistema Milli-Q (Millipore).

Métodos

Evaluación de Solubilidad

En un tubo de ensayo se colocó una cantidad suficiente de etoricoxib para saturar la solución con los disolventes puros y en mezclas binarias agua-codisolvente, posteriormente fue sellado y colocado en un baño para mantener la temperatura a 298.15 K y 310.15 K, con una agitación constante de 100rpm durante 48h. Las mezclas se prepararon en porciones de 0.1-1.0 con un aumento de 0.1 de codisolvente en cada mezcla. Transcurrido este tiempo, cada solución fue filtrada a través de membranas de nylon Millipore® de 0.45µm y se realizaron las diluciones necesarias para evaluar la concentración de etoricoxib empleando metanol como disolvente y mediante espectrofotometría UV-Visible en una longitud de onda de 284 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1201. Para realizar estas mediciones fue desarrollada una curva de calibración de etoricoxib en metanol.

Análisis Térmico

Se pesó una muestra de ~3mg de etoricoxib en una balanza analítica para realizar la prueba por calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro DSC 321 Mettler Toledo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., bajo purga de nitrógeno (50mL/min).

La entropía de fusión (ΔS_f) fue obtenida de la entalpia (ΔH_f) y de la temperatura absoluta de fusión (Ec. *5*).

$$\Delta S_f = \Delta H_f / T_f \qquad (Ec.\ 5)$$

Criterio de exactitud del método en cálculos de solubilidad

De acuerdo a la ecuación 6, el Porcentaje Medio de Desviación (PMD) fue empleado como medida de comparación entre los valores experimentales y los calculados mediante el modelo logarítmico lineal de Yalkowsky-Roseman. De esta manera se evalúa su validez (Jouyban et al., 2009).

$$PMD = \frac{100}{N}\sum\left(\left|\frac{S_{Teórica}-S_{Experimental}}{S_{Experimental}}\right|\right) \qquad (Ec.\ 6)$$

donde,

S, es la solubilidad molar del soluto.

N, el número de determinaciones utilizadas en la predicción.

Resultados y discusión

La solubilidad molar de etoricoxib obtenida experimentalmente para cada sistema de codisolvencia se muestra en las figuras *1* y *2*. Mediante estos gráficos es posible observar que la temperatura de 310.15K presenta una mayor solubilidad del fármaco en comparación con las obtenidas a 298.15K debido al aumento de entropía en los sistemas, provocado por el aumento de la temperatura (Grant y Higuchi, 1990).

En las figuras *1* y *2* se aprecia que el codisolvente con mayor poder de solubilización es NMP siendo relevante sobre todo después de que se alcanza más de 50% de proporción de este en la mezcla.

La inclusión de NMP como codisolvente en este estudio está justificada no sólo por su polaridad sino por ser considerado un disolvente modelo debido a su gran poder de solubilidad (Sanghvi, et al., 2008).

Es por esto por lo que, al comparar el incremento de la solubilidad de etoricoxib con los otros codisolventes se tiene que es posible obtener una solubilidad semejante de fármaco en las proporciones 10-50% de metanol, etanol, propanol, Labrasol® y Transcutol®HP demostrando que este tipo de sistemas favorece la solubilidad acuosa de un soluto poco soluble.

El poder de solubilidad de NMP radica en su carácter polar y que al tratarse de una amida terciaria y de poseer cadena hidrocarbonada favorece la solubilidad de compuestos no polares también. Los disolventes que muestran un mayor poder de solubilización, por debajo de la NMP son el metanol y el Transcutol®HP.

El comportamiento inicial de la solubilidad de etoricoxib (0 a 60-70% de codisolvente) en los sistemas que incluyen los alcoholes alifáticos corresponde con lo esperado con respecto a un soluto lipofílico al aumentar la cadena hidrocarbonada de los alcoholes (metano<etanol<propanol) se favorece la solvatación de un soluto hidrofóbico, sin embargo, cuando la proporción de los codisolventes llega a 70-80% se deja de ver este fenómeno para metanol. Es importante mencionar que el comportamiento de la disminución de solubilidad del soluto al llegar al 100% de los codisolventes metanol y propanol se ha visto en otros estudios (Agha et al.,2020; Barzegar et al., 2018; Cárdenas et al., 2013; Hatefi et al., 2019) en donde la solubilidad máxima del soluto se obtiene en concentraciones menores al 100% de codisolvente, en este estudio y para ambos alcoholes, la solubilidad máxima se obtiene al 90% de codisolvente en la mezcla. Esto puede indicar que la interacción entre los dos disolventes genera una estabilidad superior a la que pudiera existir en cada uno por separado.

En el caso de Labrasol®, un excipiente lipídico de naturaleza anfifílica, el incremento de solubilidad puede explicarse por la formación de micelas en medio acuoso. El Transcutol®HP por su parte favorece la solubilización gracias a su capacidad de donar un protón y aceptar tres (Javadzadeh et al., 2015) y que además tanto el grupo hidroxilo como los oxígenos aceptores de protones se encuentran distribuidos de manera proporcional entre la cadena hidrocarbonada del éter.

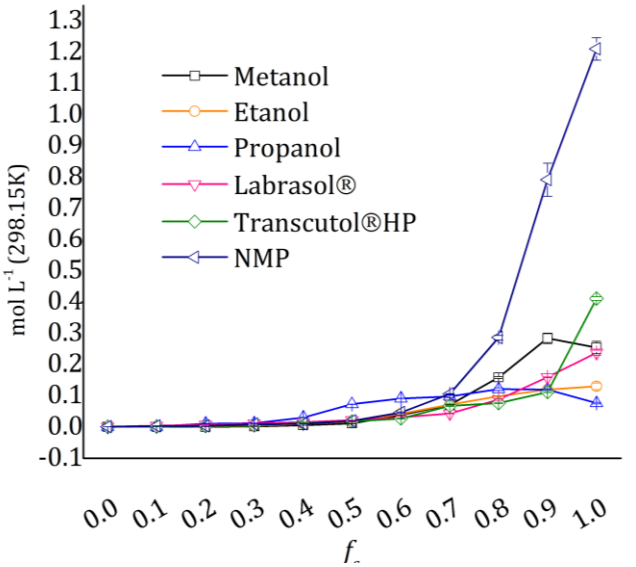


Figura 1. Solubilidad de Etoricoxib (mol·L^{-1}) en sistemas de codisolvencia agua/metanol, etanol, propanol, labrasol, transcutol y NMP a 298.15 K.

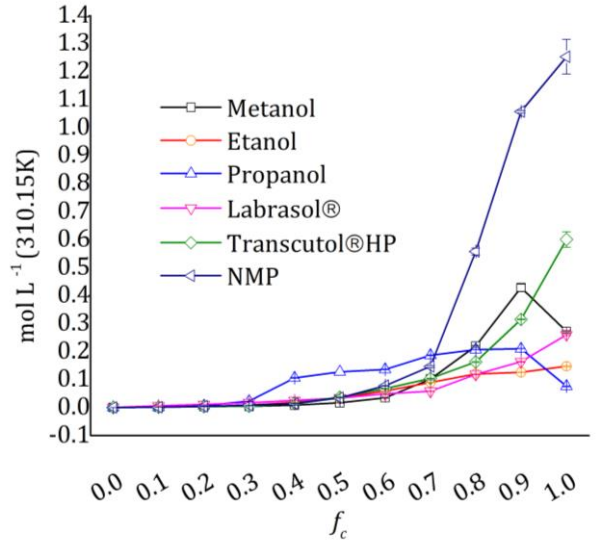


Figura 2. Solubilidad de Etoricoxib (mol·L^{-1}) en sistemas de codisolvencia agua/metanol, etanol, propanol, labrasol, transcutol y NMP a 310.15 K.

Por lo tanto, una vez analizados los resultados de solubilidad, se eligen los codisolventes metanol, por parte de los que poseen mayor grado de polaridad y el Transcutol®HP de entre los menos polares para la aplicación del modelo matemático de codisolvencia y para el análisis del comportamiento del coeficiente de actividad.

Para la aplicación de la ec. *4* y el análisis del impacto del coeficiente de actividad en sistemas de codisolvencia se obtuvo el valor de la entropía de fusión del fármaco etoricoxib a partir de los resultados generados en el análisis térmico (DSC) (Tabla *1*).

Tabla 1. Cálculo de entropía de fusión.

T_f	ΔH_f	$\Delta S_f = \Delta H_f / T_f$ (*Ec. 5*)
410.42 K	30142.56 J/mol	73.4432 J/mol K

La solubilidad acuosa observada de etoricoxib a 298.15K y 310.15K en los sistemas agua-metanol y agua-Transcutol®HP es presentada en las figuras *3 y 4* de acuerdo con la ec, *3.* La solubilidad real es la suma de las contribuciones de la solubilidad ideal (ln X_{id}) y la solubilidad que está definida por el coeficiente de actividad (ln γ). Esta última corresponde a aquellas variaciones originadas a partir de las interacciones entre soluto-mezcla de disolventes, y agua-codisolvente y representan la no idealidad de las mezclas.

En los gráficos de ambos codisolventes se observa que en un medio 100% acuoso la solubilidad total está limitada en mayor proporción por el coeficiente de actividad, así como en las mezclas con menor cantidad de codisolvente. Este fenómeno se modifica a medida que aumenta la cantidad de codisolvente pues se observa que la aportación del coeficiente de actividad en la solubilidad total disminuye. La diferencia entre metanol y Transcutol®HP radica en que, en el segundo, se llega al valor de solubilidad ideal una vez que se evalúa el codisolvente puro. Se puede decir que a mayor concentración de codisolvente, la solubilidad total es más cercana a la ideal.

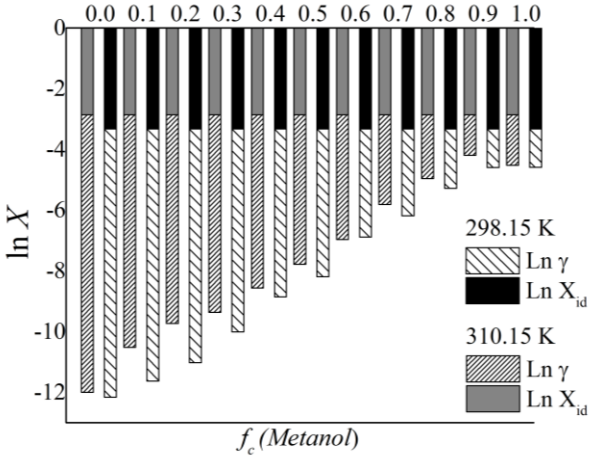


Figura 3. Solubilidad molar acuosa (ln X) de etoricoxib en el sistema de codisolvencia agua-metanol para cada proporción de codisolvente a 298.15 K y 310.15 K. Cada barra presenta los dos factores independientes que determinan la solubilidad (solubilidad ideal, ln X_{id} y coeficiente de actividad, ln γ).

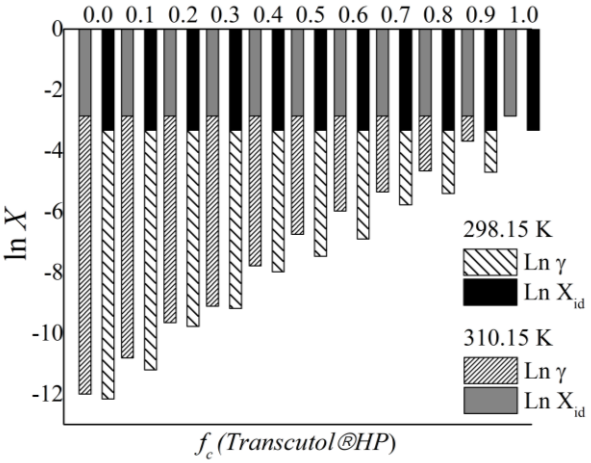


Figura 4. Solubilidad molar acuosa (ln X) de etoricoxib en el sistema de codisolvencia agua-Transcutol®HP para cada proporción de codisolvente a 298.15 K y 310.15 K. Cada barra presenta los dos factores independientes que determinan la solubilidad (la solubilidad ideal, Xid y el coeficiente de actividad, ln γ).

El valor del coeficiente de actividad disminuye más con el disolvente de baja polaridad (Transcutol®HP) por ser más parecida a la del soluto, por lo tanto, favorece su

solvatación además de disminuir el grado de polaridad del agua en mayor cantidad que el metanol. También es posible observar que la solubilidad ideal es mayor cuando se evalúa este parámetro a 310.15K y que la solubilidad total incrementa conforme se aumenta el porcentaje de codisolvente sin verse afectado por la polaridad de este. Como se explica inicialmente, la solubilidad ideal es una propiedad que solo depende del soluto, en este caso, al haber evaluado dos temperaturas diferentes se observa cómo solamente existe una diferencia al variar la temperatura y no así por las proporciones de codisolvente en la mezcla.

De acuerdo con la interpretación de la solubilidad ideal, en donde no interviene la interacción que tiene el soluto con los disolventes o con la mezcla entre ellos, el valor de la solubilidad ideal es el mismo para todos los disolventes mientras la temperatura no varíe (Miyako et al., 2010). Es posible analizar también el exceso de energía libre que se requiere para solvatar el soluto una vez que éste se ha liberado de su red cristalina a través del coeficiente de actividad. Entre más cantidad del componente acuoso en la mezcla de disolventes, mayor es esta energía requerida ya que al no ser una molécula polar, el etoricoxib no será favorecido por la polaridad del agua para ser solvatado, en cambio, con una mayor cantidad de codisolvente esta energía se verá disminuida. El requerimiento de una energía mayor conlleva a una solubilidad menor. Los resultados de la solubilidad experimental de etoricoxib en los diferentes sistemas de codisolvencia fueron evaluados con la ec. *1* para aplicar el modelo logarítmico de Yalkowsky-Roseman. Los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente y los calculados mediante el modelo, así como los valores de PMD y de ajuste al modelo (R^2) se muestran en las tablas *2* y *3*.

Tabla 2. Valores de ln S_m experimentales y calculados mediante el modelo Yalkowsky-Roseman en el sistema agua-metanol a 298.15K y 310.15K, valores de PMD y R^2.

f_c	298.15K		310.15K	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.0	-3.5356	-3.5356	-3.4692	-3.4692
0.1	-3.3293	-3.2415	-2.8477	-3.1789
0.2	-3.0945	-2.9474	-2.5302	-2.8887
0.3	-2.6819	-2.6533	-2.4012	-2.5984
0.4	-2.2097	-2.3591	-2.0814	-2.3082
0.5	-1.9535	-2.0650	-1.7768	-2.0180
0.6	-1.4194	-1.7709	-1.4563	-1.7277
0.7	-1.1533	-1.4767	-0.9935	-1.4375
0.8	-0.8002	-1.1826	-0.6604	-1.1472
0.9	-0.5468	-0.8885	-0.3688	-0.8570
1.0	-0.5943	-0.5943	-0.5667	-0.5667
PMD	31.12%		43.16%	
R^2	0.9824		0.9744	

Tabla 3. Valores de ln S_m experimentales y calculados mediante el modelo Yalkowsky-Roseman en el sistema agua-Transcutol®HP a 298.15K y 310.15K, valores de PMD y R^2.

f_c	298.15K		310.15K	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.0	-3.5357	-3.5357	-3.4692	-3.4692
0.1	-3.1626	-3.2207	-2.9894	-3.1444
0.2	-2.5849	-2.9058	-2.5283	-2.8197
0.3	-2.3739	-2.5908	-2.3430	-2.4949
0.4	-1.9039	-2.2758	-1.8218	-2.1702
0.5	-1.7438	-1.9608	-1.4313	-1.8454
0.6	-1.5708	-1.6459	-1.1713	-1.5207
0.7	-1.1685	-1.3310	-0.9830	-1.1959
0.8	-1.1158	-1.0159	-0.7880	-0.8711
0.9	-0.9521	-0.7010	-0.5023	-0.5464
1.0	-0.3860	-0.3860	-0.2216	-0.2216
PMD	32.01%		31.47%	
R^2	0.9721		0.9812	

Los valores obtenidos de R^2 para ambos codisolventes muestran un buen ajuste al modelo matemático para ambas temperaturas. Con respecto a la evaluación de la validez del modelo, idealmente se esperaría obtener un valor de PMD igual a cero, son embargo, esto no es posible debido a las variaciones en los resultados experimentales que pueden estar ligadas a diferentes factores. Como criterio de aceptación, un método de estimación de solubilidad se considera aceptable si los cálculos de solubilidad están dentro del 30% de los valores determinados experimentalmente (Dickhut et al., 1991). En este caso, los valores obtenidos corroboran que es posible la aplicación del modelo para predecir la solubilidad de etoricoxib en sistemas de codisolvencia.

La diferencia entre los valores calculados y los obtenidos de manera experimental nos habla de las diferencias en las interacciones del soluto con la mezcla de disolventes y de la interacción entre agua-codisolvente y como se mencionó anteriormente, reflejan la no idealidad de la mezcla. Las figuras *5* y *6* representan estas diferencias gráficamente.

De manera general se observa que existe una tendencia con respecto a las temperaturas evaluadas ya que la desviación al modelo es mayor en 310.15K y se trata de una desviación positiva, es decir, que ocurre un aumento de solubilidad cuando se aumenta la temperatura con respecto a lo que se calcula con el modelo matemático.

Se sugiere que las interacciones agua-codisolvente son las principales responsables de este comportamiento, por ejemplo, cuando la naturaleza orgánica de los codisolventes conduce a un tipo particular de interacción con el agua que se describe como formación de "icebergs", clusters o "témpanos" de agua alrededor de

las porciones apolares del codisolvente, esto es, el efecto de la hidratación hidrofóbica (Vargas et al., 2008). Este fenómeno depende de la capacidad del agua de formar uniones cohesivas con otras moléculas de agua.

Las desviaciones negativas al modelo ocurren para los dos sistemas de codisolvencia a 298.15K. En el caso de metanol (Figura *5*) se da en fracciones de codisolvente menores a 0.5. Esto puede deberse a la influencia del grupo metilo sobre la estructuración del agua lo que implicaría que, a bajas concentraciones de metanol, el agua retenga su habilidad para formar estructuras ordenadas (Vargas et al., 2008).

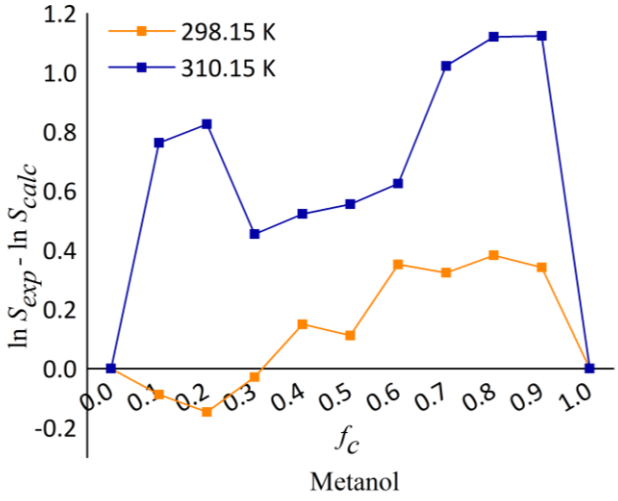


Figura 5. Desviaciones en la solubilidad molar de etoricoxib de acuerdo con el modelo Yalkowsky-Roseman en el sistema agua-metanol a 298.15K y 310.15K.

Las desviaciones negativas en el sistema agua-Transcutol®HP en f_c 0.8 y 0.9 pueden deberse a que al mostrar tendencia de un significativo incremento de la solubilidad del fármaco al aumentar la concentración del codisolvente, el modelo prediga altas solubilidades, sin embargo como se ha visto, el límite de esta se encuentra establecido como solubilidad ideal. Valor que es alcanzado en este codisolvente puro.

Adicional a lo que se ha comentado, se obtuvieron los valores del poder de solubilidad (σ) de ambos codisolventes (Tabla *4*) de acuerdo con la ec. *2*.

Tabla 4. Poder de solubilidad (σ) relacionado con cada codisolvente a 298.15K y 310.15K.

Codisolvente	**298.15K**	**310.15K**
Metanol	7.65	7.01
Transcutol®HP	6.64	7.28

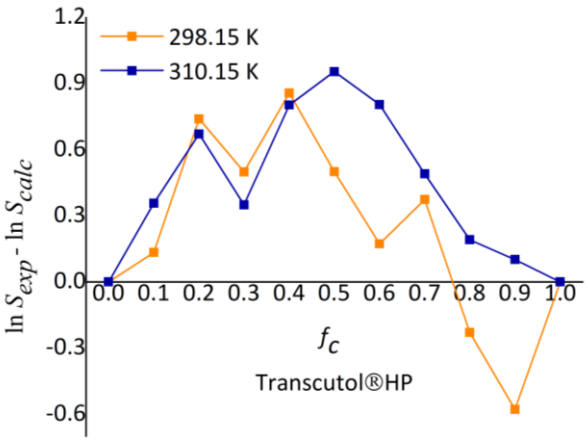


Figura 6. Desviaciones en la solubilidad molar de etoricoxib de acuerdo con el modelo Yalkowsky-Roseman en el sistema agua-metanol a 298.15K y 310.15K.

Como puede observarse, el poder de solubilidad se puede ver modificado por las variaciones de la temperatura, por ejemplo, en este caso, si se evalúa la solubilidad a 298.15K, metanol será el codisolvente con mayor poder de solubilidad pero a 310.15K, se favorece Transcutol®HP. Este tipo de evaluaciones son importantes a considerar al momento de desarrollar tecnología farmacéutica pues dependerá del objetivo buscado para la elección de algún codisolvente.

Conclusiones

El uso de codisolventes es una técnica efectiva para incrementar la solubilidad acuosa de etoricoxib y el modelo logarítmico lineal es útil para estimar un valor de solubilidad de etoricoxib en mezclas de disolventes y para determinar las variaciones de este parámetro relacionadas con el coeficiente de actividad.

En el caso de los disolventes polares, el alcohol que muestra una mayor mejora en la solubilidad de etoricoxib es metanol. Este disolvente es ampliamente usado en los procesos de purificación de fármacos o como disolvente en algunos métodos de microencapsulación además de que se utiliza en técnicas analíticas cromatográficas (Chen y Wang, 2010; Chen et al., 2017; Sanghvi et al., 2008).

Para los disolventes menos polares fue Transcutol®HP quien presentó un mayor incremento de solubilidad de etoricoxib después de NMP que para este estudio se emplea como un codisolvente modelo. Transcutol®HP es un excipiente empleado en formulaciones basadas en lípidos y se ha demostrado su poder de solubilidad y su potencial uso para incrementar biodisponibilidad y absorción de fármacos clase II SCB (Li et al., 2013; Lin et al., 2007).

Agradecimientos

Agradecemos a CONACYT por la beca otorgada para los estudios de posgrado con número de apoyo 723227 inscrito en el PNPC No. 001546. Así mismo, a la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo económico.

Un agradecimiento especial a Químicos Lyontec S. de R.L. de C.V de México quien donó parte de la materia prima esencial para el desarrollo de este proyecto y a Helm S.A. de México por la donación del activo etoricoxib.

Referencias

Agha E.M.H., Barzegar-Jalali M., Adibkia K., Hemmati S., Kuentz M., Martinez F., Jouyban A. (2020). Solubility of mesalazine in 1-propanol/water mixtures at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112436.

Barzegar-J.M., Mirheydari S.N., Rahimpour E., Shekaari H., Martinez F., Jouyban A. (2019). Measurement and modelling of solubility data for bosentan in 1-propanol+ water mixtures at various temperatures. *Physics and Chemistry of Liquids*, *57*(5), 640-649.

Bustamante P., Navarro J., Romero S., Escalera B. (2002) Thermodynamic origin of the solubility profile of drugs showing one or two maxima against the polarity of aqueous and nonaqueous mixtures: Niflumic Acid and Caffeine. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 91 (3), 874–883.

Cárdenas Z.J., Jiménez D.M., Rodríguez G.A., Delgado D.R., Martínez F., Khoubnasabjafari M., Jouyban A. (2013). Solubility of methocarbamol in some cosolvent+ water mixtures at 298.15 K and correlation with the

Chavda H.V. (2010). Biopharmaceutics Classification System. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 1,62-69.

Chen B., Du, Y., Wang H. (2010). Study on enantiomeric separation of basic drugs by NACE in methanol-based medium using erythromycin lactobionate as a chiral selector. *Electrophoresis,* 31(2), 371-377.

Chen G., Chen J., Cheng C., Cong Y., Du C., Zhao H. (2017). Solubility and preferential solvation of econazole nitrate in binary solvent mixtures of methanol, ethanol and 1, 4-dioxane in water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 111, 228-237.

Dickhut R.M., Armstrong D.E., Andren A.W. (1991). The solubility of hydrophobic aromatic chemicals in organic solvent/water mixtures: Evaluation of four mixed solvent solubility estimation methods. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, *10*(7), 881-889.

Grant D.J.W., Higuchi T. (1990). Solubility behavior of organic compounds. John Wiley & Sons, p. 600.

Hatefi A., Rahimpour E., Martinez F., Barzegar-Jalali M., Jouyban A. (2019). Ketoconazole solubility in aqueous binary mixtures of 1-propanol at various temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, *292*, 111382.

Javadzadeh Y., Adibkia K., Hamishekar H., (2015) Transcutol® (Diethylene Glycol Monoethyl Ether): a potential penetration enhancer. *Percutaneous Penetration Enhancers Chemical Methods in Penetration Enhancement: Modification of the Stratum Corneum*, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 195-205.

Jouyban A. (2008). Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water-cosolvent mixtures. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*. 11 (1), 32-58.

Jouyban A., (2009) Handbook of Solubility data for Pharmaceuticals, EUA: CRC Press Taylor & Francis Group.

Khan A.D., Singh L. (2016). Various techniques of bioavailability enhancement: a review. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, *6*(3), 34-41.

Li A. (2001) Predicting cosolvency, Evaluation of the extended log-linear model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40, 5029-5035.

Li L., Yi T., Lam C.W.K. (2013). Effects of spray-drying and choice of solid carriers on concentrations of Labrasol® and Transcutol® in solid self-microemulsifying drug delivery systems (SMEDDS). *Molecules*, *18*(1), 545-560.

Lin Y., Shen Q., Katsumi H., Okada N., Fujita T., Jiang X., Yamamoto A. (2007). Effects of Labrasol and other pharmaceutical excipients on the intestinal transport and absorption of rhodamine123, a P-glycoprotein substrate, in rats. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, *30*(7), 1301-1307.

Millard J.W., Alvarez-Nunez F A., Yalkowsky S.H. (2002). Solubilization by cosolvents: Establishing useful constants for the log–linear model. *International Journal of Pharmaceutics*, 245(1-2), 153-166.

Mitra A., Kesisoglou F., Dogterom P., (2014) Application of absorption modeling to predict bioequivalence outcome of two batches of etoricoxib tablets. *AAPS PharmSciTech* 16 (1), 76-84.

Miyako Y., Khalef N., Matsuzaki K., Pinal R. (2010) Solubility enhancement of hydrophobic compounds by cosolvents: Role of solute hydrophobicity on the solubilization effect. *International Journal of Pharmaceutics*. 393, 40-54.

Miyako Y. Tai H., Ikeda K., Pinal R.K. (2008) Solubility screening on a series of structurally related compounds. Cosolvent-induced changes on the activity coefficient of hydrophobic solutes. *Drug Development and Industrial Pharmacy.* 34, 499-505.

Pinal R., Lee L.S., Rao P.S.C. (1991). Prediction of the solubility of hydrophobic compounds in nonideal solvent mixtures. *Chemosphere*, 22(9-10), 939-951.

Ruckenstein E., Shulgin I. (2003). Solubility of drugs in aqueous solutions: Part 1. Ideal mixed solvent approximation. *International journal of pharmaceutics*, *258*(1-2), 193-201.

Sanghvi R., Narazaki R., Machatha S.G., Yalkowsky S.H. (2008). Solubility improvement of drugs using N-methyl pyrrolidone. *AAPS Pharmscitech*, 9(2), 366-376.

Vargas E.F., Barbosa H.J., Martínez F. (2008). Utilidad del modelo de Jouyban-Acree para la estimación de la solubilidad del ibuprofeno y el naproxeno en algunas mezclas cosolventes. *Ingeniería e Investigación*, *28*(2), 30-36.

Williams N.A., Amidon G.L. (1984). Excess free-energy approach to the estimation of solubility in mixed-solvent systems. *Theory. J. Pharm. Sci*. 73, 9–13.

Yalkowsky S.H., Roseman T.J. (1981) Solubilization of drugs by cosolvents In: Yalkowsky, S.H. (Ed.), Techniques of Solubilization of Drugs. Marcel Dekker, Inc., New York.

Yeh MK, Chang LC, Chiou AH. (2009) Improving tenoxicam solubility and bioavailability by cosolvent system. *AAPS PharmSciTech*. 10, 166–171.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

El glucómetro inmortal ¿existe?

Aguirre Colin Juan Antonio, González Chaparro Eduardo Tonatiuh, González Hernández Karla Yidem*, Valverde Labastida Mayté Saraí

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Física y Química Teórica. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: yidem.14@gmail.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
20/octubre/2020

Palabras clave:
Verificación, glucómetro, diabetes

Keywords:
Verification, glucometer, diabetes

RESUMEN

Un glucómetro es un instrumento clave en el tratamiento de la diabetes, gracias a las mediciones de glucosa en la sangre que realiza, se puede plantear un tratamiento específico para cada paciente, por ello, es importante constatar el funcionamiento de estos dispositivos médicos, asegurando que proporcionan mediciones precisas y exactas. En este proyecto se realizó la verificación de un glucómetro comercial que ha estado en uso durante 8 años mediante la comparación directa con disoluciones de glucosa de concentración conocida y se contrastaron los resultados de una muestra problema de sangre obtenida con el glucómetro vs los obtenidos con una curva de calibración realizada a partir de disoluciones de glucosa. Se encontró que el glucómetro verificado no brinda lecturas confiables, ya que incumple con la norma ISO 15197:2015.

ABSTRACT

A glucometer is a key instrument in the treatment of diabetes, thanks to the blood glucose measurements that it performs, a specific treatment for the patient can be considered, therefore, it is vital to verify the operation of these medical devices, ensuring that they provide reliable measurements. In this project, the verification of a commercial glucometer (8 years old) was performed by direct comparison with glucose solutions of known concentration and the results of a blood test sample obtained with the glucometer were compared with those obtained with a calibration curve made from solutions of glucose. It was found that the verified glucometer does not provide reliable readings, since it fails to comply with ISO 15197: 2015.

Introducción

La diabetes es un padecimiento complejo que lleva implicito una serie de situaciones que comprometen el control de los pacientes, lo cual favorece el desarrollo de complicaciones, con los consecuentes trastornos en la calidad de vida, muertes prematuras e incremento en los costos de atención y tasas de hospitalización. La epidemia de la Diabetes Mellitus (DM) es reconocida por la Organización Mundial de la Salud como una amenaza mundial. Solo en México, la diabetes ocupa el primer lugar en número de defunciones por año, con más de 70 mil muertes y 400,000 casos nuevos anuales (NOM-015-SSA2-2010).

El autocontrol de la glucemia capilar es hoy, una herramienta clave en el tratamiento de la diabetes, tanto para el paciente como para el médico. Su objetivo es obtener los niveles de glucosa en la sangre en diversos momentos del día, para poder ajustar una dieta, la actividad física y dar el tratamiento farmacológico adecuado para el paciente, especialmente el ajuste de las dosis de insulina y así llevar a cabo los ajustes terapéuticos adecuados, los sistemas de autocontrol de glucosa en sangre deben proporcionar medidas exactas y precisas (Ampudia, 2018).

Para realizar estas mediciones se recurre frecuentemente a un Glucómetro, éste es un dispositivo médico que cuantifica la concentración de sangre en ella. Muchos de los glucómetros comerciales aseguran tener una garantía de por vida, por ello en este trabajo se decidió corroborar el funcionamiento de un dispositivo con 8 años de uso, la normatividad que se usó como referencia para hacer el análisis fue la norma ISO 15197:2015 que indica todos los parámetros que un instrumento de autocontrol como un glucómetro, debe cumplir a través de la verificación del instrumento.

¿Qué es un glucómetro y cómo funciona?

Un glucómetro es un instrumento digital portátil que permite medir la concentración de glucosa en la sangre. Está conformado principalmente por un dispositivo de lectura, tiras reactivas y un dispositivo de punción con sus respectivas lancetas con las cuales se obtiene una gota de sangre del paciente en tiempo real.

Para obtener las lecturas del glucómetro, primero se coloca la tira reactiva en el dispositivo y en ella una gota de sangre obtenida con la lanceta, comúnmente se obtiene la sangre de algún dedo. La sangre se mueve por capilaridad hasta la zona en donde se encuentran los reactivos necesarios fijados, que en contacto con la muestra de sangre, producen una reacción de oxidación.

La cuantificación se realiza por una reacción de óxido-reducción, los electrones intercambiados se cuantifican en un detector o transductor, es ahí donde el dispositivo de lectura recibe la señal y relaciona la cantidad de electrones detectados con la concentración de glucosa en la sangre, esto se muestra en la figura 1, (Rico, 2010).

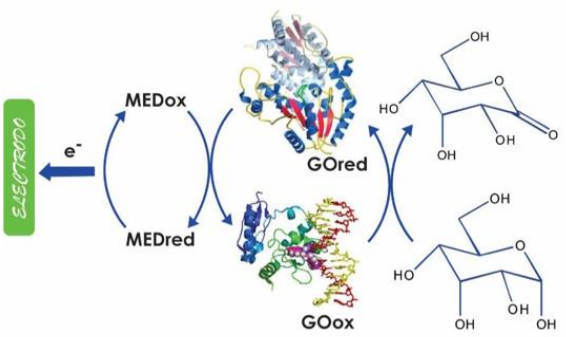


Figura 1. Reacción de oxidación de la glucosa. Mediador (MED) es un compuesto que contiene un metal, ayuda a que sea más eficiente el proceso de acarreo de electrones. GOred, GOox, MEDred, MEDox, se refieren a sus formas reducida y oxidada. (Rico, 2010).

Competencia metrológica

Los glucómetros son usados por pacientes con diabetes (hiperglucemia crónica debido a la deficiencia en la producción o acción de la insulina) porque el autocontrol de la glucosa en la sangre ayuda a realizar los ajustes terapéuticos adecuados, los sistemas de medición de glucemia capilar deben proporcionar medidas exactas y precisas, para este fin puede recurrirse a la metrología a través de la calibración y verificación de instrumentos de medida.

Cuando un equipo está calibrado, debe brindar resultados confiables pues su respuesta fue directamente comparada con la de un patrón de medida, encontrando su error e incertidumbre asociada al uso, y en caso necesario, se puede realizar un ajuste en la lectura del instrumento. La calibración tiene un tiempo de caducidad pues por el uso, el instrumento podría perder sensibilidad y precisión y debería someterse a otra calibración. Entre los periodos de calibración, puede realizarse una verificación, de acuerdo con el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), la verificación es la aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados (VIM, 2012), es decir, la confirmación de funcionamiento adecuado. Para evaluar el funcionamiento de un glucómetro comercial, se verificó mediante una curva de calibración; reportando, con un nivel de confianza del 95%.

Las mediciones que realiza el glucómetro se constrastaron con la Norma ISO 15197:2015 *In vitro diagnostic Test Systems – Requeriments for bloodglucose monitoring systemgs for selftesting in managing diabetes mellitus*, en ella se definen criterios de aceptación formales para la exactitud, precisión y el efecto de magnitudes de influencia como el hematocrito y las sustancias interferentes en la sangre.

De acuerdo ISO 15197:2015, al menos el 95% de los resultados de la medición deben encontrarse dentro de ± 15 mg/dl del valor de las concentraciones de GS < 100 mg/dl y dentro de ± 15 % de las concentraciones de GS ≥ 100 mg/dl. Utiliza la cuadrícula de análisis consensuado de errores, *Consensus Error Grid*, figura 2, zonas con diferentes grados de riesgo para el paciente en función de que el resultado obtenido por el glucómetro no sea exacto. Si los resultados se encuentran en las zonas A y B, pueden considerarse clínicamente aceptables ya que no alteran el tratamiento, si se encuentran en la zona C, se puede provocar una sobrecorrección en el tratamiento que conduzca a una hipo o hiperglucemia. Los puntos en la zona D se consideran fallos peligrosos que deben detectarse para no dar lugar a errores en el tratamiento y finalmente, los puntos en la zona E provocarían una aplicación del tratamiento opuesto al necesario.

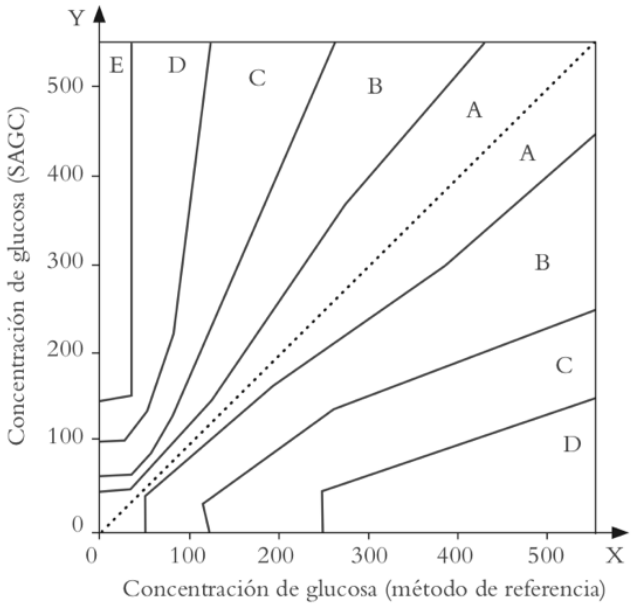


Figura 2. Cuadrícula de análisis consensuado de errores.

La norma ISO 15197:2015 también establece que cada lote individual de tiras reactivas debe tener una precisión del 95 % y se requiere la evaluación de la exactitud de tres lotes diferentes, lo que permite una evaluación más precisa del sistema de medición. (Ampudia, 2018).

Metodología

Curva de calibración

Para evaluar el funcionamiento de un glucómetro comercial, primeramente se realizó una curva de calibración UV-Vis al hacer reaccionar glucosa con la enzima glucosa oxidasa y peroxidasa para generar un compuesto colorido. Las reacciones que sufre la glucosa con la enzima se muestran a continuación:

$$\text{B-D-Glucosa} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{GOD}} \text{Ácido Gluconico} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \text{Fenol} + \text{Ampirona} \xrightarrow{\text{PODD}} \text{Quinona} + H_2O_2$$

La curva de calibración se realizó con disoluciones de glucosa partiendo de un stock de 602 mg/dL (reactivo de trabajo *Spinreact Glucosa-TR)*. La figura 4 muestra los espectros de absorción de UV-Vis en orden creciente de concentración, se observa un incremento en la señal observada en función de la concentración (Tabla 1) así como un incremento en la coloración de las disoluciones (Figura 3).

Tabla 1. Absorbancia observada a 504.8 nm en función de la concentración de glucosa.

[Glucosa] $\left(\frac{mg}{dL}\right)$	Absorbancia
30	0.217
60	0.217
120	0.469
180	0.519
239	0.686
299	0.805
479	0.930
598	1.043

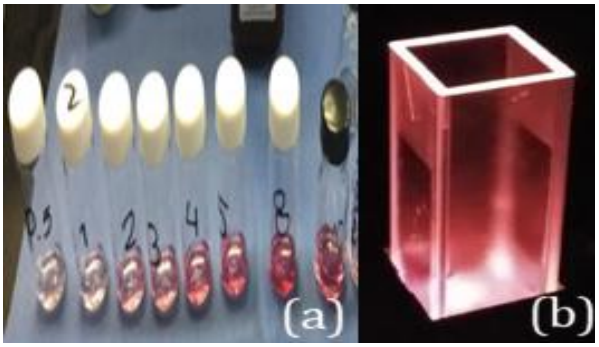


Figura 3. Disoluciones de glucosa-enzima en orden creciente de concentración (a). Disolución de glucosa-enzima (479 mg/dL) en celda para su lectura en espectrofotómetro (b).

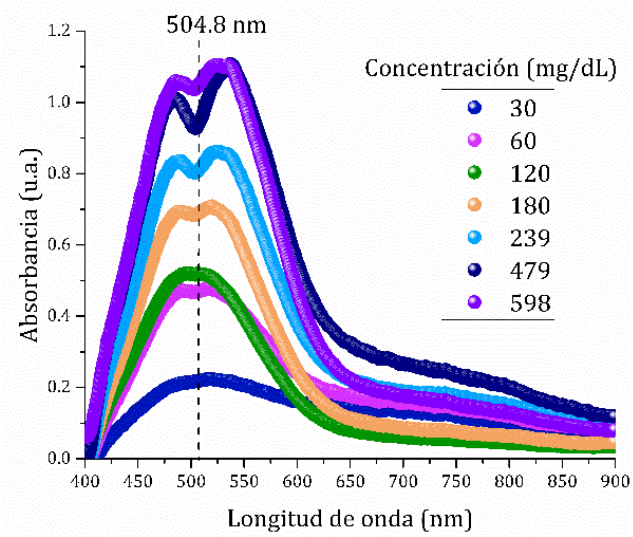


Figura 4. Curvas de absorción de glucosa-enzima en función de la concentración.

Posteriormente se graficó la absorbancia a una longitud de onda fija de 504.8 nm (Figura 5) para obtener el intervalo de respuesta lineal y así generar la curva de calibración (Figura 6) esta curva es la que permitirá posteriormente encontrar la concentración de glucosa en una muestra de sangre, los resultados de la regresión lineal así como sus respectivas incertidumbres son mostrados en la tabla 2. En la curva de calibración se observa que el intervalo lineal se encuentra de 60 a 300 $\frac{mg}{dL}$ (Figura 6). En la literatura, Trinder P. 1969, reportó linealidad de 50 a 500 $\frac{mg}{dL}$, sin embargo, esta variación es atribuida a las características de resolución y medición del espectrofotómetro utilizado.

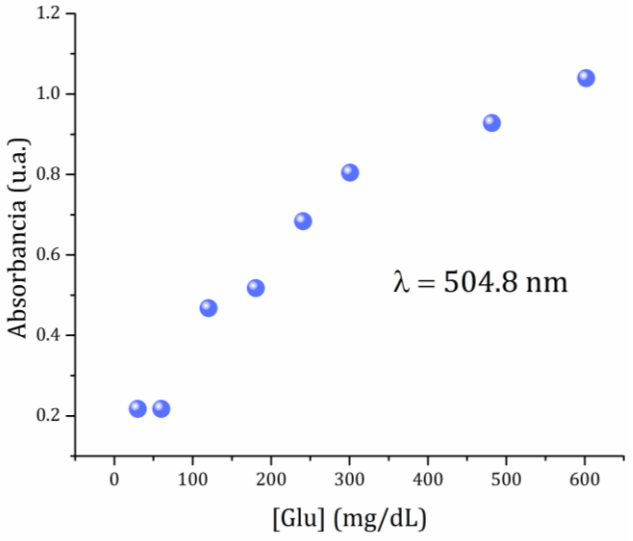


Figura 5. Evaluación del intervalo lineal de la respuesta de absorbancia en función de la concentración a una longitud de onda fija.

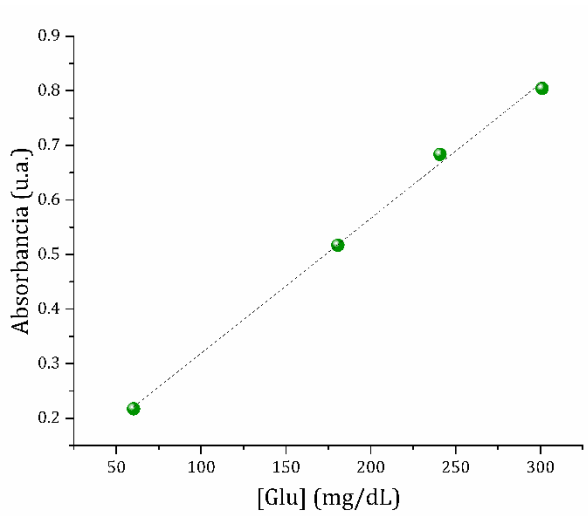


Figura 6. Intervalo lineal de curva de calibración de glucosa.

Tabla 2. Resultados de la regresión lineal para la curva de calibración, se reportan las incertidumbres al 95% de confianza.

$y = 0.00247x + 0.072$ $R^2 = 0.9978$	
u_b	$\pm$ 0.017
u_m	$\pm$ 8.1x10^{-5}
u_y	$\pm$ 0.015

La tabla 3 muestra el límite de detección LD y LC.

Tabla 3. Límite de detección y cuantificación del método.

LD	0.65 mg/dL
LC	0.79 mg/dL

Verificación del glucómetro

Se realizaron lecturas por triplicado de las disoluciones stock (Ver tabla 1) de glucosa con el glucómetro (Figura 7 y tabla 4) para comparar con la curva de calibración y obtener el error del instrumento y las lecturas corregidas.

Tabla 4. Datos del glucómetro.

Instrumento	Glucómetro
Marca	Accu chek
Modelo	Performa
No. De control	55302683246
Fecha de adquisición	2011
Condiciones del instrumento	En uso



Figura 7. Glucómetro Accu-Chek performa verificado.

Tabla 5. Resultados de la verificación del glucómetro con disoluciones de glucosa.

[Glucosa] $\left(\frac{mg}{dL}\right)$		Error $\left(\frac{mg}{dL}\right)$	u_{Error} $\left(\frac{mg}{dL}\right)$	$u_{r\%\ Error}$ (%)	ISO	Cumple con ISO
Curva de calibración	Glucómetro					
30	65	35	18	52	15 $\frac{mg}{dL}$	NO
60	126	66	36	55	15 %	NO
120	266	147	76	52	15 %	NO
180	405	225	116	52	15 %	NO
239	538	299	155	52	15 %	NO

Se observa que el glucómetro Accu chek performa no cumple con la especificación de la ISO 15197:2015 (Tabla 5), ya que sobrepasa los límites de incertidumbre establecidos de $\pm$ 15 $\frac{mg}{dL}$ para una concentración de glucosa < 100 $\frac{mg}{dL}$ y $\pm$ 15 % para una concentración de glucosa > 100 $\frac{mg}{dL}$. Por otro lado, en la cuadrícula de análisis consensuado de errores (Figura 8) con la lectura del glucómetro se muestra que la medición del glucómetro está dentro de la zona C, donde según la ISO 15197:2015, esto puede provocar una sobrecorrección en el tratamiento del paciente que conduzca a una hipo o hiperglucemia.

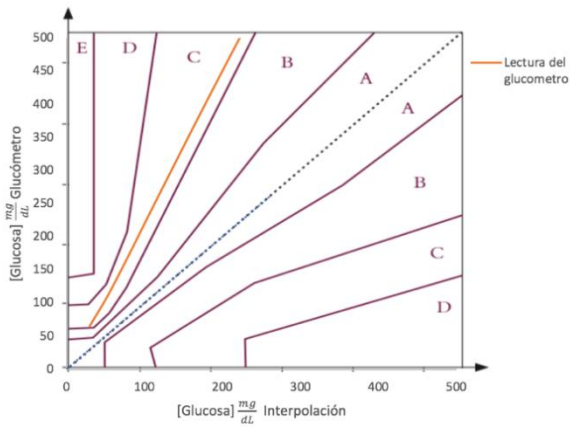


Figura 8. Cuadrícula de análisis consensuado de errores con la lectura del glucómetro.

La tabla 4 coincide con lo mencionado anteriormente, pues muestra que el glucómetro, a comparación de la curva de calibración, emite lecturas de la concentración de glucosa en la muestra que indican hipoglucemia.

Análisis de una muestra problema de sangre con el glucómetro y mediante la curva de calibración

Después se obtuvo la muestra de sangre de un sujeto de estudio masculino de 21 años de edad al cual se le tomó la muestra aproximadamente dos horas después de ingerir alimento (condiciones de glucemia postpandrial), lo cual es exhibido en la figura 9.

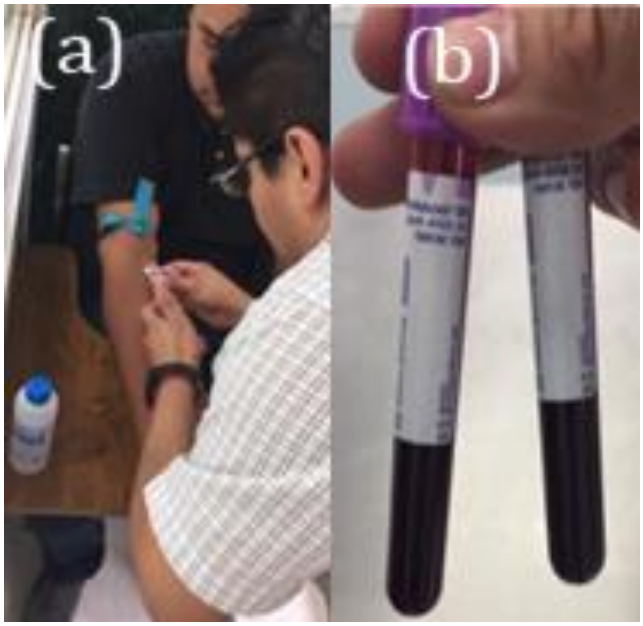


Figura 9. Toma de muestra del sujeto de estudio (a) y muestras de sangre para el análisis por los dos métodos (b).

Para obtener el plasma, una parte de la sangre total se centrifugo para finalmente tomar lectura con el glucómetro y por espectroscopia UV-Vis de la glucosa presente en la muestra, se obtuvo el espectro para plasma y sangre total. En la figura 10 se observa que la muestra sangre total presenta muchas más señales en el espectro que la muestra plasma, ésto se debe a la presencia del hematocrito en la sangre total, es una interferencia para la lectura e interpolación de su absorbancia con la curva de calibración y evidencia la necesidad de hacer las lecturas de la cantidad de glucosa en plasma, la figura 11 muestra la interpolación de las absorbancias, la respuesta de sangre arroja una concentración mayor, esto por la ya discutida presencia del hematocrito el cual consume la glucosa presente y se obtiene una señal mayor.

Tabla 6. Medición de la concentración de glucosa en la muestra problema. Glucómetro vs curva de calibración.

[Glucosa] $\left(\frac{mg}{dL}\right)$					
Glucómetro		Lecturas Corregidas		Curva de calibración	
M_{Suero}	$M_{Sangre\ total}$	M_{Suero}	$M_{Sangre\ total}$	M_{Suero}	$M_{Sangre\ total}$
105	82	39	47	138	146
105	83	39	48	187	121
106	85	40	50	211	110

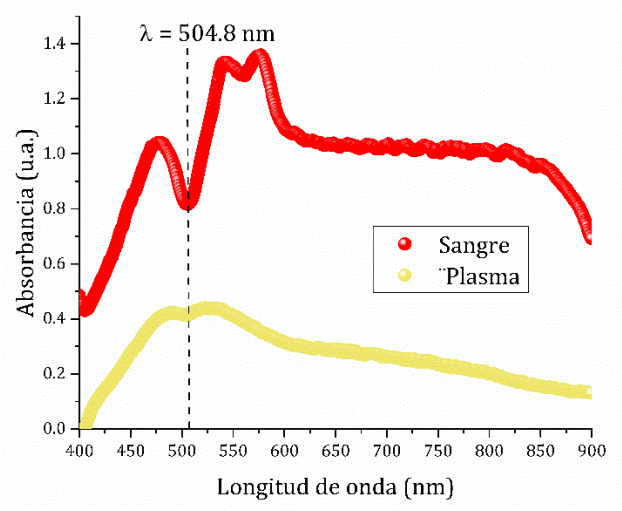


Figura 10. Comparación entre los espectros UV-Vis de las muestras de sangre y plasma.

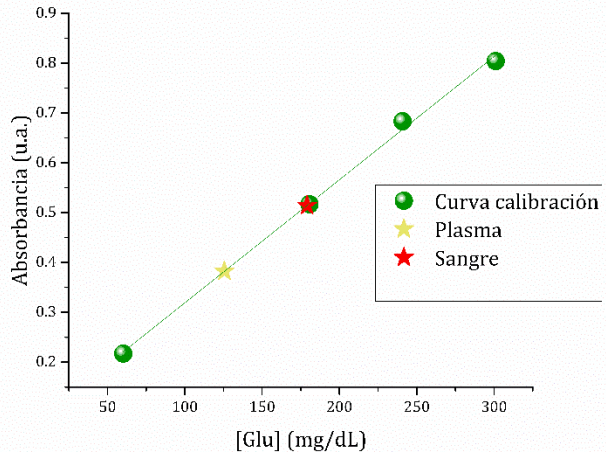


Figura 11. Señales de la muestra problema: plasma y sangre.

En la tabla 6 se contrastan los resultados obtenidos por la curva de titulación y las lecturas del glucómetro, se muestra que la incertidumbre en la medición realizada mediante la curva es baja, mientras que para las lecturas del glucómetro es prácticamente del tamaño del mensurando, evidenciando la poca precisión del instrumento y corroborando mediante su verificación, la necesidad de calibrarlo con el tiempo, ya que como se menciona anteriormente, se trata de un dispositivo que tiene 8 años en uso continuo.

Tabla 7. Resultados de la muestra problema. Glucómetro vs curva de calibración.

Muestra	$[Glucosa]_{K=2}$ $\left(\frac{mg}{dL}\right)$	$u_{[Glucosa]}$ $\left(\frac{mg}{dL}\right)$	$u_{r\%[Glucosa]}$ (%)
	Interpolación		
Plasma	(179 ± 9)	4.5	2.5
Sangre total	(126 ± 9)	4.5	3.6
	Glucómetro		
Plasma	(39 ± 36)	18	46
Sangre total	(48 ± 36)	18	38

Las incertidumbres obtenidas (Tabla 7), muestran que el glucómetro, a comparación de la interpolación, presenta una incertidumbre muy elevada y con un 95% de confianza el instrumento no puede asegurar una medición exacta respecto al valor de referencia obtenido por interpolación en la curva de calibración.

Conclusiones

Se sugiere la necesidad de agregar a la normativa la recomendación, del fabricante al usuario, de verificar periódicamente estos instrumentos de autocontrol para prevenir modificaciones al tratamiento o un tratamiento erróneo, ya que se encontró que, en la verificación realizada a un glucómetro comercial, el instrumento ya no es adecuado para su uso previsto porque incumple con las especificaciones establecidas en la ISO 15197:2013/2015.

Sin embargo, se requerirán más repeticiones y una comparación con la operación de un equipo nuevo para tener más evidencia en pro de este argumento. Se atribuye la mala operación del instrumento a los años de uso constante y el nulo mantenimiento brindado en su ciclo de vida de 8 años, se sugiere la calibración del instrumento, proceso que debería asegurar el proveedor ya que informa que el instrumento tiene garantía de por vida.

Con los resultados obtenidos, se demostró la importancia de constatar, periódicamente, el funcionamiento de este tipo de dispositivos ya que tienen influencia directa en la salud de los pacientes con diabetes y deben garantizar una medición exacta y precisa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la QFB Rosalinda Velázquez por las facilidades otorgadas y valiosas observaciones para la realización del proyecto. Se reconoce también la labor de Alan Rodriguez Moreno y Marcelino Zempoalteca Ortíz durante el desarrollo experimental y el apoyo de los laboratoristas Martín Urquiza y Azucena Nava. Queremos reconocer el apoyo del Departamento de Física y Química Teórica para la realización del proyecto, especialmente al Dr. Filiberto Rivera Torre.

Referencias

Accu-Check. Accucheck performa. (2020). Cómo usar su sistema de medición de glucosa Accu-Chek® Performa. Recuperado el 20 de febrero del 2020 de https://www.accu-chek.com.mx/medicion-de glucosa/performa

CENAM, EMA. (2008). Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico.

CONACYT. (2020). Metrología: la ciencia de medir pesar y calibrar. Recuperado el 20 de febrero del 2020 de https://centrosconacyt.mx/objeto/metrologia-la-ciencia-de-medir-pesar-y-calibrar/.

Hugo Rico Bautista (2010). Alcoholímetro y glucómetro, biosensores para la vida. CIENCIORAMA. Recuperado el 20 de febrero del 2020 de http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/418_cienciorfama.pdf.

ISO 15197(2003). In vitro diagnostic Test Systems – Requeriments for blood-glucose monitoring systems for self-testing in managing diabetes mellitus.

E. Pariente Rodrigo, K. Deib Morgan, O. García de Diego, P. García Velasco, G. A. Sagaramella, I. García González. (2017). Exactitud y concordancia entre glucómetros: un estudio en condiciones habituales de práctica clínica. *Medicina de familia Sermergen (43*); 20-27.

Eurachem (2016). La adecuación al uso de los métdos analíticos. Primera edición española.

James N., Jane C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. Pretince Hall. primera edición en español.

Norma A. Ramírez Fernández, Alejandra Pacheco Cervantes, Ana R Lira Reyes. (2016). Evaluación de desempeño del glucómetro GLUCOCARDTM01. *Revista latinoamericana de patología clínica. 63*(1): 24-29.

Spinreact. Glucosa-TR. Determinación cuantitativa de glucosa. Recuperado el 6 de noviembre del 2019 de https://spinreact.com.mx/public/instructivo/QUIMICA%20CLINICA/LIOFILIZADOS/1001190.91.92%20GLU%20TR.pdf.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Vitamina E y ácido fólico como antiteratógenos contra radiación UV en embriones de pollo

Maya Barrientos María Fernanda, Rodríguez Velázquez Aranza, Velázquez Aldrich Maureen Mitzhue, Elías Fernández Guillermo, Chirino Galindo Gladys*

Universidad Nacional Autónoma de México, laboratorio de metabolismo de la diabetes mellitus, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios, los Reyes Iztacala, 54090, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, México.

*Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
26/octubre/2020

Palabras clave:
Teratogénesis,
vitamina E,
ácido fólico

Keywords:
Teratogenesis,
vitamin E,
folic acid

RESUMEN

El desarrollo embrionario es una etapa susceptible, por lo que es necesario atender las exigencias de un embrión. El ácido fólico y la vitamina E son antioxidantes esenciales durante este periodo. En este trabajo se evaluó el efecto de las vitaminas contra el estrés oxidativo como factor teratogénico inducido por radiación UV en embriones de pollo. Los tratamientos fueron suministrados en las etapas 27 y 40; se realizaron análisis histológicos y anatómicos. Los resultados obtenidos mostraron embriotoxicidad en los tratamientos de vitamina E al igual que los tratamientos de ácido fólico con presencia de radiación UV. Se presentaron daños cerebrales, en órganos vitales y acomodo celular anormal, mientras que la interacción de antioxidantes disminuyó el índice de malformaciones mayores, sin embargo, se encontraron defectos como hernias, gastrosquisis y hemorragias.

ABSTRACT

The early development of an embryo is a sensitive period in the organism's life; making the needs of it extremely important during this time. Folic acid and vitamin E are essential antioxidants during this development;The purpose of the present study was to evaluate the antioxidant effect of the vitamins against oxidative stresses as a teratogenic agent caused by RUVB in chick embryos. The treatments were administered at stages 27 and 40 of development; Anatomic and histological studies were performed; the results showed that the vitamin E treatments had an embryotoxic behavior as well as folic acid with RUVB, presenting cerebral damage as well as an abnormal celular conformation meanwhile the vitamin interaction decreased the number of malformations in the embryos but still presented a large amount of defects like gastroschisis, hernias and hemorrhages.

Introducción

En México, nacen cada año, un promedio de 2.3 millones de niños, de los cuales el 2.0% (aprox. 46 mil niños) presenta alguna malformación congénita mayor o menor, compatibles con su vida extrauterina cada año (García, 2000). Estas malformaciones que se producen durante el desarrollo embrionario y fetal normal, causan alteraciones morfológicas, bioquímicas y funcionales en el organismo y se pueden ver involucrados diversos factores; físicos, químicos o biológicos, este fenómeno se define como teratogénesis. (Rodríguez, et al., 2003).

Uno de los factores físicos capaces de generar malformaciones congénitas es la radiación UV (RUV), la cual penetra alrededor del 1-2 mm de la piel, pero sin alcanzar al feto. Sólo los fotones que son absorbidos por moléculas específicas (cromóforos), son los que desencadenan una respuesta, a éstos se les conoce como fotoproductos. Los principales cromóforos para RUV son ADN y ARN, y las especies reactivas de oxígeno (ROS), la RUVB causa principalmente daño al ADN, mientras que la producción de ROS es más frecuente por RUVA. Se sabe que la exposición a RUV induce efectos agudos, como la hiperplasia epidérmica, bronceado, quemaduras solares, síntesis de vitamina D, fotoinmunosupresión, alteración de la barrera cutánea, alteración de los niveles de ácido fólico en sangre, estrés oxidativo y también efectos crónicos, como fotoenvejecimiento y carcinogénesis (Donis, 2015). Además, el daño al glucocáliz, concluyendo que esta alteración afecta la permeabilidad y filtración de lipoproteínas (Munari y Alberto, 2013).

El efecto de la fotodegradación del ácido fólico debido a la fototerapia con RUVB es un tema de suma importancia, ya que los niveles de folatos pueden disminuir entre 30 y 50% a los 60 minutos de exposición (Branda y Eaton, 1978), y la deficiencia de ácido fólico se asocia a defectos del tubo neural. Existen ciertos componentes capaces de contrarrestar o prevenir los efectos adversos de las especies reactivas sobre las funciones fisiológicas normales, los antioxidantes (Coronado, et al., 2015); estos mantienen un perfecto equilibrio en el organismo, siendo los antioxidantes lipofílicos los que muestran una alta efectividad contra la peroxidación lipídica protegiendo así la membrana plasmática de las células ya que son muy fáciles de dañar a falta de una adecuada protección (Burton y Traver, 1990).

La interacción de antioxidantes, en conjunto, logran un mejoramiento funcional; esta defensa incluye lipasas, peptidasas, transferasas y ligasas; siendo la vitamina E el mejor antioxidante con respecto a las membranas biológicas, ya que conforma un importante componente en el sistema de defensa debido a sus características liposolubles y al adecuado reciclaje de la molécula (Surai, 2006). Además, la vitamina E es un factor que influye directamente en las señales de traducción y las rutas de la expresión genética, logrando un equilibrio en el sistema. Éstos efectos, a nivel molecular, están regulados por la capacidad antioxidante y oxidante de la vitamina E. Además modifica las características y la composición sobre las balsas lipídicas y protege a otros lípidos de la oxidación para la protección celular, reparación, y regeneración (Zingg, 2018).

De esta forma, se plantearía una relación teratógeno-antiteratógeno, siendo la RUV el teratógeno y las vitaminas el antiteratógeno. Ésta puede ser estudiada por medio del modelo del embrión de pollo, ya que es considerado "el objeto ideal para la realización de estudios embriológicos" debido a su flexibilidad de desarrollo y breve tiempo de incubación (Hamburger y Hamilton, 1952).

En el caso del pollo, el ritmo metabólico y el consumo de oxígeno incrementa a la par de su desarrollo embrionario y al tener tejidos con una gran proporción de ácidos grasos poliinsaturados es necesario una defensa para el crecimiento apropiado del organismo (Surai, *et al*., 2006).

Dado que la vitamina E ayuda a prevenir las afecciones provocadas por la RUV, se cree que sería un posible antiteratógeno para el embrión de pollo expuesto a la luz UV, por lo que en el presente trabajo el objetivo fue evaluar la capacidad antioxidante de la vitamina E, el ácido fólico y la interacción de éstas en fetos de pollo sometidos a radiación UV.

Metodología

El estudio se realizó en Tlalnepantla de Baz, Estado de México, en la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, laboratorio L-511, de la carrera de biología.

Material biológico

Se adquirieron 90 huevos de pollo fertilizados sanos de la empresa Aves Libres de Patógenos Específicos, S.A. de C.V., (ALPES), se lavaron y etiquetaron con los tratamientos correspondientes, posteriormente se colocaron en una incubadora marca Cassel, con un sistema de movimiento de embriones cada dos horas, a una temperatura de 37.5° y una humedad del 65% para permitir el desarrollo embrionario normal durante 16 días, la primer noche de incubación se consideró como tiempo cero.

Los tratamientos fueron aplicados en dos etapas embrionarias diferentes; (fase I) se realizó en la fase de neurulación (sexto día posterior a su incubación) y el segundo grupo (fase II) en organogénesis (catorceavo día posterior a su incubación). Ambos grupos contaron con

cuarenta y cinco huevos y se les interrumpió su desarrollo en el día 16.

Preparación de los tratamientos

Se obtuvieron cápsulas de vitamina E de marca Medimart, en el supermercado Walmart, en una presentación de 400 mg por píldora. Se extrajo todo el contenido de una sola cápsula, se disolvió con calor y 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) al 1%.

El ácido fólico, contenido en una presentación de 500 mg por pastilla, fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS). Se partió por la mitad para tener una concentración de 250 mg, esta cantidad se diluyó en 125 ml de agua destilada, de la cual se preparó una solución de 5 mg/ml. Los tratamientos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Tratamientos aplicados a fetos de pollo en estadios 27 y 40 de desarrollo.

Tratamiento	Control	DMSO	Ác. Fólico	Vit E	Int. Ác. Fol. y Vit. E
Con RUV	-----	-----	5 µL	10 µL	5 µL y 10 µL
Sin RUV	-----	10 µL	5 µL	10 µL	5 µL y 10 µL

Para la aplicación de los tratamientos y la exposición a la luz UVB se realizó una ventana en la cámara de aire del huevo, se irradió durante tres minutos a los 4 grupos correspondientes; RUV, ácido fólico con radiación UV (AF/RUV), vitamina E con radiación UV (VE/RUV) e interacción de ácido fólico y vitamina E con radiación UV (INT/RUV) de cada fase. Posteriormente, se inyectaron los antioxidantes a través de la misma ventana con una microjeringa marca Hamilton con un volumen de 10µL, una vez terminada la aplicación todos los huevos se regresaron a incubación para completar los 16 días de desarrollo.

Análisis morfológico y morfométrico

Cumpliendo la fase de incubación, se interrumpió el desarrollo embrionario, rompiendo el cascarón y extrayendo al organismo por medio de pinzas de disección; posteriormente fueron colocados en cajas de petri para retirar las membranas extraembrionarias y proceder al macroanálisis, se tomaron medidas morfométricas; el peso con una balanza analítica y la talla con un vernier digital. Posteriormente los embriones se distribuyeron en frascos con formaldehído y frascos con solución bouin para la conservación de las muestras.

Para los organismos colocados en bouin se realizaron cortes anatómicos por el método de Hashizume, et al., 1993 para posterior análisis en un microscopio estereoscópico de la marca Leica y se reportaron las anomalías; los fetos que se encontraba en formaldehído, se trasladaron a un segundo frasco con alcohol al 70% para evitar el endurecimiento del tejido. El cerebro, hígado y corazón fueron extraídos, con estos dos últimos órganos se llevó a cabo la técnica hematoxilina y eosina (HE) y tricrómico de Masson en el caso del corazón para la tinción de fibras de colágeno, los cortes histológicos se observaron a través de un microscopio óptico de la marca Leica para registrar anormalidades en el tejido. Con el cerebro se repitió el procedimiento, sin embargo, se utilizó la tinción de Nissl para ácidos nucleicos (Megías, et al., 2018).

Resultados y discusión

Desarrollo embrionario

Se encontró que las condiciones de Gastrosquisis y Anasarca (edema generalizado) presentaron un elevado porcentaje de aparición en ambos estadios embrionarios (27 y 40) y en repetidos grupos como los son la radiación UVB y las presencia de esta con las vitaminas (Tablas 2 y 3) se sabe que al usar factores oxidantes en el desarrollo embrionario ambas condiciones se ven involucradas en las respuestas al daño hístico desencadenado por estrés oxidativo, debido a que esté afectará directamente a los lípidos, comprometiendo la función y permeabilidad de la membrana celular produciéndose estas malformaciones (Díaz, 2002).

Se encontraron también repeticiones con fallas en el desarrollo y crecimiento de los fetos, así como afectaciones a los anexos embrionarios en ambos estadios del desarrollo (Tablas 2 y 3) lo cual se consideró como una respuesta al estrés oxidativo por parte de estas aves, debido a que este daña directamente las propiedades del saco vitelino esencial para el desarrollo embrionario, afectando así su nutrición y comprometiendo la viabilidad del organismo (Chang, *et al*., 2018).

La administración del ácido fólico mostró un comportamiento teratogénico al utilizarlo con el agente oxidante, ocasionando paladar hendido y microencefalia en ambos estadios del desarrollo (Tablas 4 y 5); una deficiencia o alteración en las concentraciones normales de folatos traen consecuencias a nivel cerebral, debido a que retrasa por completo el desarrollo embrionario normal (Laurence, *et al*., 1981); dicha reacción fue justificada debido a que la presencia de ácido fólico está directamente relacionada con la biosíntesis de nucleótidos y el proceso de replicación de DNA (Imbard, *et al*., 2013).

Tabla 2. Porcentajes y tipos de malformaciones externas presentadas en embriones de pollo en el estadio 27 de desarrollo.

Malformación externa	RUV1	INT/R1	VE 1	AF/R1
Anexos embrionarios verdes	20%	------	------	------
Hernia umbilical	-----	20%	-----	-----
Gastrosquisis	20%	20%	20%	20%
Toraco-gastrosquisis	20%	------	------	20%
Impedimento en el crecimiento	20%	------	------	------
Edema focalizado en región craneal	20%	------	------	------
Aborto	------	------	-----	20%
Anexos embrionarios putrefactos	------	------	------	20%
Total	100%	40%	20%	80%

Tabla 3. Porcentajes y tipos de malformaciones externas presentadas en embriones de pollo en el estadio 40 de desarrollo.

Malformación externa	AF/R 2	VE/R 2	INT/R 2	RUV 2
Gastrosquisis	------	-----	-----	20%
Edema focalizado en región ventral	20%	-----	-----	-----
Anasarca	-----	20%	-----	-----
Presencia lipídica en región bucal y anexos	20%	-----	20%	-----
Impedimento en el crecimiento	-----	-----	20%	-----
Edema focalizado en región craneal	-----	-----	-----	20%
Aborto	20%	-----	-----	20%
Total	60%	20%	40%	60%

Estas malformaciones presentaron una mayor abundancia y gravedad en el estadio 27 del desarrollo (Tabla 4) ya que la etapa de neurulación embrionaria es fundamental para una buena formación del sistema nervioso central y periférico, significando un mayor riesgo a complicaciones morfofuncionales en el organismo, las complicaciones presentadas en la etapa de neurulación de un organismo en desarrollo comprometen la vida del mismo debido a que se considera un evento fundamental como precursor del cerebro y médula espinal (Czeizel y Dudas, 1992).

Tabla 4. Porcentajes y tipos de malformaciones internas presentadas en embriones de pollo en el estadio 27 de desarrollo.

Malformación interna	RUV 1	AF/R 1	VE 1
Microencefalia	40%	40%	-----
Paladar hendido	-----	-----	20%
Cerebro deforme	-----	-----	20%
Hemorragia aurícula derecha	-----	20%	-----
Cardiomegalia	20%	-----	-----
Hepatomegalia	-----	20%	-----
Hemorragia hepática	20%	-----	-----
Total	80%	80%	40%

En el año 2018, *Alamro, et al*., concluyeron que las afectaciones a etapas tempranas perturban el desarrollo completo del organismo, ya que el seguimiento de migración y proliferación celular se ve alterado (Figuras 1 y 2).

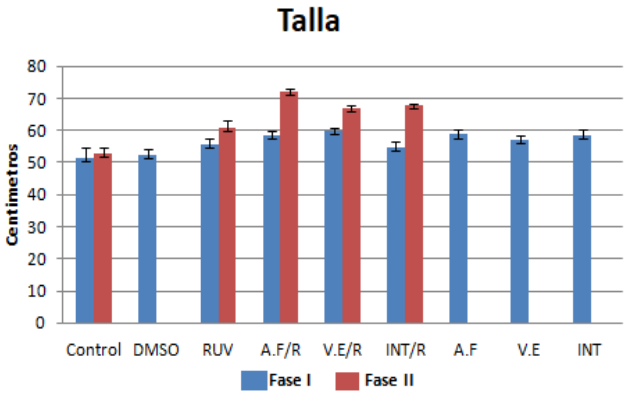


Figura 1. Tallas de los embriones de pollo en el día 16 de incubación. Los embriones del estadio 27 (fase I) presentan una diferencia significativa en los grupos de V.E/RUV y A.F/R, mientras que los embriones del estadio 40 (fase II) de incubación tienen una diferencia significativa en los grupos de V.E/RUV y A.F/RUV.

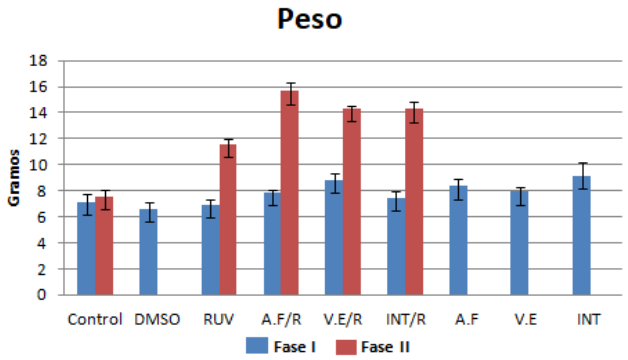


Figura 2. Pesos de los embriones de pollo del día 16 de incubación. Los embriones del estadio 27 (fase I) presentan una diferencia significativa en los grupo de Interacción de A. F. y V.E/RUV y V.E/RUV, mientras que los embriones del estadio 40 (fase II) reflejan una diferencia significativa en el grupo de A.F/RUV.

Análisis histológico

El estudio histológico el hígado, corazón y cerebro arrojó resultados variables dependiendo de la etapa en la que fue aplicada la RUVB y los tratamientos utilizados, sin embargo, de manera generalizada se encontraron lesiones en el arreglo celular normal de los tejidos, mostrando los daños más significativos en los grupos de RUV, esto es debido a que los radicales inestables atacan componentes celulares y causan daños sobre los lípidos, ADN y proteínas, los cuales pueden iniciar una cadena de procesos que dan como resultado lesión celular. (Ganén y Martínez, 2002).

Tabla 5. Porcentaje y tipos de malformaciones internas presentadas en embriones de pollo estadio 40 de desarrollo.

Malformación interna	RUV 2	INT/R2	VE/R2	AF/R2
Paladar hendido	-----	-----	-----	20%
Hemorragia hemisferio cerebral derecho	-----	20%	-----	-----
Cerebro deforme	-----	-----	20%	-----
Hemorragia aurícula derecha	20%	-----	-----	-----
Cardiomegalia	20%	-----	-----	-----
Hepatomegalia	-----	-----	20%	-----
Total	40%	20%	40%	20%

El grupo control muestra una estructura cerebral normal, a diferencia el grupo radiación UV donde una parte del mesencéfalo derecho está ausente, y la interacción vitamina E y ácido fólico con radiación UVB presentó cerebelo pequeño, en contraste con el grupo vitamina E con radiación UVB donde mostró aglomeración de tejido y dilatación de ventrículos cerebrales.

Se presentan malformaciones similares en respuesta a la presencia oxidante de RUVB debido a un daño orgánico estructural provocando la inhibición o frenado de la migración celular en el mesencéfalo en embriones de pollo. (Román, 1975), Ver figuras 3, 4 y 5.

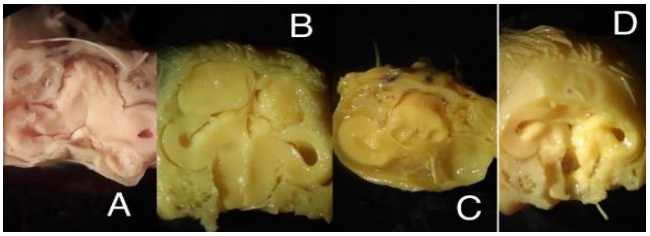


Figura 3. Cortes anatómicos de fetos estadio 27 de desarrollo por el método de Hashizume, et al., 1993. **A.** Grupo control, **B.** Grupo interacción vitamina E y ácido fólico con radiación UV, **C.** Grupo Radiación UV, **D**. vitamina E con Radiación UV.

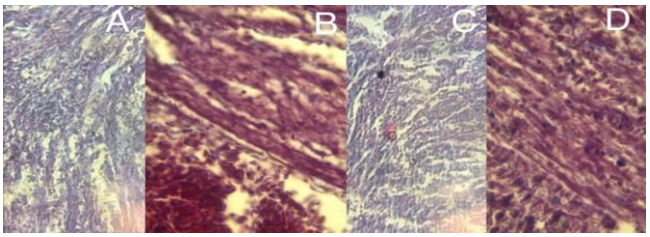


Figura 4. Cortes histológicos de corazón de feto de pollo, estadio 27 del desarrollo embrionario. (TMss) 40X. **A**. Grupo Control; **B.** Grupo RUV; **C.** Grupo Interacción A.F. y V.E./RUV; **D**. Grupo Interacción A.F. y V.E.

El grupo de interacción con radiación presenta un buen acomodo de fibras musculares de colágeno y se encuentra una gran cantidad de núcleos celulares en el tejido, tiene una gran similaridad al tejido encontrado en el grupo control con fibras de colágeno largas y densas, esenciales para el buen funcionamiento del órgano, mientras que el grupo de radiación UVB presenta huecos en las paredes y hay una gran ausencia de fibras musculares por lo que se pierde la morfología esencial del tejido cardíaco.

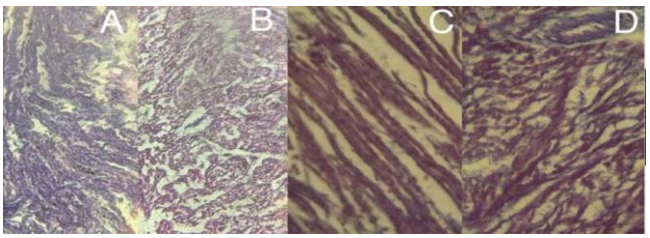


Figura 5. Cortes histológicos de corazón de feto de pollo, estadio 40 del desarrollo embrionario. (TMss). 40X. **A.** Grupo Control; **B.** Grupo RUV.; **C.** Grupo Ácido; **D.** Grupo A.F. y V.E.

En el estadio 40 se ven menores afectaciones al tejido cardíaco, sin embargo, la interacción antioxidante con RUVB presenta distorsiones en las fibras de colágeno, mientras que el grupo de ácido fólico con radiación UVB presenta una gran desaparición de fibras de colágeno afectando completamente la funcionalidad del tejido.

En los cortes de hígado de feto de pollo, se pueden observar distintas conformaciones celulares de acuerdo con los tratamientos aplicados, en el grupo de RUV podemos ver una desaparición de hepatocitos en la parte central así como dos pequeñas agrupaciones de sangre en el tejido y presencia de hígado graso, al igual que en ambos grupos de interacción antioxidante, sin embargo presentan una mejora a las afectaciones, con la diferencia de que el grupo sin el factor oxidante muestra también una buena conformación de hepatocitos; Mientras que en el grupo control vemos una adecuada conformación y distribución de hepatocitos.

El hígado graso (Figuras 6 y 7) también sugiere una alta concentración de tocoferol, en la circulación, todas las lipoproteínas (es decir, VLDL, LDL, y HDL) están involucradas en el transporte y distribución de α-tocoferol a los tejidos. Concentraciones incrementadas de lípidos (colesterol y triglicéridos) en la sangre han sido correlacionadas con concentraciones mayores de α-tocoferol en el suero. Sin embargo, si una alta concentración de lípidos en la sangre está asociada con un recambio más lento de lipoproteínas, entonces la distribución de α-tocoferol a los tejidos podría ser sustancialmente alterada. (Maret y Helen, 2015).

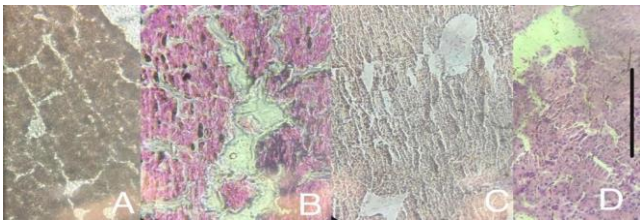


Figura 6. Cortes histológicos de hígado de feto de pollo, estadio 27 del desarrollo embrionario. (H-E) 40X. **A**. Grupo Control; **B.** Grupo RUV; **C**. Grupo Interacción A.F. y V.E.; **D**. Grupo Interacción A.F. y V.E./RUV.

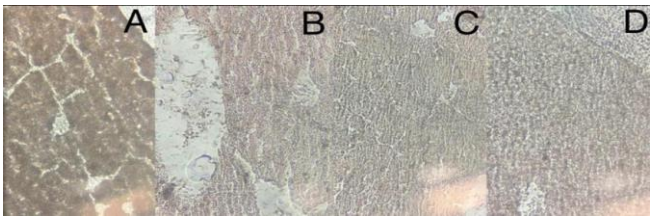


Figura 7. Cortes histológicos de hígado de feto de pollo, estadio 40 del desarrollo embrionario. (H-E) 40X. **A.** Grupo RUV; **B.** Grupo Control; **C.** Grupo Ácido Fólico/RUV.; **D**. Grupo Interacción A.F. Y V.E/RUV.

El grupo control muestra una buena conformación de lobulillos, mientras que el grupo de radiación se ve afectado con impregnaciones sanguíneas y tejido graso, al igual que el hígado de ácido fólico que presenta hígado graso, sin embargo el grupo de interacción de V.E. y A.F./RUV presenta una pérdida total de la conformación celular, así como impregnaciones de sangre en el tejido.

El aumento utilizado permite ver el tejido neural, así como las células que lo conforman, encontrando malformaciones axonales en el grupo de radiación UVB al igual a una dispersión anormal de las neuronas, así como una inclusión anormal de células de Purkinje en materia blanca y gris del cerebro, al igual que los fetos tratados con ácido fólico y Ruv que mostraron un acomodo anormal de células conformantes de la materia gris y blanca, mientras que en el grupo control se ve un correcto acomodo de neuronas en desarrollo y migración, así como una buena conformación del tejido celular; mientras que ambas interacciones se ven afectadas, mostrando huecos en el tejido neuronal e inclusión de células de Purkinje en la materia blanca y gris del cerebro, las cuales representan tejidos más internos de la parte del cerebelo del embrión (Figura 8).

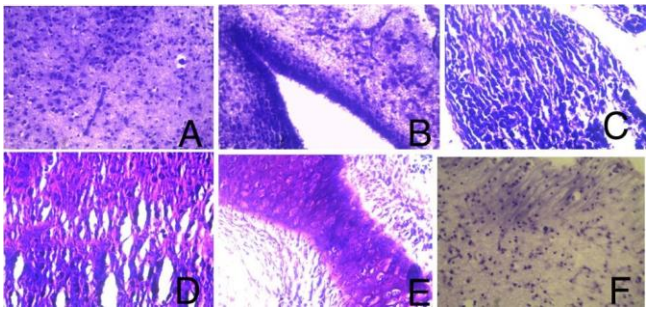


Figura 8. Cortes histológicos de cerebro de fetos de pollo, estadio 27 y 40 del desarrollo. (Nissl) 40X. **A.** Grupo RUV; **B**. Grupo Control; **C**. Grupo Interacción A.F. y V.E.; **D**. Grupo Interacción A.F. y V.E./RUV.; **E**. Grupo Interacción A.F. y V.E/RUV estadio 40.; **F**. Grupo Ácido Fólico/RUV estadio 40.

Debido a que los folatos participan en diversas reacciones bioquímicas dentro de la célula como son: la vía de recuperación de metionina, síntesis de purinas, síntesis de monofosfato de desoxitimidina (dTMP), catabolismo de la histidina, interconversión entre serina y glicina principalmente. Por lo tanto, una deficiencia de folato y/o vitamina B12 puede resultar en una disminución de la síntesis de metionina y acumulación de homocisteína, la cual es un aminoácido no esencial que posee efectos teratógenos y este podría ser el mecanismo de actuación en los defectos del tubo neural (DTN). (Navarro, et al., 2016).

Conclusiones

La incidencia de luz UV afectó la interacción de los antioxidantes con el organismo, la vitamina E, en una concentración de 4 mg, se mostró pro-oxidante, por lo que se sugiere reducir la concentración, también se recomienda aplicar el antioxidante antes de colocar la luz UVB, ya que la vitamina E es más útil para prevención y no para reparación de daños. Sin embargo, se pueden observar afectaciones menos drásticas comparándolo con los resultados del ácido fólico, por lo que se puede inferir que la Vitamina E tiene una ligera reparación del daño celular para teratogénesis por ácido fólico citotóxico. Y por último, cabe mencionar que las etapas tempranas del desarrollo se vieron más afectadas por la incidencia de luz UVB.

Agradecimientos

Los autores reconocen la colaboración del doctor Martín Palomar Morales, el biólogo Yabín Castro Camacho y la maestra Ingrid Medina Reyes en el apoyo para la obtención de recursos bibliográficos así como también por su ayuda al llevar a cabo el proyecto y a la compañera Ingrid Anel Alamilla Abreu por su apoyo en el manejo de las muestras.

Referencias

Alamro A.A., Nounou H., Hyder H.S. (2018). Neuroprotective Role of Alpha-Tocopherol in H2O2 Induced Oxidative Stress in Neonatal Sheep´s Brain Tissue Culture. *Jof Neurology and Neurobiology 4*(1): 145-150.

Branda, R.F., Eaton, J.W. (1978). "Skin color and nutrient photolysis; an evolutionary hypothesis", *Science, 201* (33): 625-626.

Burton, G.W., Traber, M.G. (1990). Vitamin E: antioxidant activity, biokinetics and bioavailability. Anuu. *Revista de Nutrición. 7* (10): 357-382.

Chang K., Cheng M.I., Chen M.I. (2018) Lipophilic antioxidants in neurodegenerative diseases. Chemical Journal Acta. 475: 79-87.

Coronado H. M, Vega S., Gutiérrez T.L.R, Vázquez F.M, Radilla V.C. (2015). Antioxidantes: perspectiva actual para la salud humana. Revista chilena de nutrición. 42 (2):35-48.

Czeizel A.E.; Dudas I. (1992) Prevention of the first occurrence of neural-tube defects by periconceptional vitamin supplementation. N. Engl. J. Med. 327 (47):1832–1835.

Díaz S.L. (2002). Daño oxidativo, radicales libres y antioxidantes. Revista Cubana Militar. 31. (2): 126-133.

Donis A.A, Niebla R.M.L., Hajar T. (2015). Fototerapia durante el embarazo y la lactancia. Dermatología médica y quirúrgica. 13 (2): 121-127.

Ganén P.I., Martínez Ñ.E. (2002). Vínculos del anticogen p53 con algunos procesos y enfermedades. Revisión bibliográfica. RIC. *Universidad de Ciencias Médicas de Guantánamo 36*(4): 81-93.

García J.E. (2000). Los defectos al nacer. Un problema de salud pública en México. *Gac Méd Méx. 1*31 (2): 141-182.

Hamburger V., Hamilton H.L. (1952) A series of normal stages in the development of the chick embryo. Developmental dynamics. *Journal of Morphology. 88*, (3)

Hashizume H., Iwatsuki K., Takigawa M. (1993) Epidermal antigens and complement-binding anti-intercellular antibodies in pemphigus vegetans. *British Journal of Dermatology. 129* (6).

Imbard A., Benoist J.F., Blom H.J. (2013) Neural Tube Defects, Folic acid and Methylation. *Int J of Environmental Research and Public Health. 10* (6): 4352-4389.

Laurence K.M. James N., Miller M.H., Tennant G.B., Campbell H. (1981). Double-blind randomised controlled trial of folate treatment before conception to prevent recurrence of neural-tube defects. *Br. Med. Journal*, 282 (98): 1509–1511.

Maret G.T., Ph.D, Helen P.R. (2015). Universidad Estatal de Oregon. Recuperado el 22 de noviembre del 2019 de https://Ipi.oregonstate.edu/es/mic/vitamimas/vitamina-E.

Megías M., Molist P., Pombal M.A. (2018). Técnicas histológicas protocolos, Atlas de histología vegetal y animal, Ed. Universidad de vigo, España,

Munari F., Alberto C. (2013). Importancia médica del glucocáliz endotelial. Archivos de Cardiología de México. 83 (4): 303-312.

Navarro P.S.F., Evangelina E.M.G., Stephania P.R., Maricela C. C., Romero R.G.B.M., Olivia T.B., Cuauhtémoc L.R., Zavala C.M.G. (2016). El ácido fólico como citoprotector después de una revisión. 11, 2. p. 51-59.

Rodríguez M., Tamayo F.M.L., Rivadeneira F. (2003) Agentes teratogénicos y teratogenicidad, Instituto de Genética Humana, Bogotá, Colombia.

Roman R.P. (1975). Efecto de la radiación gamma sobre las migraciones celulares en el mesencéfalo y sobre la formación de rosetas en el embrión del pollo. (tesis doctoral). Universidad de Sevilla, España.

Surai P.F., Fisinin V.I., Karadas F. (2006) "Antioxidant systems in chick embryo development. Part 1. Vitamin E, carotenoids and selenium. Turquía. Departamento de ciencias animales y agricultura. *Revista Advancing Research Evolving Science. 1* (11): 650-800.

Zingg M.J. (2018). Vitamin E: Regulatory Role on Signal Transduction Department of Biochemistry and Molecular Biology, Miller School of Medicine, University of Miami, International Union of Biochemistry and Molecular Biology Magazine. 71 (4): 456–478.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto de las vitaminas antioxidantes C y E sobre la hipertrofia renal en ratas diabéticas

Segura Cobos David[2], Gatica Lara Karina[1], García Pineda Marcial[1], Guzmán Hernández Elizabeth Alejandrina[2]*, Maritza Aurelia Omaña Molina[1], Vázquez Cruz Beatriz[1†]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Carrera de Biología, Barrios 1, Col. Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Carrera de Médico Cirujano, Barrios 1, Col. Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: Dra. Elizabeth Alejandrina Guzmán Hernández; shponia2000@yahoo.com.mx

Recibido:
28/marzo/2020

Aceptado:
16/octubre/2020

Palabras clave:
Diabetes mellitus,
hipertrofia renal,
vitamina C,
vitamina E

Keywords
Diabetes mellitus,
kidney hipertrophy,
vitamin C,
vitamin E

RESUMEN

La estimulación de las enzimas antioxidantes en el riñón puede disminuir las complicaciones renales en la diabetes mellitus (DM). En este trabajo se estudió el efecto de las vitaminas C y E como antioxidantes en el daño renal producido por la DM. La DM se indujo con estreptozotocina 65 mg/kg, vía intraperitoneal. A las ratas DM se les administraron las vitaminas E y C en dosis de 250 y 500 mg/kg, vía oral, durante 2 semanas. Las vitaminas C y E restablecieron la función renal en ratas diabéticas: aumentaron la depuración de creatinina y disminuyeron la proteinuria; se observó una disminución del peso del riñón, del área celular tubular proximal y del coeficiente proteínas/DNA, aumentaron la actividad de las enzimas catalasa, superóxido dismutasa y glutatión peroxidasa. Así, las vitaminas E y C restauran las enzimas antioxidantes y retardan el desarrollo de la hipertrofia renal diabética.

ABSTRACT

Stimulation of antioxidant enzymes in the kidney can decrease kidney complications in diabetes mellitus (DM). This paper studied the effect of vitamins C and E as antioxidants on kidney damage caused by DM. DM was induced with streptozotocin 65 mg/kg, intraperitoneally. DM rats were given vitamins E and C in doses of 250 and 500 mg/kg orally for 2 weeks. Vitamins C and E restored renal function in diabetic rats: they increased creatinine purification and decreased proteinuria; a decrease in kidney weight, proximal tubular cell area and protein/DNA coefficient were observed, increased the activity of the enzymes catalase, superoxide dismutase and glutathione peroxidase. Thus, vitamins E and C restore antioxidant enzymes and slow the development of diabetic renal hypertrophy.

Introducción

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad metabólica crónico degenerativa asociada a fallas en la acción o producción de la insulina que conlleva a alteraciones del metabolismo intermedio de carbohidratos, lípidos y proteínas. Específicamente la diabetes tipo 1 (DM1) se caracteriza, en general, por una reacción de tipo autoinmune que se manifiesta por una destrucción selectiva de las células beta del páncreas productoras de insulina, cuya ausencia en el organismo conduce a la hiperglucemia crónica (American Diabetes Association, 2020). Múltiples son los estudios que se realizan para desentrañar los mecanismos bioquímicos que permiten explicar la alta prevalencia de DM, y a pesar de que se ha demostrado la alta predisposición hereditaria a padecerla con la intervención de diversos factores ambientales, son varios los factores de riesgo que pueden asociarse.

El estrés oxidativo (EO) se considera uno de estos factores; se conoce que la alteración redox que conlleva al EO es propiciada por un desequilibrio bioquímico entre la producción de radicales libres (RL) o especies reactivas y los antioxidantes, donde la balanza se inclina a favor de los primeros (Maldonado et al., 2010). Este desbalance trae consigo daño a nivel celular, tisular y sistémico que afecta la homeostasis del organismo (Orasanu et al., 2009).

En condiciones de hiperglucemia las especies reactivas del oxígeno (ERO) se generan principalmente durante la autooxidación de la glucosa y en diferentes reacciones oxidativas (Anabela et al., 2006) que acompañan a la glicación de proteínas, lípidos y ácidos nucleicos. Las modificaciones de las proteínas inducidas por carbohidratos son producidas durante la hiperglucemia crónica y son causadas por la interacción de la glucosa y de otros carbohidratos —como la fructosa y la glucosa–6–fosfato o sus derivados— con las proteínas, ácidos nucleicos y lípidos, para formar productos de glicación avanzada, conocidos como AGE o AGEs (Nessar et al., 2005; Houstis et al., 2006) (por sus siglas en inglés, advanced glycation end products). El EO está íntimamente vinculado a la glicación, por lo cual la acción combinada de estos dos procesos se conoce como glucooxidación. Las ERO conducen también a modificaciones estructurales de las proteínas, originando compuestos, en ocasiones, similares a los productos de glicación. Los compuestos resultantes de la lipoperoxidación, como el malondialdehído, se pueden unir a las proteínas y amplificar el daño inducido por la glucooxidación.

La DM es una enfermedad con una elevada incidencia en la población mexicana, y tiene un alza en su tasa de mortalidad, debido a las complicaciones que genera. La nefropatía diabética (ND) es una de las principales complicaciones, y es la causa más frecuente de insuficiencia renal crónica terminal, ya que afecta al 40% de los pacientes con DM (Torres, 2002).

El estrés energético, osmótico y oxidativo en la DM puede inducir una respuesta generalizada tendiente a reparar o a matar a la célula por apoptosis, en esta condición tiene un papel central la NADPH oxidasa; esta enzima consiste de 5 subunidades y está asociada a la membrana, es la mayor fuente de anión superóxido ($O_2^{\cdot -}$) en condiciones de estrés (Quintanar y Salazar, 2009). Utilizando inhibidores de la sintasa de óxido nítrico endotelial (eNOS), NADPH oxidasa, xantina oxidasa y de la cadena transportadora de electrones de la mitocondria se ha demostrado que la producción de $O_2^{\cdot -}$ en pacientes con DM es predominantemente mediado por la NADPH oxidasa. La actividad de NADPH oxidasa es significativamente mayor en tejido vascular obtenido de pacientes con DM y existen notables evidencias que la proteína cinasa C (PKC) activada por $O_2^{\cdot -}$ y por diversas citocinas en el paciente con DM es capaz de activar la NADPH oxidasa.

La incubación con angiotensina II (Ang II) también ha demostrado que incrementa los niveles de ERO a través de la estimulación de NADPH oxidasa. La Ang II ha sido implicada en la expresión del receptor LOX-1 tipo lectina de las LDL-oxidadas. La inhibición de la generación de Ang II por inhibidores de la enzima convertidora de Ang II (ACE) y bloqueadores del receptor de Ang II (ARB) ha demostrado que se pueden atenuar estos procesos dañinos; sin embargo, se ha demostrado que el $O_2^{\cdot -}$ compite con tales efectos, es decir, induce la generación de Ang II (Johansen et al., 2005).

Así mismo, la DM tiene múltiples y complejos efectos sobre las concentraciones y la actividad de las enzimas antioxidantes; por ejemplo, en el corazón, donde la DM causa cardiomiopatía y falla cardiaca crónica, la expresión de las enzimas superóxido dismutasa (SOD) y glutatión peroxidasa (GPx) está disminuida, mientras que la catalasa (CAT) se incrementa en modelos de DM experimental. En pacientes con DM y falla cardiaca crónica, las 3 enzimas disminuyen su expresión en el músculo cardiaco y el entrenamiento con un ejercicio adecuado puede incrementar la expresión y la actividad de estas enzimas antioxidantes (Johansen et al., 2005).

También se ha observado que en pacientes con DM y falla renal crónica las concentraciones de isoprostano en plasma se correlacionan negativamente con el estatus antioxidante y la severidad de la enfermedad. La modulación de las enzimas antioxidantes en el órgano

blanco se ha propuesto que puede disminuir las complicaciones de las enfermedades cardiacas y renales, disminuyendo la posibilidad de tener insuficiencia renal crónica e insuficiencia cardiaca (Polidori et al., 2004). Este trabajo estudió el efecto de las vitaminas C y E como antioxidantes en el daño renal producido por la DM.

Metodología

Modelo animal experimental

Se utilizaron ratas Wistar machos, proporcionadas por el Bioterio de la FESI. Los organismos se seleccionaron en su etapa adulta con un peso de 200-250 g. Se mantuvieron en condiciones de temperatura entre 18-26 °C, humedad ambiental del 30% al 70% y ciclos de luz y oscuridad 12:12 h. Todos los organismos se mantuvieron bajo condiciones de agua y alimento *ad libitum*, de acuerdo con la NOM-062-ZOO-1999. Para la inducción de la DM se utilizó estreptozotocina (STZ) (65 mg / kg de peso corporal), vía intraperitoneal, en buffer de citrato de sodio 10 mM, pH 4,5. Las ratas control (C) recibieron el vehículo (buffer de citrato de sodio 10 mM, pH 4,5) solo. Cuarenta y ocho horas después de la inyección de STZ, se determinó la concentración plasmática de glucosa; solo se incluyeron en el estudio los animales con glucemia > 300 mg/dL. Las ratas diabéticas se aleatorizaron en 3 grupos: 1) ratas diabéticas no tratadas (DM) que recibieron vehículo (solución salina), 2) ratas diabéticas tratadas con Vitamina E o C (250 mg/kg, vía oral) (DM + Vit E o Vit C) y vitamina E o C (500 mg/kg) durante 2 semanas.

Dos días antes de finalizar el experimento, los animales fueron colocados en jaulas metabólicas para medir el consumo de agua, alimento y volumen urinario, para obtener muestras de orina para medir proteínas y creatinina.

Al final del estudio, las ratas fueron anestesiadas con pentobarbital sódico (45 mg / kg, vía ip). Se obtuvieron muestras de sangre para medir glucemia y creatinina. Ambos riñones se extrajeron rápidamente. Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con la norma NOM-062 ZOO-1969 (Secretaría de Agricultura, México) y la Guía del Instituto Nacional de Salud para el cuidado y uso de animales de laboratorio (Publicaciones de los NIH No. 8023, revisadas en 1978).

Hipertrofia renal

La relación peso del riñón / peso corporal de la rata se utilizó como índice de hipertrofia renal. El riñón derecho fue fijado con para-formaldehído al 4% en solución salina amortiguada con fosfatos, se deshidrató mediante series graduadas con etanol, se embebió en parafina, para seccionarlo en cortes de 4 mm de espesor, se montó en portaobjetos y se tiñó con hematoxilina-eosina (HE). Se visualizaron glomérulos y células tubulares proximales usando un microscopio óptico, las áreas se midieron a través del programa (Motic Images plus 2.0 ML, Richmond, Columbia Británica, Canadá). Para el área glomerular, se analizaron 50 glomérulos consecutivos por rata con un aumento de 10x. Para el área de células tubulares proximales, se contaron 100 células por campo a 40 X y se analizaron y promediaron 10 campos por portaobjetos. Finalmente, el DNA total y la proteína del tejido de la corteza se extrajeron y se cuantificaron mediante Trizol (Invitrogen, Grand Island, Nueva York, EE. UU.), La relación proteína / DNA se calculó como un índice de hipertrofia renal.

Aislamiento de DNA por el método de TRIZOL Reagent

Para el aislamiento de DNA se pesaron 100 mg de corteza renal y se homogeneizó con 1 mL de TRIZOL Reagent Invitrogen, posteriormente se incubó a temperatura ambiente por 5 min, se agregó 0.2 mL de cloroformo y se agitó vigorosamente durante 15 s, después se incubó durante 3 min a temperatura ambiente. Se centrifugó la muestra a 12, 000 x g por 15 min a 4 °C. Se removió la fase acuosa y se precipitó el DNA con 0.3 mL de etanol al 100%, se mezcló por inversión, se incubó 3 min a temperatura ambiente, se centrifugó a 2000 x g durante 5 min a 4 °C, se removió el sobrenadante y se lavó la pastilla (DNA) tres veces durante 30 min con citrato de sodio 0.1 M en etanol al 10%, agitando periódicamente; entre cada lavada se centrifugó 5 min a 2000 x g a 4 °C después de centrifugar por última vez, se resuspendió la pastilla en 1.5 mL de etanol (75%) durante 15 min, mezclando periódicamente. Se centrifugó a 2000 x g durante 5 min a 4°C y se removió el sobrenadante. Se agregaron 400 µL de NaOH 8 mM y se resuspendió nuevamente. Se centrifugó a 2000 x g durante 5 min a 4 °C, se separó el sobrenadante y se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro (Genesys 20) a 260 y 280 nm.

Análisis por inmunoblot de la expresión del receptor AT_1

Se obtuvieron muestras de corteza renal para determinar la expresión del receptor AT1 mediante inmunoblot, El tejido renal se homogeneizó en Tris 100 mM (hidroximetil - aminometano – tris - hidrocloruro, Sigma, St Louis, MO, EE. UU.), pH 7,4, en presencia de inhibidores de proteasas sin EDTA, Roche, (Alemania), se centrifugó a 10, 000 xg. La concentración de proteínas se cuantificó utilizando el método de Bradford. Se cargaron 50 mg de proteína en un mini-gel SDS-PAGE al 10% en condiciones reductoras y se transfirieron a membranas de difluoruro de polivinideno (PVDF) (Amersham Hybond-ECL, GE Health Care, Buckinghamshire, Reino Unido). Las

membranas se bloquearon con leche libre de grasa al 5% en solución de TBST al 0.05% con Tween 20 durante dos horas a temperatura ambiente. Las membranas se incubaron durante 16 h a 4ºC con una dilución 1:1000 de un anticuerpo policlonal de conejo contra AT1 (Santa Cruz Biotechnology Inc., Santa Cruz, California, EE. UU.).

Después de la incubación con el anticuerpo primario, las membranas se lavaron con tampón TBST y se incubaron con una dilución 1: 1000 de anticuerpo secundario IgG de cabra anti - conejo marcado con peroxidasa de rábano picante (Zymed, Invitrogen, Grand Island, Nueva York, EE. UU.) a temperatura ambiente. por 2 h. La visualización se realizó con un kit de transferencia de quimioluminiscencia mejorada (ECL) (Luminol, Santa Cruz Biotechnology Inc., Santa Cruz, California, EE. UU.). Las películas obtenidas se escanearon y digitalizaron, la intensidad de la banda se midió mediante análisis informático utilizando el programa Multi Gauge, Fuji Film Science y Lab2003 (Fuji Photo Film Co., LTD). Todas las membranas se volvieron a bloquear y se incubaron con anticuerpo para β-actina (Santa Cruz Biotechnology Inc., Santa Cruz, California, EE. UU.).

Evaluación del estrés oxidativo

Para la actividad de la catalasa se realizó a través del procedimiento descrito por Aebi (1983), a 100 µl de homogeneizado se le adicionó una solución de H_2O_2 al 0.5% en PBS a pH 7. El cambio de absorbancia a 240 nm, se registró en un espectrofotómetro (Genesys 20).
La actividad de superóxido dismutasa se cuantificó mediante la técnica descrita por Beauchamp y Fridovich (1971), que utiliza xantina oxidasa y en la presencia de una mezcla de reacción se reduce el nitroazul de tetrazolio, en presencia de superóxido dismutasa, enseguida se determina la absorbancia en un espectrofotómetro a 570 nm.
La actividad de glutatión peroxidasa se determinó mediante el procedimiento descrito por Paglia y Valentine (1967).

Análisis estadístico

Todos los datos se representan como la media ± error estándar de la media (EEM). Para determinar la significancia entre los grupos se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías, seguido de la prueba post hoc de Tukey y la prueba se consideró significativa cuando el valor de $P< 0.05$ y se utilizó el programa Graph Pad Prisma versión 5 para Windows, San Diego, California, U.S.A.

Resultados y discusión

Efecto de las vitaminas C y E sobre el modelo de DM

Después de 48 h de la administración de STZ se observó un aumento significativo de la glucemia en el grupo diabético (DM) (495 ± 47 mg/dL) respecto al grupo control (C) (120 ± 7 mg/dL), este aumento se mantuvo durante las dos semanas experimentales

Los grupos a los que se les administraron las vitaminas no mostraron cambios en las cifras de hiperglucemia, estas se mantuvieron altas durante todo el experimento. DM+VE 250 mg/kg (397 ± 57 mg/dL), DM+VE 500 mg/kg (467 ± 56 mg/dL), DM+VC 250 mg/kg (515 ± 27 mg/dL) y DM+VC 500 mg/kg (450 ± 56 mg/dL).

La ingesta de agua en 24 h fue mayor en el grupo de DM con respecto al Control (173 ± 13 mL vs 43 ± 9.69 mL). DM+VE 250 mg/kg (145 ± 32 mL), DM+VE 500 mg/kg y DM+VC 500 mg/kg, consumieron menor cantidad de agua en comparación al DM.

El consumo de alimento en 24 h fue mayor en los grupos con DM+VE 250 mg/kg (35 ± 8 g), DM+VE 500 mg/kg (33 ± 3 g), DM+VC 250 mg/kg (32 ± 14 g) y DM+VC 500 mg/kg (29 ± 9 gr) mientras que el para el control fue de (23 ± 8 g). El DM+VE 500 mg/kg presentó diferencia significativa respecto al DM (40 ± 3 g). El volumen urinario en 24 h fue mayor en el DM+VE 250 mg/kg (76 ± 25 mL), DM+VE 500 mg/kg (86 ± 16 mL), DM+VC 250 mg/kg (94 ± 44 mL) y DM+VC 500 mg/kg (88 ± 25 mL) en comparación al control (12 ± 5 mL). Sin embargo, el DM+VE 250 mg/kg presentó una disminución significativa del volumen urinario respecto al DM (113 ± 10 mL).

Efecto de las vitaminas C y E sobre la hipertrofia renal

El peso del riñón del DM (0.88 ± 0.01 mg/g) aumentó en relación al peso del riñón del C (0.65 ± 0.04 mg/g). El peso renal de los DM+VE 250 mg/kg (0.81 ± 0.01 mg/g) y DM+VE 500 mg/kg (0.82 ± 0.02 mg/g) mostraron disminución significativa con respecto al DM. Los DM+VC 250 mg/kg (0.90 ± 0.10 mg/g) y DM+VC 500 mg/kg (0.861 ± 0.041 mg/g) no presentaron disminución del peso del riñón.

El cociente de proteínas/DNA fue mayor en el DM (108 ± 30 u.a.) en comparación que en el C (66 ± 21 u.a.). Mientras que los DM+VE 250 mg/kg, DM+VE 500 mg/kg, DM+VC 250 mg/kg y DM+VC 500 mg/kg presentaron una disminución significativa del cociente de proteínas/DNA respecto al DM, (64 ± 7 y 65 ± 11 u.a., 80 ± 3 y 63 ± 7 u.a.) (Fig 1).

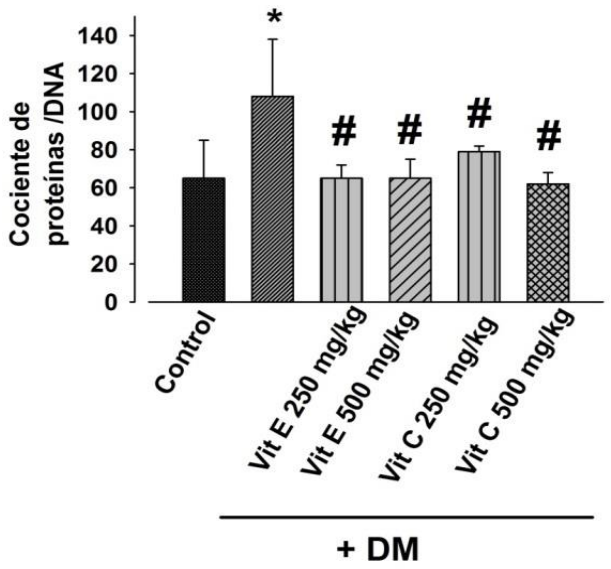


Figura 1. Efecto de las vitaminas C y E sobre el cociente proteínas/DNA de homogeneizados de riñón provenientes de ratas diabéticas. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

El área celular de los túbulos proximales incrementó significativamente en el DM (140 ± 2 μm^2) respecto al Control (105 ± 0.5 μm^2). En tanto que en los DM+VE de 500 mg/kg (115 ± 1 μm^2), DM+VC 250 mg/kg (125 ± 0.6 μm^2) y DM+VC 500 mg/kg (123 ± 2 μm^2) se observó una disminución significativa en el área celular de los túbulos proximales con respecto al DM, en el DM+VE 250 mg/kg (128 ± 2 μm^2) no se observaron diferencias significativas respecto al DM. (Fig. 2).

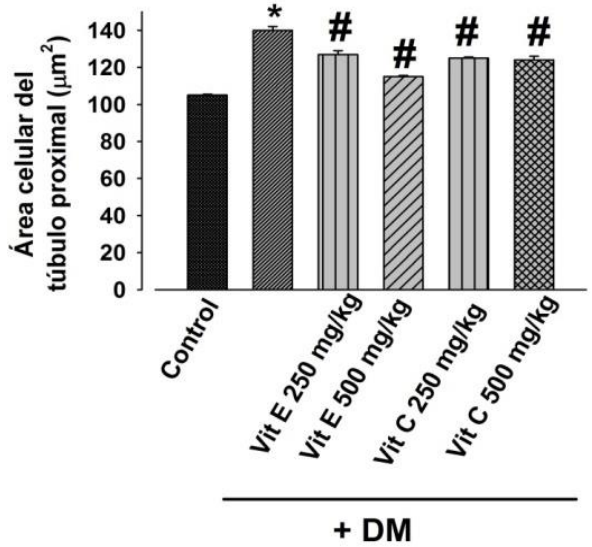


Figura 2. Efecto de las vitaminas C y E sobre el área celular de los túbulos proximales de ratas diabéticas. Se realizó un conteo de 100 células. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

Efecto de las vitaminas C y E sobre la proteinuria y la depuración de creatinina

La concentración de proteínas en orina aumentó significativamente en el DM (56 ± 14 mg/24 h) respecto al Control (29 ± 6 mg/24 h). En los DM+VE y DM+VC tratados con la dosis de 500 mg/kg se observó una disminución significativa de la proteinuria (41 ± 5 mg/24 h y 33 ± 7 mg/24 h respectivamente). En los grupos DM+VE 250 mg/kg (45 ± 8 mg/24h) y DM+VC 250 mg/kg (47 ± 12 mg/24 h) también disminuyó la proteinuria, pero no fue significativa (Fig. 3).

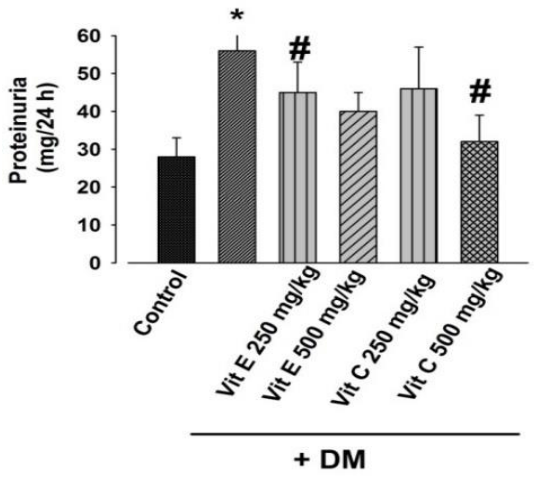


Figura 3. Efecto de las vitaminas C y E sobre la proteinuria en ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

La depuración de creatinina del Control fue de 76 ± 11 mL/min, en el DM se observó una disminución significativa de la depuración de creatina la cual fue de 23 ± 5 mL/min. En tanto en los DM+VE y DM+VC con ambas dosis, el aumento en la depuración de creatinina fue significativo (Fig. 4).

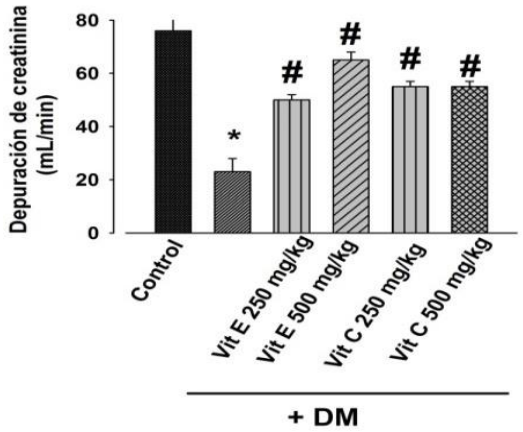


Figura 4. Efecto de las vitaminas C y E sobre la depuración de creatinina en ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

Actividad antioxidante enzimática

Catalasa La actividad de la catalasa disminuyó significativamente en el DM (132 ± 7 U/mg) respecto al Control (183 ± 4 U/mg). Se observó aumento de la actividad de la catalasa en todos los grupos DM+VE 250 mg/kg (152 ± 7 U/mg), DM+VE 500 mg/kg (147 ± 7 U/mg), DM+VC 250 mg/kg (143.17 ± 11.36 U/mg) y DM+VC 500 mg/kg (166 ± 9 U/mg), sin embargo solo en el DM+VC 500 mg/kg (166 ± 9 U/mg) la actividad de la catalasa fue significativa (Fig.5).

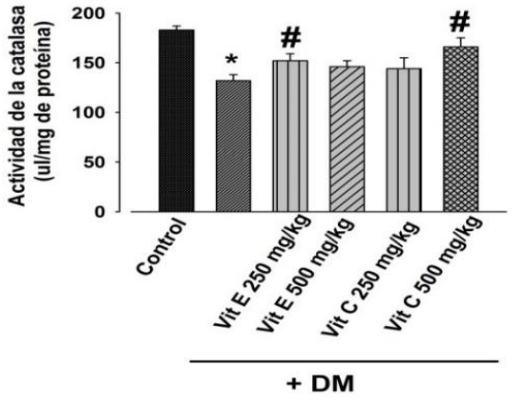


Figura 5. Efecto de las vitaminas C y E sobre la actividad enzimática de la catalasa en corteza renal de ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

Superóxido dismutasa

El DM presentó una disminución significativa de la actividad de la SOD (21 ± 2 U/mg) en relación al Control (37 ± 4 U/mg). El DM+VE 250 mg/kg (34 ± 3 U/mg), DM+VE 500 mg/kg (44 ± 3 U/mg), DM+VC 250 mg/kg (36 ± 3 U/mg) y DM+VC 500 (44 ± 4 U/mg) presentaron un aumento significativo de la actividad respecto al DM (Fig.6).

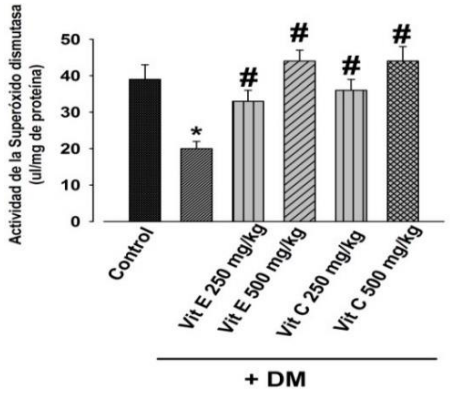
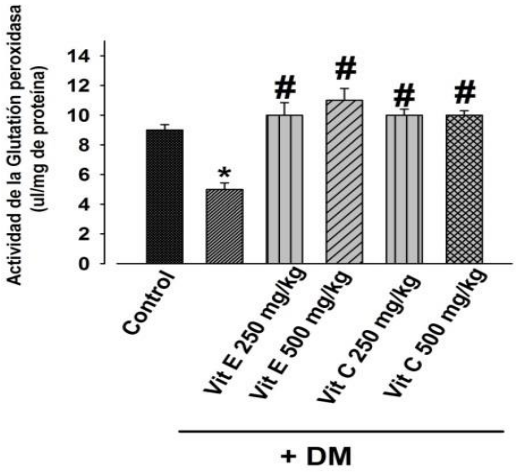


Figura 6. Efecto de las vitaminas C y E sobre la actividad de superóxido dismutasa en corteza renal de ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

Glutatión peroxidasa

El DM (6 ± 0.4 U/mg) presentó una disminución significativa de la actividad enzimática de la GPx respecto al Control (9 ± 0.4 U/mg). En cuanto a los GDM+VE 250 mg/kg (10 ± 0.8 U/mg), GDM+VE 500 mg/kg (11 ± 0.80 U/mg), GDM+VC 250 mg/kg (10 ± 0.40 U/mg) y GDM+VC 500 mg/kg (10 ± 0.30 U/mg) presentaron un incremento significativo de la actividad enzimática de la GPx respecto al G-DM (Fig.7).



igura 7. Efecto de las vitaminas C y E sobre la actividad enzimática de glutatión peroxidasa en corteza renal de ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

Expresión del receptor AT_1 en corteza renal

La expresión del receptor AT_1 en la corteza renal incrementó en el DM (1.2 ± 0.22 u.a.) respecto al Control (0.6 ± 0.15 u.a.). Los grupos DM+VE tratados con 250 y 500 mg/kg, así como el DM+VC 500 mg/kg, disminuyeron la expresión del AT_1 respecto al DM (E 250 mg/kg, 0.86 ± 0.07 u.a.; E 500 mg/kg, 0.76 ± 0.3 u.a.; C 500 mg/kg, 0.73 ± 0.3 u.a.). Sin embargo, el DM+VC 250 mg/kg (1.3 ± 0.4 u.a.) presentó un incremento en la expresión del AT_1 en corteza renal respecto al Control (Fig. 8).

Existen varios modelos de inducción de la DM en animales, el método más confiable, y por lo tanto comúnmente empleado, es la administración intraperitoneal de STZ. Por lo que en este estudio evaluamos el efecto de las vitaminas C y E como antioxidantes en el daño renal producido por la DM utilizando este modelo. Se ha mostrado que la inyección intraperitoneal de estreptozotocina 65 mg/kg a ratas Wistar adultas induce DM dentro de los primeros 2 a 4 días. La STZ ingresa a las células β a través del transportador GLUT-2, impidiendo el paso de la glucosa al interior de la célula β lo que genera daño celular y un déficit en la expresión de proinsulina generando un

estado de hiperglicemia (Choudhari et al., 2016). La administración de las vitaminas C y E, no disminuyeron la hiperglucemia. Resultados semejantes se observaron en pacientes diabéticos tratados con dosis bajas de vitamina E (200 mg/kg) y vitamina C (2 g/día), en los cuales la hiperglucemia permaneció sin cambios, la hemoglobina glucosilada disminuyó significativamente en un plazo de 4 a 8 semanas (Obregón *et al*., 2006; Zatz *et al*., 1986). La disminución de la hemoglobina glucosilada puede estar relacionada con la capacidad antioxidante de la vitamina E.

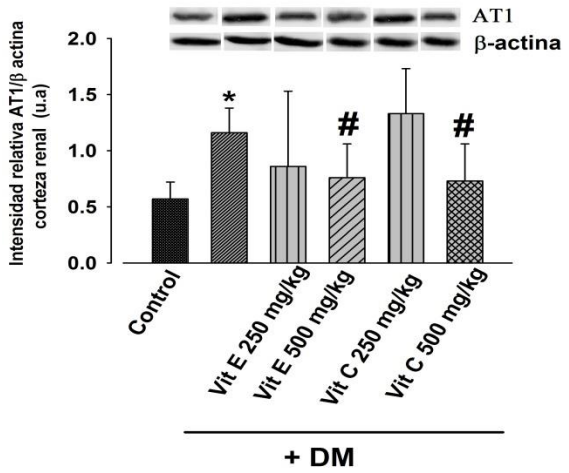


Figura 8. Efecto de las vitaminas C y E sobre la expresión del receptor AT_1 en corteza renal de ratas DM. Cada punto corresponde a la media ± EEM. *p< 0.05 C vs DM; #p< 0.05 DM vs tratamientos, n= 6.

En los animales con DM se observó disminución del peso corporal, que es debido a la falta de glucosa en las células del músculo esquelético y en los adipocitos, por lo que para cubrir la demanda de energía se induce la gluconeogénesis por hidrólisis de proteínas provenientes del tejido muscular y a través de la degradación de los triglicéridos provenientes del tejido adiposo (Zari y Al-Thebaiti, 2018). La administración de Vit E y/o Vit C no modificaron el peso corporal de las ratas DM. Puesto que la deficiencia insulínica disminuye la entrada de glucosa a las células del tejido muscular, adiposo e hígado, estimula el catabolismo de las grasas y proteínas, para la generación de glucosa lo que produce la pérdida de peso y desencadena la polifagia (Goodman, 2003).

La poliuria es causada por el exceso de glucosa filtrada por los riñones que no es reabsorbida por los túbulos renales, por lo tanto, es excretada en la orina. La glucosa no reabsorbida genera retención de agua por ósmosis en el túbulo contorneado proximal y por ello el organismo elimina un volumen mayor de agua y electrolitos. Los resultados obtenidos mostraron que las ratas DM excretaron un volumen mayor de orina en comparación con las ratas normoglucémicas; la polidipsia es un mecanismo compensatorio que se genera ante el volumen de líquido perdido a consecuencia del aumento en la excreción de agua (Siddiqui et al., 2010). La ingesta de agua disminuyó de manera significativa en los grupos de ratas DM tratadas con las dosis altas de las vitaminas. Sin embargo, el único grupo con disminución significativa de volumen urinario fue el de Vit E (250 mg/kg), lo que se puede atribuir a un aumento del volumen urinario en ratas con DM inducida con STZ (Arruzazabala *et al.,* 2010). La disminución en la captación de glucosa por las células musculares y adiposas provoca hiperglucemia lo que satura los sistemas de transporte renal y lleva a glucosuria, que a su vez induce diuresis osmótica y aumento del volumen urinario (Marther y Pollock, 2011).

Varios estudios han mostrado que en etapas tempranas del desarrollo de la nefropatía diabética (ND) se produce un aumento en el peso de los riñones, así como del área de las células del túbulo proximal; dicha alteración estructural se conoce como hipertrofia renal (Meza et al., 2017). En el presente estudio se determinó la hipertrofia renal a través de la relación peso renal/peso corporal total y se asoció con la presencia de proteínas en la orina, estos son dos indicadores que nos permiten inferir el daño que está sufriendo la barrera de filtración glomerular debido al estado hiperglucémico persistente, ya que esta barrera impide el paso de macromoléculas como las proteínas del plasma, por su tamaño, su forma y su carga eléctrica negativa (Dai et al., 2017). De acuerdo con los resultados obtenidos, las ratas DM presentaron hipertrofia renal y proteinuria con respecto al control, lo que sugiere un daño en la barrera de filtración glomerular.

En este estudio se observó que la administración de la vitamina E a ratas DM en ambas dosis disminuyó el peso de los riñones. Mientras que en los grupos con VC 500 mg/kg, VE 250 mg/kg y VE 500 mg/kg disminuyeron el área de las células del túbulo proximal, al igual que el cociente de proteínas/DNA. Estudios recientes sugieren que el aumento del peso del riñón y el tamaño de las células del túbulo proximal se debe a que las células renales son estimuladas por la hiperglucemia y el flujo de glucosa a las células renales es modulado por el transportador GLUT-1; se ha demostrado que la expresión de este transportador es estimulada por la hiperglucemia, lo que incrementa la reabsorción de la glucosa y promueve la actividad de la Ang ll, estimulando la producción de factores de crecimiento como el factor de crecimiento transformante β (TGF-β) el cual tiene una importante participación en la hipertrofia renal (Azizi et al., 2004; Núñez, 2012), lo cual nos sugiere que las vitaminas C y E disminuyen los daños causados por el EO

y contrarrestan a los radicales libres (RL) y con ello disminuyó la estimulación del TGF-β, factor principal del crecimiento celular (Huang y Preisig, 2000; Makino et al., 2002).

En este estudio fue posible observar que disminuyó la actividad de las enzimas antioxidantes Superóxido dismutasa, Catalasa y Glutatión peroxidasa (SOD, CAT y GPx) en ratas DM y ello puede ser causado por el incremento de los RL; numerosos reportes han señalado que cuando los RL se acumulan contribuyen a la reducción de la actividad enzimática antioxidante en pacientes diabéticos y con ND.

La sobreproducción del anión superóxido (O^{2-}) y de otras especies reactivas genera estrés oxidativo, responsable de la disminución de la actividad de estas enzimas. La SOD se inhibe cuando se expone a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Clapés *et al.,* 2001*)*. En los grupos de ratas diabéticas que recibieron el tratamiento con vitamina C y/o E se observó que aumentó la actividad antioxidante de las enzimas: SOD, CAT y GPx.

Se ha demostrado que la inhibición del SRA mejora la sensibilidad a la insulina, mediante el aumento del flujo sanguíneo muscular, lo cual favorece la utilización de glucosa.

Con los resultados obtenidos en este estudio se observó un aumento significativo en la expresión del receptor AT_1 en la corteza renal de ratas DM. El receptor AT_1 disminuyó significativamente con la administración de las vitaminas E y C.

Conclusiones

La administración de las vitaminas C y E restableció la función renal en ratas diabéticas; aumentó la depuración de creatinina y disminuyó la proteinuria.

Con la administración de las vitaminas C y E se observó una disminución del peso del riñón, del área celular del túbulo proximal y del coeficiente de proteínas/DNA. Lo que determinó un retraso en el desarrollo de la hipertrofia renal en ratas con DM.

Disminuyó el estrés oxidativo en ratas diabéticas con la administración de las vitaminas C y E, aumentando la actividad antioxidante de las enzimas catalasa, superóxido dismutasa y glutatión peroxidasa.

Las vitaminas C y E ejercen un efecto protector ante el sistema renina angiotensina, al reducir la expresión del receptor AT_1 mientras que aumentan la expresión del receptor AT_2 en ratas diabéticas.

Referencias

American Diabetes Association. Executive summary: Standards of medical care in diabetes, (2012). Diabetes Care, 35(1): 4–10.

Anabela RP, Carlos P.M., (2006). Diabetes and mitochondrial function: Role of hyperglycaemia and oxidative stress. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2006; 212: 167-78.

Arruzazabala M., Y., Ravelo, D., Carbajal V., Molina, R., Mas. (2010). Efecto del extracto de semillas de uva sobre la cistopatía diabética inducida por estreptozotocina en ratas. *Rev Cien Biol* 41(2):99-102

Azizi M, Menard J. (2004). Combined clockade of the renin-angiotensin with angiotensin-converting enzyme inhibitors and angiotensin ll type 1 receptor angionists. *Circulation* 109: 2492-2499.

Clapés S., Torres O., Companioni M., Villariño U., Broche F., Céspedes M. (2001). Peroxidación lipídica y otros indicadores de estrés oxidativo en pacientes diabéticos. *Rev Cub Invest Biomed* 20: 2: 93-98.

Choudhari VP, Gore KP, Pawar AT. (2017). Antidiabetic, antihyperlipidemic activities and herb-drug interaction of a polyherbal formulation in streptozotocin induced diabetic rats. J *Ayurveda Integr Med*, 8(4):218-225.

Dai H, Liu Q, Liu B. (2017). Research Progress on Mechanism of Podocyte Depletion in Diabetic Nephropathy. *J Diabetes Res*, 2615286.

Goodman y Gilman. (2017). Las bases farmacológicas de la terapéutica. 18ª ed. Vol. 1. *McGraw-Hill Inter*

Huang H., Preisig P. (2000). G1 kinases and transforming growth factor beta signaling are associated with a growth pattern switch in diabetes induced renal growth. *Kidney Int* 58: 162–172.

Houstis N., Evan D., Rosen, Lander E. S., (2006). Reactive oxygen species have a causal role in multiple forms of insulin resistance. *Nature* 2006; 440: 944-8.

Johansen JS, Harris AK, Rychly DJ, Ergul A., (2005). Oxidative stress and the use of antioxidants in diabetes: linking basic science to clinical practice. Cardiovasc Diabetol, 29; 4(1):5.

Makino H. Tanaka I. Mukoyama M. Sugawara A, Mori K. MUuro S. Suganami T. Yahata K. Ishibashi R. Ohuchida S. Maruyama T. Narumiya S., Nakao K., (2002). Prevention of Diabetic Nephropathy in Rats by Prostaglandin E Receptor EP1Selective Antagonist. *J Am Soc Nephrol,*13: 1757–1765

Mather A., Pollock C. (2011). Glucose handling by the kidney. *Kidney Int*., 79:S1-S6

Maldonado-Saavedra O, Jiménez-Vázquez EN, Guapillo-Vargas MRB. (2010). Radicales libres y su papel en las enfermedades crónico-degenerativas. Rev Med UV. Disponible en http://www.uv.mx/rm/num_anteriores/revmedica_vol10_num2/articulos/radicales.pd

Nessar A. (2005). Advanced glycation end products-role in pathology of diabetic complications. *Diabetes Res Clin Pract*, 67: 3-21.

Núñez A. (2012). Participación de la angiotensina (1-7) en la hipertrofia renal temprana en un modelo de diabetes mellitus. Tesis de maestría en ciencias biológicas. IPN Pag. 55.

Polidori MC, Praticó D, Savino K, Rokach J, Stahl W, Mecocci P. (2004). Increased F2 isoprostane plasma levels in patients with congestive heart failure are correlated with antioxidant status and disease severity. *J Card Fail*, 10(4):334-338.

Obregón, O., H., Vecchionacce, S., Brito, M., Lares, J., Castro, X., Ramírez y O., Villaroel, (2006). Efecto antiglicosilante de las vitaminas E y C. *Arch Ven Farma y Terap,* 24(001):264-271.

Orasanu G, Plutzky J. (2009). The pathologic continuum of diabetes vascular disease*. J Am Coll Cardiol,* 53 (5): 35.

Quintanar-Escorza, MA y Calderón-Salinas, J. V. (2009). La capacidad antioxidante total. Bases y aplicaciones. *REB,* 28(3):89-101.

Siddiqui S, Khan MR, Siddiqui WA. (2010). Comparative hypoglycemic and nephroprotective effects of tocotrienol rich fraction (TRF) from palm oil and rice bran oil against hyperglycemia induced nephropathy in type 1 diabetic rats. *Chem-Biol Int,* 188:651–8.

Zari TA, Al-Thebaiti MA. (2018). Effects of *Caralluma russeliana* stem extract on some physiological parameters in streptozotocin-induced diabetic male rats. *Diabetes. Metab Syndr Obes*, 12; 11:619-631.

Zatz, R., B., Dunn, T., Meyer, S., Anderson, H., Rennke y B., Brenner. (1986). Prevention of diabetic glomerulopathy by pharmacological amelioration of glomerular capillary hypertension. *J Clin Invest* 77:1925-1930.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Química de productos naturales

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

Año 6
Número 6

Efecto hipoglucemiante y nefroprotector de *Olea europea*, *Moringa oleifera* y *Chicorium intibus var e*n un modelo experimental de diabetes mellitus

Quijano Pérez Juana Esther[1], Segura Cobos David[2], García Pineda Marcial[1], Omaña Molina Maritza Aurelia[1], Guzmán Hernández Elizabeth Alejandrina[2]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Carrera de Biología, Barrios 1, Col. Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Carrera de Médico Cirujano, Barrios 1, Col. Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México

*Autor para correspondencia: shponia2000@yahoo.com.mx

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
14/Agosto/2020

Palabras clave:
Diabetes mellitus, plantas medicinales, estreptozotocina

Keywords:
Diabetes mellitus, medicinal plants, streptozotocin

RESUMEN

La diabetes mellitus tiene una prevalencia del 14% en la República Mexicana, y la población sigue empleando en su tratamiento plantas medicinales, de las cuales se deben corroborar sus propiedades terapéuticas. Por lo que se estudiaron las propiedades hipoglucemiantes y nefroprotectoras de las hojas frescas de *Olea europea*, *Moringa oleífera,* y *Chicorium intibus var,* en un modelo de diabetes mellitus en ratas. Se trabajó con ratas machos, raza Wistar, a las que se les indujo diabetes mellitus por tratamiento con estreptozotocina 55 mg/kg, vía intraperitoneal. A partir del cuarto día se les administraron a ratas diabéticas los extractos etanólicos de las hojas frescas de las plantas (100 y 200 mg/kg, vía oral) durante 2 semanas. Por HPLC se determinaron flavonoides, ácidos fenólicos y terpenoides en los extractos. Se evaluaron la glucemia, la proteinuria y la hipertrofia renal. Los extractos de *O. europea*, *M. oleífera,* y *C. intibus var* mostraron efectos hipoglucemiantes y renoprotectores en las ratas diabéticas.

ABSTRACT

Diabetes mellitus has a prevalence of 14% in the Mexican Republic, and the population continues to use medicinal plants in their treatment, of which their therapeutic properties must be corroborated. To study the hypoglycemic and nephroprotective properties of fresh leaves of *Olea europea*, *Moringa oleifera*, and *Chicorium intibus var*. in a model of diabetes mellitus in rats. Diabetes mellitus was induced in rats by treatment with streptozotocin 55 mg/kg, intraperitoneally. From the fourth day, ethanolic extracts from fresh leaves of plants (100 and 200 mg/kg, orally) were given to diabetic rats for 2 weeks. Flavonoids, phenolic acids, and terpenoids were determined by HPLC in extracts. Blood glucose, proteinuria and renal hypertrophy were evaluated. Extracts of *O. europea*, *M. oleifera*, and *C. intibus var* showed hypoglycaemic and renoprotective effects in diabetic rats.

Introducción

La diabetes *mellitus* (DM) es una alteración del metabolismo de los carbohidratos caracterizada por niveles elevados de glucosa sanguínea o hiperglicemia (Roden et al., 2016), la cual es asociada con daño y disfunción de varios órganos incluyendo ojos, riñones, nervios, vasos sanguíneos y corazón (OMS, 2012). Además, esta enfermedad es un factor condicionante para el desarrollo de enfermedades cardiovasculares como infarto del corazón y accidente vascular cerebral (De Fronzo, 2004; OMS, 2012).

De acuerdo a la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición 2018, la prevalencia representa a poco más de 6.4 millones de personas que se sabían afectadas por la enfermedad en México en 2012. Esta tendencia creciente concuerda con las proyecciones para prevalencia de DM diagnosticada, realizadas por Meza y col. (2015), a partir de datos de las encuestas nacionales referidas; estimaron que, para 2030, dicha prevalencia alcanzará de 12 a 18%, y para 2050, de 14 a 22%. El aumento en la prevalencia de DM puede deberse al envejecimiento de la población, al incremento en la prevalencia de la obesidad relacionada con cambios en los estilos de vida (aumento en la densidad calórica de la dieta, reducción en la actividad física), así como a cambios en otros factores relacionados con la diabetes.

Algunos medicamentos han sido desarrollados para controlar los niveles de glucosa en sangre, incluyendo fármacos como la glibenclamida y la metformina (Olmedo *et al*., 2013; Pavlovic y Carvajal, 2013), los cuales son regularmente prescritos a pacientes diabéticos. Sin embargo, estos medicamentos producen efectos secundarios en el paciente que incluyen colestasis intrahepática, ampollas cutáneas, anoxia tisular y acidosis láctica, además de causar predisposición para el desarrollo de enfermedades renales y pulmonares (Rasouli et al., 2020) . Por lo que es necesario evaluar alternativas farmacológicas de origen natural para el control de la hiperglicemia que no representen un riesgo toxicológico para el paciente diabético. Esta última opción puede ser de beneficio considerable, especialmente durante las primeras etapas de la enfermedad.

En México, el uso y conocimiento de plantas medicinales se ha desarrollado desde las culturas prehispánicas y se acentúa esta práctica por 3 razones: la atención a sus enfermedades, la extensa flora, así como una amplitud en número de grupos indígenas que conservan sus propias tradiciones. Como ejemplo de plantas con propiedades antidiabéticas, se encuentran frutos frescos de aguaymanto (*Physalis peruviana*) (Rodríguez *et al.*, 2008); hojas de ruda (*Ruta graveolens* L.) (Figueroa *et al*., 2009), y de chaya (*Cnidoscolus chayamansa*) (Valenzuela et al., 2015). Una de las principales ventajas atribuidas a los tratamientos médicos naturistas es que representan un menor riesgo toxicológico para el paciente en comparación con la administración o consumo de fármacos sintéticos (Rates, 2001), además de su aporte nutracéutico debido a su contenido de compuestos fenólicos con propiedades antioxidantes (Lorca *et al*., 2010). Por otra parte, una de las formas tradicionales de preparación de derivados vegetales en tratamientos naturistas consiste en las infusiones o tés. El objetivo del presente trabajo fue estudiar las propiedades hipoglucemiantes y nefroprotectoras de las hojas frescas del olivo (*Olea europea)*, *Moringa oleífera,* y radicho (*Chicorium intibus var*) en un modelo experimental de diabetes mellitus en ratas.

Metodología

Colecta de las plantas

Chicorium intibus var (col), las hojas frescas *de Olea europea* y *Moringa oleifera*, se colectaron en Xochimilco, Cd. de México, posteriormente se procedió a su identificación botánica en el Herbario IZTA de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (FESI), UNAM, en el que se depositaron los ejemplares botánicos con los números 24813, 32415 y 5476, respectivamente.

Preparación del extracto etanólico

La obtención de los extractos etanólicos se realizó por el método de maceración (Domínguez, 1973). Consistió en colocar 1 kg de hojas frescas de *M. oleifera* y de *O. europea*, 5 kg de la hortaliza fresca de *C. intybus* fragmentada en un matraz cada una, se le adicionaron 5 L de etanol (J. T. Baker) y se dejaron en reposo durante 14 días a temperatura ambiente. El extracto se filtró y se concentró al vacío a presión reducida mediante un rotavapor (Buchi modelo Mp60), hasta obtener 50 ml de extracto y se dejó secar durante 24 h a 50 °C.

Determinación del perfil fitoquímico

Para el análisis cromatográfico se utilizó un cromatógrafo líquido de alta resolución Hewlett Packard Mod. 1100, equipado con un inyector automático (Agilent Technologies Mod. 1200), un detector de matriz de diodos (HP Mod. 1100) y bomba cuaternaria HP Mod. 1100. El análisis de ácidos fenólicos se realizó en una columna de nucleosil 100A 125 x 4 mm, ajustada a 30°, utilizando un gradiente lineal de 1 ml/min de agua (pH 2,5 con ácido trifluoroacético) (Solución A) y acetonitrilo (solución B).

Inicialmente, (0 a 0,1 min), 85% de solución A y 15% de solución B; (0,1 a 20 min) 65% de solución A y 35% de solución B; y, (20 a 23 min) 65% de solución A y 35% de

solución B. Volumen de la inyección: 20 µL; los ácidos fenólicos se detectaron a 280 nm. Para flavonoides, se usó una columna Hypersil ODS 100A de 123 x 4,0 mm, ajustada a 30°. El sistema se operó con elución de gradiente con solución A: agua (pH 2.5) con ácido trifluoroacético y solución B: acetonitrilo, con un gradiente lineal de 1 mL/min. Inicialmente, (0 a 0,1 min), 85% de solución A y 15% de solución B; (0,1 a 20 min) 65% solución A y 35% solución B, y ;(20 a 25 min) 65% de solución A y 35% de solución B; volumen de la inyección: 20 µL; se detectaron a 254, 316 y 365 nm. Para terpenoides se usó una columna ZORBAX Eclipse XDB-C8 (4 mm x 125 mm, 5 mm). Los componentes se separaron con una fase móvil degradada; y el flujo se ajustó a 1 ml/min durante 21 min; que consistió en agua 20% y acetonitrilo 80%; la detección fue a 215 y 220 nm. Volumen de inyección de 20 µL (Romero et al., 2014).

Modelo animal experimental

Se utilizaron 25 ratas machos, cepa Wistar, las cuales fueron proporcionadas por el Bioterio de la FESI. Los organismos se seleccionaron en su etapa adulta con un peso de 200-250 g. Se mantuvieron en condiciones de temperatura entre 18-26 °C, humedad ambiental del 30% al 70% y ciclos de luz y oscuridad 12:12 h. Todos los organismos se mantuvieron bajo condiciones de agua y alimento *ad libitum*, de acuerdo con la NOM-062-ZOO-1999. Para la inducción de la diabetes mellitus se utilizó estreptozotocina (STZ) 55 mg/kg de peso corporal, vía intraperitoneal, en buffer de citrato de sodio 10 mM, pH 4.5. Las ratas control (C) recibieron el vehículo (buffer de citrato de sodio 10 mM, pH 4.5) solo. A las 72 h después de la inyección de STZ, se determinó la glucemia; solo se incluyeron en el estudio los animales con niveles de glucosa en sangre > 300 mg/dL.

Las ratas diabéticas se aleatorizaron en tres grupos: 1) ratas diabéticas no tratadas (DM) que recibieron vehículo (solución salina), 2) ratas diabéticas tratadas con glibenclamida 5 mg/kg, po (DM + Glib) y 3, 4, 5, 6, 7 y 8 ratas diabéticas tratadas con extracto etanólico de *Chicorium intivus var* (3 y 4), *Olea europea* (5 y 6) y *Moringa oleifera* (7 y 8) (100 y 200 mg/kg) (DM + Ext 100 y 200 mg/kg).

Dos días antes de la inyección de STZ y dos días antes de terminar el experimento, los animales se colocaron en jaulas metabólicas para medir el consumo de alimento, agua, volumen urinario y se obtuvieron muestras de orina para cuantificar proteínas mediante la técnica de Bradford y para la presencia de leucocitos, urobilinógeno, bilirrubina, pH y cuerpos cetónicos mediante tiras reactivas (reactivas Combur test Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim, Alemania).

Al final del estudio, las ratas fueron anestesiadas con pentobarbital sódico (45 mg/kg, ip). Se cuantificó la relación peso renal (mg)/peso corporal toral (g) como indicador de hipertrofia renal.

Resultados y discusión

Los análisis de HPLC del extracto etanólico de la hortaliza fresca de *Chicorium intubus* revelaron la presencia de 7 fitoconstituyentes diferentes (Fig. 1). Las concentraciones de los componentes identificados se presentan en tabla 1.

Tabla 1. Variedad de metabolitos secundarios y abundancia (%) de los metabolitos secundarios presentes en el extracto etanólico de *Chicorium intivus bar*.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área (mAU* S)	%
	Flavonides		
Rutina	4.485	59.52	0.09
Mirecitina	7.517	38.18	0.094
Quercetina	11.801	19.33	0.011
Galangina	22.354	17.39	0.13
	Ácidos fenólicos		
Ac. Gálico	2.675	20.65	0.0196
Ac. cafeico	6.384	12.99	0.0160
	Terpenoides		
α-amirina	6.536	5.77	4.3

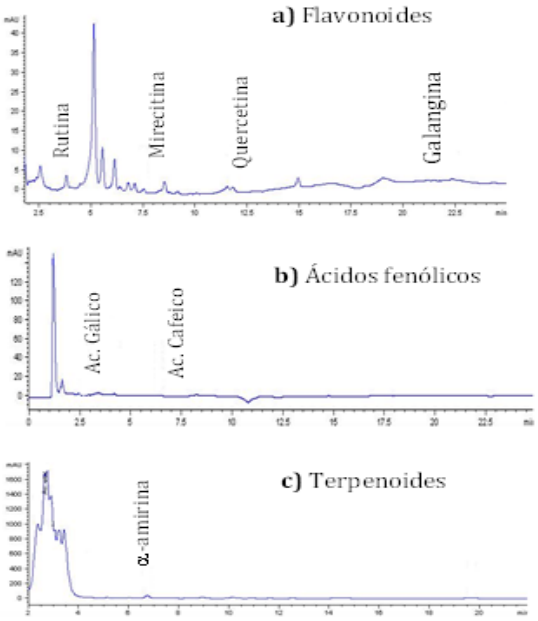
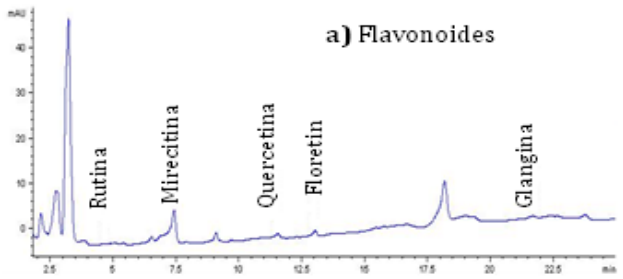


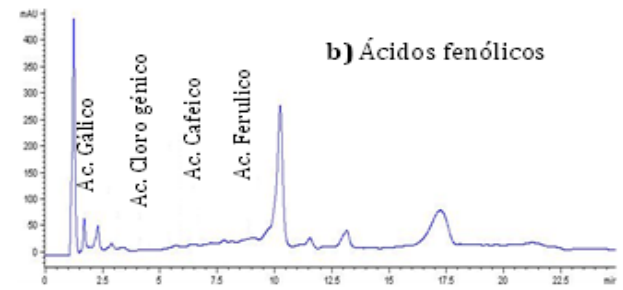
Figura 1. Cromatogramas de *Chicorium intibus var*.
(a) Flavonoides, (b) Ácidos fenólicos, (c) Terpenoides.

Con respecto al extracto etanólico de las hojas frescas de *Moringa oleífera,* se observaron la presencia de 13 fitoconstituyentes, dentro de los más abundantes se encuentran: rutina, ácido oleanólico, ácido ursólico, galangina, α-amirina, carnosol y estigmasterol (Tabla 2, Figura 2).

Tabla 2. Variedad y abundancia (%) de los metabolitos secundarios presentes en el extracto etanólico de *Moringa oleifera.*

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área (mAU* S)	%
Flavonides			
Rutina	4.705	24.691	5.3
Mirecitina	7.409	163.593	0.54
Quercetina	11.533	56.6427	0.42
Galangina	21.687	312.566	2.58
Ácidos fenólicos			
Ac. gálico	2.672	35.751	0.088
Ac. cafeico	6.314	1.973	0.03
Ac. ferúlico	9.184	9.217	0.09
Ac. siríngico	4.985	36.104	0.03
Terpenoides			
α-amirina	6.511	383.922	5.2
Ac. oleanólico	2.826	1.642	11.6
Carnosol	2.281	453.230	1.7
Ac. ursólico	2.679	712.959	11.5
estigmasterol	4.262	701.21	1.8





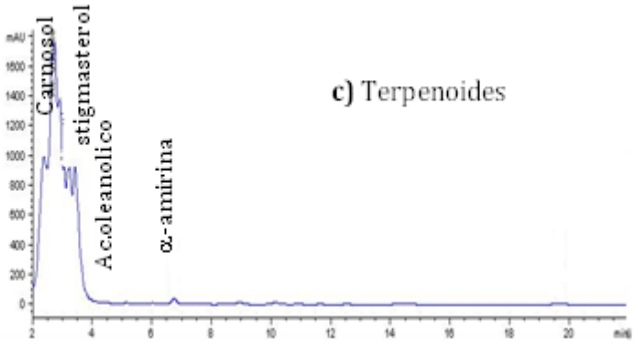
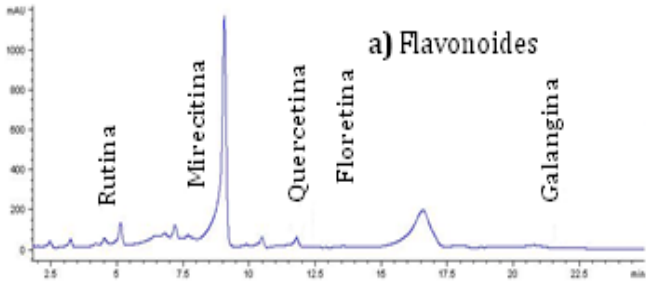


Figura 2. Cromatogramas de *Moringa oleífera.*
(a) Flavonoides, **(b)** Ácidos fenólicos, **(c)** Terpenoides.

En el extracto etanólico de *Olea europea* se detectó la presencia de 9 fitoconstituyentes, de éstos los más abundantes fueron: mirecitina, galangina, quercetina, floretina y rutina (Tabla 3).

Tabla 3. Variedad y abundancia (%) de los metabolitos secundarios presentes en el extracto etanólico de *Olea europea.*

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área (mAU* S)	%
Flavonides			
Rutina	4.506	1256.424	2.2
Mirecitina	7.673	2126.76	13.8
Quercetina	11.791	1776.272	5
Galangina	21.797	1924.322	6
Floretina	13.315	424.468	3.3
Ácidos fenólicos			
Ac. gálico	2.885	146.662	0.088
Ac. cafeico	6.524	26.265	0.042
Ac. ferúlico	9.101	74.750	0.16
Ac. clorogénico	4.373	20.948	0.18



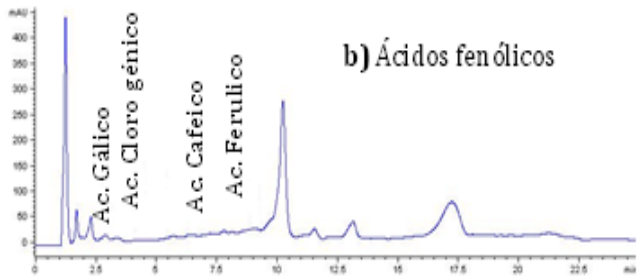


Figura 3. Cromatogramas de *Moringa oleifera*. (a) Flavonoide (b) Ácidos fenólicos.

Antes de la administración de STZ, todos los grupos experimentales presentaron un estado normo-glucémico (114 mg/dL); a las 48 h después de la administración de STZ, mostraron un incremento significativo en la concentración plasmática de glucosa (hiperglicemia): DM, 403 ± 58 mg/dL; Gli, 109 ± 7 mg/dL, respecto al control 62 ± 2 mg/dL. A lo largo del experimento la glucemia en el grupo de ratas diabéticas se matuvo en un intervalo mayor a los 400 mg/dL de glucosa mientras que el grupo control inyectado con buffer de citrato no presentó cambios significativos en los niveles de glucosa sanguinea.

El tratamiento con glibenclamida redujo significativamente la hiperglucemia. Con respecto a la ingesta de agua y volumen urinario medido a las 24 h en el grupo control fue 24 ± 2 mL y 13 ± 4 mL y ambos parámetros aumentaron en el grupo DM (80 ± 12 mL y 108 ± 20 mL). En el grupo tratado con glibenclamida 5 mg/kg se redujeron ambos parámetros (36 ± 4 mL y 29 ± 2 mL respectivamente) (Tabla 4). Con respecto a la ingesta de alimento y el peso corporal en el grupo DM la ingesta de alimento fue mayor en comparación con el control (12 ± 3 g y 40 ± 5 g), y en este grupo también se observó pérdida de peso (Tabla 4).

Tabla 4, Comparación de glucemia, peso corporal, ingesta de agua y alimentos, y volumen urinario en 3 grupos de ratas: control (C), diabetes mellitus (DM) no tratada, diabetes mellitus tratada con glibenclamida (DM + GLI) después de 2 semanas de tratamiento. Los valores expresan la media ± EEM, n=6, * p< 0.05 con respecto al control, & p< 0.05 con respecto al DM.

Variable	C	DM	DM+ GLI
Glucosa (mg/dL)	62 ± 4	403±58*	109± 7&
Peso (g)	466± 22	314± 2*	300± 9&
Ingesta de Alimento (g)	12± 3	40± 5*	20 ± 3&
Ingesta de Agua (mL)	24±2	90 ±12*	36 ± 4&
Volumen urinario (mL)	13±4	108±23*	29 ± 2&

Efecto del extracto etanólico de *Chicorium intibus var*

La glucemia cuantificada a las 48 h después de la administración de STZ, fue de 403 ± 58 mg/dL en el grupo con DM, el extracto etanólico de *C. intibus var* mostró efecto hipoglucemiante, ya que redujo la concentración plasmática 50% con la dosis de 100 mg/kg y 62% para 200 mg/kg.

La ingesta de alimento y agua medida a las 24 h se redujo 50%, se mantuvo en ambas dosis; con respecto al peso se observó un descenso mayor con la dosis de 200 mg/kg (Tabla 5).

Efecto del extracto etanólico de las hojas frescas de *Moringa oleifera*

Como se puede observar en la Tabla 5, el extracto etanólico de las hojas frescas de *M. oleifera* mostró efecto hipoglucemiante, ya que redujo la glucemia en un 77% con la dosis de 100 mg/kg y 64% para 200 mg/kg.

La ingesta de alimento y agua medida a las 24 h se redujo en 60% en ambas dosis (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de glucemia, peso corporal, ingesta de agua y alimentos, y volumen urinario, en ratas diabéticas tratadas con extracto etanólico 100 y 200 mg/kg (DM + Ext) durante 2 semanas. Los valores expresan la media ± EEM, n=6, * p ≤ 0.05 con respecto al control, & p ≤ 0.05 con respecto al DM.

Variable	Ext 100	Ext 200
Glucosa (mg/dL)	93 ± 9&	146 ± 16&
Peso (g)	280 ±22	320 ± 6
Ingesta de Alimento (g)	21± 3&	24± 4&
Ingesta de Agua (mL)	37 ± 7&	32 ±3&
Volumen urinario (mL)	12 ± 2 &	25 ± 4&

Efecto del extracto etanólico de las hojas fresca de *Olea europea*

El extracto etanólico de *M. oleifera* mostró efecto hipoglucemiante, ya que redujo la glucemia en un 50% con la dosis de 100 mg/kg y en 61% para 200 mg/kg.

La ingesta de alimento y agua, y volumen urinario medido a las 24 h se redujo en un 50% y en 77% con 200 mg/kg del extracto (Tabla 6).

Tabla 6, Comparación de glucemia, peso corporal, ingesta de agua y alimentos y volumen urinario, en ratas diabéticas tratadas con extracto etanólico 100 y 200 mg/kg (DM + Ext) durante 2 semanas. Los valores expresan la media ± EEM, n=6, * p ≤ 0.05 con respecto al control, & p ≤ 0.05 con respecto al DM.

Variable	Ext 100	Ext 200
Glucosa (mg/dL)	204 ± 12&	156 ± 13&
Peso (g)	345±10	288± 19
Ingesta de Alimento (g)	20± 3&	22± 4&
Ingesta de Agua (mL)	61 ±15&	42±5&
Volumen urinario (mL)	52 ± 14&	25± 4&

Hipertrofia renal

La relación peso renal/peso corporal total del grupo de ratas con DM aumentó en relación al grupo control (4.7 ± 0.44 vs 2.8 ± 0.04 mg/g). Para los grupos tratados con *C. intibus var* fue de 2.8 ± 0.08 mg/g, *Moringa oleifera* fue 2.7 ± 0.19 mg/g y *Olea europe*a fue 3.9 ± 0.05 mg/g; con la dosis de 100 mg/kg se observó un efecto preventivo sobre la hipertrofia renal inducida por la hiperglucemia (Fig. 4).

Función renal

Las ratas DM presentaron un aumento significativo en la excreción urinaria de proteínas (95 ± 5 vs 30 ± 4 mg/24 h) respecto al grupo control, los grupos de DM tratados con el extracto etanólico de *C. intibus var*, *Moringa oleifera* y *Olea europea* con ambas dosis (100 y 200 mg/kg) disminuyeron la proteinuria, lo que sugiere un efecto nefroprotector (Figura 5).

Los resultados obtenidos en el uroanálisis, en los diferentes tratamientos, después de dos semanas, mostró para el grupo DM: la presencia de cuerpos cetónicos, pH de 7.3, urobilinógeno de 6.8, bilirrubina de 17 y leucocitos. Con respecto al extracto de etanólico de *C. intibus var* con la dosis de 100 y 200 mg/kg no se observó la presencia de cuerpos cetónicos, pH 7.0, urobilinógeno 3.0, bilirrubina y leucocitos negativo; para el extracto etanólico de *M. oleifera* no se observó la presencia de cuerpos cetónicos, bilirrubina y leucocitos, pH de 7.5, urobilinógeno de 0.2; para el extracto etanólico de *Olea europea* con la dosis de 100 y 200 mg/kg, no mostró la presencia de leucocitos, cuerpos cetónicos, urobilinógeno y bilirrubina, pH 6.5.
La DM es un factor predisponente para adquirir infección en vías urinarias (IVU). Las IVU se relacionan con la descompensación y elevación de la glicemia, pueden evolucionar hacia la cronicidad y, por tanto, promover fallo renal y consecuentemente un deterioro de la calidad de vida de los pacientes que la padecen (Flores et al., 2005).

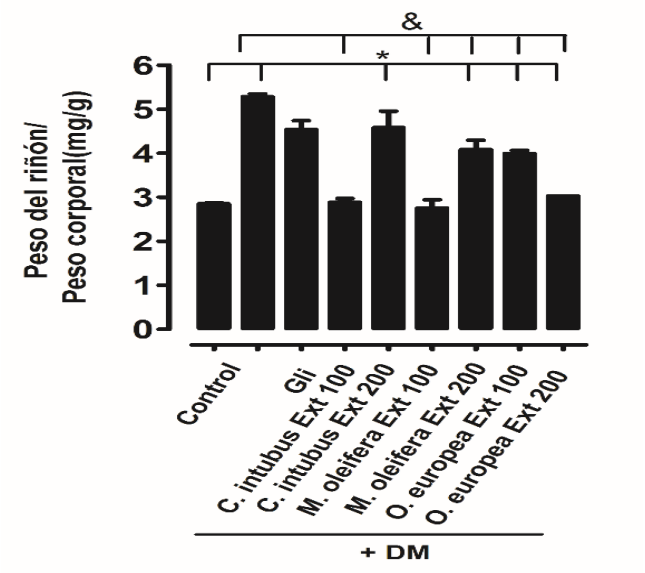


Figura 4, Efecto del extracto etanólico de *C. intibus var*, *Moringa oleifera* y *Olea europea* 100 y 200 mg/kg (DM + Ext), sobre la hipertrofia renal. Los valores expresan la media ± EEM, n=6, * p< 0.05 con respecto al control, & p< 0.05 con respecto al DM.

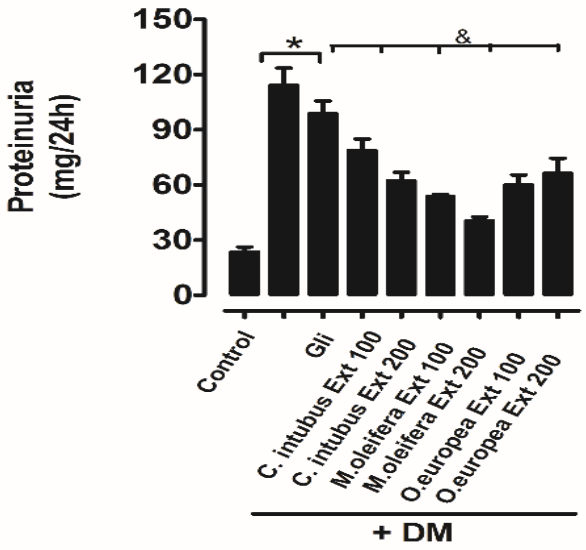


Figura 5, Efecto del extracto etanólico de *C. intibus var*, *Moringa oleifera* y *Olea europea* 100 y 200 mg/kg (DM + Ext), sobre la proteinuria. Los valores expresan la media ± EEM, n=6, * p ≤ 0.05 con respecto al control, & p ≤ 0.05 con respecto al DM.

Existen varios modelos de inducción de la DM en animales, el método más confiable, y por lo tanto comúnmente empleado, es la administración intraperitoneal de STZ. Por lo que en este estudio evaluamos la actividad hipoglucemiante y su asociación con el daño renal de la hortaliza fresca *Chicorium intibus var*, las hojas frescas de *Moringa oleifera* y *Olea europea* utilizando este modelo. Se ha mostrado que la inyección intraperitoneal de estreptozotocina 55 mg/kg a ratas Wistar adultas induce DM dentro de los primeros 2 a 4 días.

La STZ ingresa a las células β a través del transportador GLUT-2, impidiendo el paso de la glucosa al interior de la célula β lo que genera daño celular y un déficit en la expresión de proinsulina generando un estado de hiperglicemia (Choudhari et al., 2016). Los tratamientos con los extractos etanólicos de *C. intubus var*, *M. oleífera* y *olea europea* mostraron efecto hipoglucemiante, debido a la presencia de flavonoides como la rutina. Rauter et al. (2010) mostró que la administración subaguda de rutina mejora la tolerancia a la glucosa en ratas diabéticas. Kamalakkannan et al. (2006) mostraron que la administración subaguda de rutina en ratas diabéticas con STZ, reduce la glucosa plasmática, hemoglobina glucosilada e hidroperoxidasas lipídicas, y aumenta las concentraciones séricas de insulina, péptido C y hemoglobina total.

En *C. intibus* y *Olea europea* se encontró la presencia de mirecitina y quercetina, que muestran un efecto insulinomimético; en el tejido muscular induce la expresión del receptor para insulina y Akt, por lo que aumenta la síntesis de glucógeno hepático y normaliza la hipertrigliceridemia (Peng et al., 2017 ; Hanhineva et al., 2010).

En los animales con DM se observó una disminución del peso corporal, que es debido a la falta de glucosa en las células del músculo esquelético y en los adipocitos, por lo que para cubrir la demanda de energía se induce la gluconeogénesis por hidrólisis de proteínas provenientes del tejido muscular y a través de la degradación de los triglicéridos provenientes del tejido adiposo (Zari y Al-Thebaiti, 2018). Con respecto a los diferentes tratamientos no se observaron diferencias significativas debido a que el comportamiento fue similar al del grupo solo con DM.

La poliuria es causada por el exceso de glucosa filtrada por los riñones que no es reabsorbida por los túbulos renales, por lo tanto, es excretada en la orina. La glucosa no reabsorbida genera retención de agua por ósmosis en el túbulo contorneado proximal y por ello el organismo elimina un volumen mayor de agua y electrolitos. Los resultados obtenidos mostraron que las ratas DM excretaron un volumen mayor de orina en comparación con las normoglucémicas; mientras que la polidipsia es un mecanismo compensatorio que se genera ante el volumen de líquido perdido a consecuencia del aumento en la excreción de agua (Siddiqui et al., 2010), por lo que en presencia de los diferentes tratamientos se observó un descenso importante en la poliuria y polidipsia, lo que sugiere un posible efecto nefroprotector.

Uno de los compuestos encontrados es la quercetina de acuerdo con el estudio realizado por Gómez et al. (2014) mostró que la administración de quercetina durante 4 semanas a ratas DM les redujo la poliuria y polidipsia, mejora el daño renal a través interactuar directamente con O^{2-}, al formar radicales hidroxilos a través de la quelación de iones de hierro, y al reaccionar directamente con los lípidos captadores de radicales peroxilos durante la peroxidación lipídica (Pereira et al., 2013).

Varios estudios han mostrado que en etapas tempranas del desarrollo de la nefropatía diabética se produce un aumento en el peso de los riñones, así como del área de las células del túbulo proximal; dicha alteración estructural se conoce como hipertrofia renal (Meza et al., 2017).

En el presente estudio se determinó la hipertrofia renal a través de la relación peso renal/peso corporal total y se asoció con la presencia de proteínas en la orina, estos son dos indicadores que nos permiten inferir el daño que está sufriendo la barrera de filtración glomerular debido al estado hiperglucémico persistente, ya que esta barrera impide el paso de macromoléculas como las proteínas del plasma, por su tamaño, su forma y su carga eléctrica negativa (Dai et al., 2017). De acuerdo con los resultados obtenidos, las ratas DM presentaron hipertrofia renal y proteinuria con respecto al control, lo que sugiere un daño en la barrera de filtración glomerular.

En presencia de los diferentes tratamientos se observó una reducción significativa de la excreción de proteínas urinarias y esto puede ser debido a la presencia de rutina, que reduce la presencia de inhibidores tisulares de las metaloproteinasas y aumenta la actividad de las metaloproteinasas de la matriz, por lo que mantiene un equilibrio entre la síntesis y la degradación de los componentes de la matriz extracelular, reduciendo de esta forma la proteinuria (Ghorbani, 2017).

La presencia de trazas de leucocitos en el grupo DM, es un signo claro de inflamación renal y de las vías urinarias. Las infecciones de vías urinarias se encuentran relacionadas con problemas obstructivos y alteraciones en la función del tracto urinario (Morrison, 1998).

Los pacientes DM tienen dos veces más riesgo de adquirir infecciones complicadas del tracto urinario en comparación con los que no la padecen; la pielonefritis aguda es 5 veces más frecuente en DM; en 60% de los pacientes hospitalizados con bacteremia y diabetes la fuente de infección son las vías urinarias (Flores et al., 2005).

Conclusiones

En los grupos de animales diabéticos a los cuales se les administraron los diferentes tratamientos encontramos una disminución de la hiperglucemia de manera significativa con respecto al grupo control diabético. Observamos que a las 2 semanas de tratamiento, el grupo al cual se le administró el extracto etanólico de *C. intibus var* y *Olea europea* fueron los que mostraron el mayor porcentaje de reducción de la hiperglucemia (50%). En la caracterización fitoquímica se observó la presencia de los flavonoides: mirecitina, quercetina, galangina, floretina y rutina. Para terpenoides se encontró la presencia de α-amirina, ácido oleanólico, carnosol y ácido ursólico. En el grupo de DM presentó leucocitos en orina y proteinuria, lo que sugiere la presencia de una posible infección, así como probable daño en la función glomerular a través de la relación existente entre el peso del riñón/peso corporal total como indicador de hipertrofia renal y su asociación con la proteinuria. Los extractos etanólicos de *C. intibus var*, *Moringa oleífera* y *Olea europea* mostraron efecto hipoglucemiante y nefroprotector.

Referencias

Choudhari VP, Gore KP, Pawar AT. (2017). Antidiabetic, antihyperlipidemic activities and herb-drug interaction of a polyherbal formulation in streptozotocin induced diabetic rats. J *Ayurveda Integr Med*, 8(4):218-225.

Dai H, Liu Q, Liu B. (2017). Research Progress on Mechanism of Podocyte Depletion in Diabetic Nephropathy. *J Diabetes Res*, 2615286.

Figueroa-Valverde L, Díaz-Cedillo F, Camacho-Luis A, López-Ramos M. (2009). Efeitos induzidos por Ruta graveolens L., Rutaceae, Cnidoscolus chayamansa McVaugh, Euphorbiaceae, e Citrus aurantium L., Rutaceae, nos níveis de glucose, colesterol e triacilglicerídeos num modelo do rato diabético. *Braz J Pharmacogn*. 19(4):898-907.

Flores E., I. Parra, A. Jiménez G. Fernández. (2005). Pruebas presuntivas del análisis de orina en el diagnóstico de infección en vías urinarias entre diabéticos tipo 2. *Salud Pública Méx*. 47, 376-380.

Gomes IB, Porto ML, Santos MC, Campagnaro BP, Pereira TM, Meyrelles SS, Vasquez EC. (2014). Renoprotective, anti-oxidative and anti-apoptotic effects of oral low-dose quercetin in the C57BL/6J model of diabetic nephropathy. *Lipids Health Dis*, 6;13:184.

Ghorbani A. (2017). Mechanisms of antidiabetic effects of flavonoid rutin. *Biomed Pharmacother*, 96:305-312.

Hanhineva K., Törrönen R., Bondia-Pons I. (2010). Impact of dietary polyphenols on carbohydrate metabolism. *Intl* Journal of Molecular Sciences, 11(4):1365–1402.

Kamalakkannan N, Prince PS. (2006). Antihyperglycaemic and antioxidant effect of rutin, a polyphenolic flavonoid, in streptozotocin-induced diabetic wistar rats. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*. 98(1): 97-103.

Loarca-Piña G, Mendoza S, Ramos-Gómez M, Reynoso R. (2010). Antioxidant, antimutagenic, and antidiabetic activities of edible leaves from *Cnidoscolus chayamansa* Mc. Vaugh. *J Food Sci*, 75(2):68-72.

Meza R, Barrientos-Gutiérrez T, Rojas-Martinez R, Reynoso-Noverón N, Palacio-Mejia LS, Lazcano-Ponce E, Hernández-Ávila M. (2015). Burden of type 2 diabetes in Mexico: Past, current and future prevalence and incidence rates. *Prev Med,* 81: 445–450.

Meza Letelier CE, San Martín Ojeda CA, Ruiz Provoste JJ, Frugone Zaror CJ. (2017).Pathophysiology of diabetic nephropathy: a literature review. *Medwave*, 12;17(1): e6839.

Morrison K. (1998). Laboratorio Clínico y Pruebas de Diagnóstico, 1ª. Edición, 97-106. El Manual Moderno, México.

Olmedo V.H., Olmedo-Canchola Enters-Altés, J., Del Ángel-Cruz, R. E. y Rosas-Heredia, M. L. (2013). Ensayo clínico para evaluar la efectividad de una combinación fija de glimepirida y metformina en el tratamiento de pacientes con diabetes mellitus tipo 2. *Medicina Interna de México*, 159-163.

Pavlovic M. Carvajal C. J. (2013). Hipoglicemiantes orales para el tratamiento de la diabetes mellitus gestacional. *Rev. Chilena de Obstetricia y Ginecología*, 78(3):167-178.

Peng J., Li Q., Li K. (2017). Quercetin improves glucose and lipid metabolism of diabetic rats: involvement of Akt signaling and SIRT1. J of Diabetes Research, 2017:10.

Pereira Braga C, Momentti AC, Barbosa Peixoto F, de Fátima Ferreira Baptista R, dos Santos FA, Fava FH, Fernandes AA (2013). Influence of treatment with quercetin on lipid parameters and oxidative stress of

pregnant diabetic rats. Can *J Physiol Pharmacol*, 91(2):171–177.

Rasouli H, Yarani R, Pociot F, Popović-Djordjević J. (2020). Anti-diabetic potential of plant alkaloids: Revisiting current findings and future perspectives. *Pharmacol Res*, 24; 155:104723.

Rauter AP, Martins A, Borges C, Mota-Filipe H, Pinto R, Sepodes B, Justino J. (2010). Antihyperglycaemic and protective effects of flavonoids on streptozotocin-induced diabetic rats. *Phytother Res*, 24 Suppl 2:S133-8.

Roden M. (2016). Diabetes mellitus: definition, classification and diagnosis. *Wien Klin Wochenschr*, 128 Suppl 2:S37-40.

Rodríguez-Fragoso L, Reyes-Esparza L, Burchiel S, Herrera-Ruíz-D, Torres E. (2008). Risks and benefits of commonly used herbal medicines in México. *Toxicol Appl Pharmacol*, 227: 125 – 135

Romero Díaz JA, Nuva-Paz L, López M, Ferrada C, Carballo C. (2014). Validación de una técnica por Cromatografía Líquida de Alta Resolución para la determinación del contenido de Mangiferina en hojas de *Mangifera indica* L. *Rev Cubana Plant Med* ,19,3

Siddiqui S, Khan MR, Siddiqui WA. (2010). Comparative hypoglycemic and nephroprotective effects of tocotrienol rich fraction (TRF) from palm oil and rice bran oil against hyperglycemia induced nephropathy in type 1 diabetic rats. *Chem-Biol Int,* 188:651–8.

Valenzuela Soto R, Morales Rubio ME, Verde Star MJ, Oranda A y Cárdenas, Preciado-Rangel P, González JA y Juan Ramón E. (2015). *Cnidoscolus chayamansa* hidropónica orgánica y su capacidad hipoglucemiante, calidad nutraceutica y toxicidad. Rev. Mex. Cienc. Agríc., 6,4.

Zari TA, Al-Thebaiti MA. (2018). Effects of *Caralluma russeliana* stem extract on some physiological parameters in streptozotocin-induced diabetic male rats. *Diabetes. Metab Syndr Obes*, 12,11:619-631.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Acevedo Sánchez Fernando Daniel · 429
Aguilar Ayala Ismael · 449, 647
Aguirre Colin Juan Antonio · 714
Aguirre Jones Martha Patricia · 65, 74
Aguirre Labastida Ali Anaid · 449
Alamilla Abreu Ingrid Anel · 605
Alaníz Chávez Rosa Angélica · 136
Alcántara Manjarrez Luis Enrique · 12
Alonso Blas Rodrigo · 468
Alonso Ojeda Saúl · 468
Altamirano Guerrero Gerardo · 408, 429
Altamirano Torres Alejandro · 422
Alvarado Pérez Luis Fernando · 654
Álvarez Leandro Ezequiel · 141
Ángeles Beltrán Deyanira · 164, 239, 298
Ángeles Mondragón Roberto · 178
Araceli Lara Valdivia · 130
Arce Estrada Elsa Miriam · 350, 355, 363, 417
Arenas González Luis Enrique · 232
Arenas-Ocampo Martha L · 621
Arias Martínez Carlos Andrés · 605
Arredondo Martínez Gabriela Verenice · 323
Arriaga-Frías Alberto · 667, 674
Ávila Jiménez Miguel · 599, 642
Ávila Lázaro Israel · 196, 204
Avila Ortíz Anallely · 147
Ávila-Reyes Sandra V · 621
Azses Buseli Joseph · 578

B

Báez García Diana Laura · 463
Ballinas Indili Ricardo · 338
Barba Pingarrón Arturo · 408
Barceló Quintal Icela Dagmar · 111, 119, 196, 212
Bárcenas Escobar Martín · 3, 26
Barrera González Adail · 343
Barrera Pérez Fabiola Montserrat · 502
Barrios González Alejandro · 535
Barrios Hernández Oscar · 323
Barrón Meza Miguel Angel · 514
Bautista García José Alfredo · 171, 627
Beltrán Piña Blanca Gladiana · 86
Beltrán Rocha Julio César · 111
Bernad Bernad María Josefa · 695, 705
Briseño Escalante Juana de Lourdes · 190
Buitrago-Arias Carolina · 621

C

Camacho-Díaz Brenda H · 621
Campoy Otero Emelia · 647, 654
Cánepa Clarisa Mercedes · 141
Carrasco Serrano Miguel · 258
Carrasco Serrano Miguel Ángel · 279
Carreto Cortés José Martín Enrique · 343
Castañeda Briones María Teresa · 599, 613, 632, 642
Chargoy Amador Juan Pablo · 185
Chávez Alcalá José Federico · 429
Chávez García María de Lourdes · 332, 338, 343
Chávez Martínez Margarita · 437, 599
Chávez Sánchez Sandra · 130, 136
Chávez Sandoval Blanca Estela · 245, 401
Chávez-Carvayar José Álvaro · 311, 318
Chino Cruz María Raquel · 94, 388
Chirino Galindo Gladys · 592, 605, 686, 721
Colín Luna José Antonio · 514
Colinas-León María Teresa · 667, 674
Contreras Larios José Luis · 178
Corona Avendaño Silvia · 375, 381
Corona Sánchez Ricardo · 269, 292, 540, 547
Crojethovich Alejandro Diego · 141
Cruz Colín María del Rocío · 437, 599, 613, 642
Cruz Monsalvo Reyes Alejandro · 449
Cruz Sánchez Misael · 147
Cuellar Herrera Lorena Guadalupe · 355

D

De Ita De la Torre Antonio · 401
De la Cruz-Guzmán Gumercindo Honorato · 667, 674
De la Huerta-Hernández Gloria Elena · 311, 318
Deaquino Rogelio · 408
Domínguez Cruz Felipe Guadalupe · 86
Dorantes-Murillo Cristian Emmanuel · 661

E

Elías Fernández Guillermo · 605, 721
Espejel Gaspar Xochitlanezi · 592
Espinosa Valdemar Rosa María · 185
Espinoza Tapia Julio César · 100
Espinoza-Castañeda Marisol · 232, 599, 613, 642
Estrada Bárcenas Daniel · 647, 654
Estrada Flores Miriam · 395, 535
Estrada Mora Juan Carlos · 647, 654
Eustaquio-Rincón Rafael · 556
Ezeta Mejía Araceli · 350, 355, 370

F

Felipe Mendoza Carlos · 190
Flores Ávila Carolina · 31
Flores Bustamante Jesús Antonio · 468
Flores Castro del Ángel César Alexis · 363
Flores Melo Luis Manuel · 417
Flores Moreno Jorge Luis · 245
Flores Osorio Claudia · 250
Flores Valverde Erasmo · 105, 157, 164

G

Gabaldón Yáñez Aylín Yarely · 86
García Albortante Julisa · 111, 119, 212
García Delgadillo Ismael · 613
García Hernández Katia Mariela · 571
García Martínez Cirilo · 258, 292
García Martínez Katia · 492
García Martínez Magdalena · 111
García Mejía Tania Ariadna · 343
García Nicolás Patricia · 258
García Pineda Marcial · 728, 738
García Robledo Jaime Francisco · 408
Garfias García Elizabeth · 514
Gatica Lara Karina · 728
Gavilán García Irma Cruz · 12, 38
Girón García Patricia · 147
Gómez Pachón Edwin · 497
Gómora Herrera Diana Rosa · 492
González Chaparro Eduardo Tonatiuh · 714
González García María Del Rosario · 507
González Garrido Luis Diego · 540, 547
González Hernández Karla Yidem · 714
González Huerta Rosa de Guadalupe · 417
González Reyes Leonardo[2] · 100
González Rivera Luz Arelly · 94, 388
González Sebastián Lucero · 239, 258, 279, 540
González-Calderón Brenda · 667, 674
Goñi Cedeño Hermilo · 437
Gris Fox Astrid Estefani · 274
Gutiérrez Carrillo Atilano · 263, 269, 540, 547
Gutiérrez-Arzaluz Mirella · 306
Guzmán Guerrero Alexis · 171, 627
Guzmán Hernández Elizabeth Alejandrina · 728, 738

H

Haro Pérez Catalina · 232, 613
Hernández Cortéz José Gonzálo · 250
Hernández Fernández Javier · 232
Hernández Galván Miguel Angel · 480
Hernández Guerrero Maribel · 100
Hernández Jerónimo Guadalupe · 204
Hernández López Guadalupe de Los Ángeles · 592
Hernández Martínez Leonardo · 437
Hernández Moreno Mayra Mónica · 647
Hernández Pérez Isaías · 318, 522
Hernández-Galván Miguel Angel · 556
Holguín Quiñones Saúl · 45, 51, 502, 522
Huidobro Salas María Elena · 654

I

Ibarra Rodríguez Cristian Bernardo · 686
Iuga Cristina · 94, 227, 388
Izquierdo Colín Mishel Jacob · 370

J

Jiménez Aguilar Arturo Abner · 3
Jiménez-Aparicio Antonio R · 621
Jorge Flores Moreno · 571

K

Kaziev Zaxárovich Garry · 502, 522
Khrustalev Victor N · 522

L

Laines Canepa José Ramón · 196, 204
Lara Corona Víctor Hugo · 239, 298, 540, 547
LeBorgne Sylvie · 100
Leyva Cruz Edgar Oswaldo · 164
Lima Muñoz Enrique · 190
Lizardi Ramos Arturo · 130, 136
Loera Serna Sandra · 455, 463
Lomas Lara Paola Rocío · 239
Lomas Romero Leticia · 239, 286, 540, 547
Londoño-Moreno Alejandro · 621
López Callejas Raymundo · 130, 136
López Hernández Gabriela · 157
López Martínez Marco Antonio · 212, 250
López Medina Ricardo · 164, 227, 279, 298
López Pérez Lidia · 250
López Sánchez Felipe · 190
López Santiago Norma Ruth · 12, 19
López Vargas Patricia Catalina · 632
López Velazco Graciela Edit · 408

M

Machorro Contreras Jesús Manuel · 363
Magaña Magaña Luis Alexis · 204
Mandujano-Piña Manuel · 661, 667, 674
Manríquez Ramírez María Elena · 350, 363, 535
Manzo Robledo Arturo · 355
Maritza Aurelia Omaña Molina · 728
Márquez Montes María Guadalupe · 86
Márquez Rueda María del Consuelo · 507
Martínez Cabrera Jhovany · 455
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 388
Martínez García Martha · 56, 449
Martínez Jiménez Anatolio · 245, 401
Martínez Solís Brenda · 585

Matías Gutiérrez Jessica Alejandra · 547
Maubert Franco Ana Marisela · 227
May Lozano Marcos · 227, 388, 565
Maya Barrientos María Fernanda · 721
Medina López Miriam del Carmen · 26
Medina Velázquez Dulce Yolotzin · 323, 507, 514
Meléndez Badillo Ángel Misael · 468
Meléndez Estrada Jorge · 632
Mendoza Merlos Carlos · 263
Mendoza Santamaría Luis Octavio · 599
Mercado Lemus Víctor Hugo · 429
Miranda Calderón Jorge Esteban · 695, 705
Molina González María Graciela · 56, 449
Monroy Barreto Minerva · 31, 695, 705
Monsalvo Reyes Alejandro Cruz · 56
Montes Malagón Luz Amanda · 497
Montoya Moreno Arnulfo · 528
Montoya Sánchez Karen Guadalupe · 298
Mora Monzalvo Vanessa · 147
Morales Sánchez Leticia Andrea · 45, 51, 502, 522
Morales Sánchez Virginia · 45, 51
Mugica-Álvarez Violeta · 306

N

Naranjo Castañeda Felix Antonio · 245, 401
Navarrete López Alejandra Montserrat · 178, 263, 578
Negrón Silva Guillermo Enrique · 164, 263, 279, 286
Neri De la luz Itzel · 105
Novelo-Peralta Omar · 318
Núñez Rodríguez Edgar · 204

O

Olivares Hernández Roberto · 100
Olvera Neria Óscar · 528
Omaña Molina Maritza Aurelia · 738
Ortega Sánchez Aldo Jair · 556
Ortiz García Edgar · 38
Ortiz Romero Vargas María Elba · 178, 578
Ortíz-Sánchez Roberto · 56
Osornio Berthet Luis Jesús · 111
Osornio Paz Karina · 642

P

Pacheco Gómez José Omar · 292
Padilla Ramírez Amando José · 468, 475
Palacios Grijalva Laura Nadxieli · 245, 401
Palomar Morales Martín · 592, 686
Palomar Pardavé Manuel Eduardo · 375
Panamá Armendáriz Mauricio Iván · 468, 475
Pazos Zarama Mery Carolina · 338
Pérez Alva Adán Oswaldo · 157
Pérez Carrasco Christian · 514
Pérez Fierro Luis Manuel · 422
Pérez Hernández Jesús Nahúm · 417
Pérez León Antonia del Carmen · 26
Pérez Ramírez Mayra Cristell · 196
Pérez Sánchez Grethell Georgina · 507
Pineda Triana Yaneth · 497
Poggi Varaldo Héctor Mario · 185
Ponce Noyola María Teresa · 185

Q

Quijano Pérez Juana Esther · 738

R

Ramírez Cossio Lorena · 502
Ramírez Domínguez Elsie · 274, 279, 286, 292
Ramírez Gutiérrez Araceli · 355
Ramírez Quirós Yara · 178, 578
Ramos Calzada Alondra · 475
Rangel-Contreras Verónica · 306
Refugio García María Elizabeth · 381
Requena Islas Erin · 56
Reséndiz Hernández Julio · 475
Reyes Miranda Joan · 514
Reyes Rivera Jorge Antonio · 437
Reza Delgado Michelle · 86
Reza San Germán Carmen Magdalena · 395, 535
Rivera Agustín Edmundo · 686
Rodríguez González Abigail · 332
Rodríguez López Ángel · 19
Rodríguez Salazar María Teresa de Jesús · 31
Rodríguez Velázquez Aranza · 721
Rojas González Lucia · 695, 705
Rojas Valencia María Neftalí · 171, 627
Romero Hernández Adrián · 350, 363, 370
Roque de la O Noemi · 375, 381
Rosales Escalante Erik Ulises · 311, 318
Ruiz González Ana Gabriela · 269
Ruiz Guerrero María del Rosario · 507
Ruíz Tamayo Agustín Gerardo · 429

S

Salas Reyes Antonio Enrique · 408, 429
Salazar Cano Juan Ramón · 492, 571
Salazar Peláez Mónica Liliana · 178, 578
Salazar Rojas Víctor Manuel · 56
Salcedo Luna María Cecilia · 147, 437
Sánchez Cepeda Ángela Patricia · 338, 497
Sánchez Eleuterio Alma · 258, 269, 279, 286
Sánchez Fuentes Cinthia Erika · 492, 571
Sánchez Ordaz Miriam · 286
Sánchez Yáñez Hugo Daniel · 686
Sandoval Pérez Francisco · 422
Santana Cruz Alejandra · 455, 463, 492, 571
Santana Vázquez Armando · 647, 654
Santiago Villarreal Oscar · 695, 705
Segura Cobos David · 728, 738
Serrano Rivera Silvia Aymee · 507
Silva Cote Ingrid Zulay · 338
Sojo Benítez Amalia · 185
Solís Correa Hugo Eduardo · 111, 119, 212

Soriano Moranchell Froylan Alonso · 417
Sosa Olivier José Aurelio · 204
Sotelo Navarro Perla Xochitl · 185
Soto Téllez María de la Luz · 437
Stepnova Anna Fedorovna · 502, 522

T

Tejeda-Cruz Adriana · 311
Tello Solís Salvador Ramón · 585
Terres Peña Hilario · 130, 136
Tirado López Cindy Xanath · 355, 370
Tolentino Vázquez Sandy · 212
Torres Santillán Esther · 535
Torres-Rodríguez Miguel · 306
Trujillo-Hernández Antonia · 661, 667, 674

V

Vaca Mier Mabel · 130, 136, 171, 627
Valladares Rodríguez María Rita · 105, 157, 164
Valverde Labastida Mayté Saraí · 714
Vázquez Cruz Beatriz · 728
Vázquez Huerta Gerardo · 375, 381
Vega Paz Araceli · 119
Velasco Rosas Lidia Selene · 395, 535
Velásquez Márquez Alfredo · 3, 26
Velázquez Aldrich Maureen Mitzhue · 721
Vera Graziano Ricardo · 338
Vergara Arenas Blanca Ivonne · 239
Vigueras Ramírez Juan Gabriel · 100

Z

Zacaria Vital Aliana · 605
Zamora Martínez Olivia · 31