ISSN: en trámite

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 8, número 8, enero-diciembre 2022

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

Publicación Anual

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

CBI DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UAM - AZCAPOTZALCO

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA Año 8, Número 8, enero-diciembre de 2022, es una publicación anual de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, de la Universidad Autónoma Metropolitana, a través de la Unidad Azcapotzalco. Prolongación Canal de Miramontes 3855, Col. Ex Hacienda San Juan de Dios, Alcaldía Tlalpan, C.P. 14387, Ciudad de México y Av. San Pablo No. 420, Edificio HP, 1er. Piso, Col. Nueva El Rosario, C.P. 02128, Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México, Tel: (52) 55-5318-9000 ext. 9029. Página electrónica: https://revistatediq.azc.uam.mx Dirección electrónica: ccmr@azc.uam.mx, Editor Responsable: M. en C. I. María del Rocío Cruz Colín. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2022- 090716580800-102, ISSN En trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: M. en C. I. María del Rocío Cruz Colín, Presidenta del Comité Editorial, Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Azcapotzalco. Fecha de la última modificación: 31 de diciembre de 2022. Tamaño del archivo 29.96 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.

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia
RECTOR GENERAL

Dra. Norma Rondero López
SECRETARIA GENERAL

...

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Dr. Oscar Lozano Carrillo
RECTOR DE UNIDAD

Dra. Yadira Zavala Osorio
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. Ernesto Rodrigo Vázquez Cerón
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA

Dr. Arturo Lizardi Ramos
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Manuel Eurípides Ruiz Sandoval Hernández
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. José Alejandro Reyes Ortiz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE SISTEMAS

...

DIRECTORIO EDITORIAL

M. en C.I. María del Rocío Cruz Colín
PRESIDENTE DEL COMITÉ EDITORIAL

M. en C. Hermilo Goñi Cedeño
SECRETARIO

M. en C. Margarita Chávez Martínez
COORDINADORA EDITORIAL

M. en C.I. María del Rocío Cruz Colín
M. en C. Hermilo Goñi Cedeño
M. en C. Margarita Chávez Martínez
M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
M. en C. Erasmo Flores Valverde
M. en C. Felix Antonio Naranjo Castañeda
M. en C. Gumercinda Corona Álvarez
Dr. Manuel Soriano García
Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Dra. Johanna Patricia Camacho González
COMITÉ EDITORIAL

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
Lic. Nicolas Pérez Diego
ASESORES TÉCNICOS

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

No.	Nombre	Institución	País
1	Alfaro Fuentes Ricardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2	Aguirre Suárez José Florencio	Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.S. de C.V.	México
3	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
4	Álvarez Romero Giann Arturo	Universidad Autónoma del estado de Hidalgo	México
5	Arce Estrada Elsa Miriam	Instituto Politécnico Nacional	México
6	Ávila Córdoba Liliana Ivette	Universidad Autónoma del Estado de México	México
7	Avilés Flores Martha	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua	México
8	Ayala Márquez Rubén Darío	GBC Scientific Equipment de México, S.A. de C.V.	México
9	Belandria Vivas Lusbely María	Universidad de Los Andes	Venezuela
10	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, Chihuahua	México
11	Beramendi Orosco Laura E.	Universidad Nacional Autónoma de México	México
12	Bernabé Pineda Margarita	Universidad de la Cañada, Oaxaca	México
13	Camacho Díaz Brenda Hildeliza	Instituto Politécnico Nacional	México
14	Camacho González Johanna Patricia	Universidad de Chile	Chile
15	Campos Vidal Yrving	Instituto Politécnico Nacional	México
16	Cardeña Pérez Gilberto G.	Universidad Hispano	México
17	Castilla Hernández Patricia	Universidad Autónoma Metropolitana	México
18	Castro Arellano José Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
19	Colmenares Landín Fernando	Universidad Autónoma Nacional de México	México
20	Contreras Bello Olga	GBC Scientific Equipment de México, S.A. de C.V.	México
21	Corona Becerril David	Universidad Autónoma del Estado de México	México
22	Cosío Castañeda Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
23	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
24	Cruz Olivares Julián	Universidad Autónoma del Estado de México	México
25	Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio	Universidad de los Andes	Venezuela

26	Del Campo López Eduardo Martín	Universidad Autónoma del Estado de México	México
27	Ezeta Mejía Araceli	Instituto Politécnico Nacional	México
28	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
29	Flores Rodríguez Gregoria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
30	Fresán Orozco María Cristina	Universidad Autónoma Metropolitana	México
31	Galicia Luna Luis Alejandro	Instituto Politécnico Nacional	México
32	Galindo Pérez Moisés Job	Universidad Nacional Autónoma de México	México
33	García de Alba Magos Mayela Alhelí	Instituto Politécnico Nacional	México
34	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Nacional Autónoma de México	México
35	García Orozco Iván	Universidad Autónoma del Estado de México	México
36	García Ramos Juan Carlos	Universidad Autónoma de Baja California	México
37	Gerlach Barrera Luis Ernesto	Universidad de Sonora	México
38	Gómez Cruz Adalberto	Universidad Autónoma de Chapingo	México
39	Gómez Espinosa Rosa María	Universidad Autónoma del Estado de México	México
40	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
41	González Chávez José Luz	Universidad Nacional Autónoma de México	México
42	Guerrero López Leonardo	Fiscalía General de la República	México
43	Guillén Guillén Marilia	Universidad de Los Andes	Venezuela
44	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
45	Hernández Murguia Víctor Manuel	Instalaciones y Productos Químicos S.A. de C.V.	México
46	Leal Lozano Libertad	Universidad Autónoma de Nuevo León	México
47	Leal Silva Rosalba	Universidad Nacional Autónoma de México	México
48	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
49	Leyte Lugo Martha Adriana	Universidad Autónoma Metropolitana	México
50	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
51	López Gaona Jesús Alejandro	Universidad Autónoma Metropolitana	México
52	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
53	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
54	Martínez Silva Ana Valeria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
55	Mendoza Pérez Jorge Alberto	Instituto Politécnico Nacional	México
56	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
57	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México

58	Oviedo Pereira Dumas	Instituto Politécnico Nacional	México
59	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
60	Pavón Romero Sergio Humberto	Universidad Autónoma del Estado de México	México
61	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
62	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México
63	Radilla Chávez Juan	Universidad Politécnica del Valle de México	México
64	Ramírez Serrano Armando	Universidad Autónoma del Estado de México	México
65	Raviolo Andrés	Universidad Nacional de Río Negro, Bariloche	Argentina
66	Reyes Trejo Lino Joel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
67	Reza San German Carmen Magdalena	Instituto Politécnico Nacional	México
68	Robinson Fuentes Virginia Ángeles	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo	México
69	Robles Madrigal Patricia	Instituto Politécnico Nacional	México
70	Rodríguez García Tomás	Instituto Politécnico Nacional	México
71	Romero Hernández Adrián	Instituto Politécnico Nacional	México
72	Ruiz Ruiz Víctor Fabián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
73	Salas Reyes Antonio Enrique	Universidad Nacional Autónoma de México	México
74	Sandoval Flores Lidia	Universidad Autónoma del Estado de México	México
75	Seijas Ruiz Luis Eduardo	Universidad de Los Andes, Mérida	Venezuela
76	Soledad Farré Andrea	Universidad Nacional de Río Negro	Argentina
77	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
78	Suárez García María Andrea	Universidad Nacional Autónoma de México	México
79	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
80	Torres Hernández Ana Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
81	Vázquez Martínez José Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
82	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional	México
83	Voutssas Lara Juan	Universidad Nacional Autónoma de México	México
84	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
85	Zumalacárregui de Cárdenas Lourdes Margarita	Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echevarría	Cuba

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Ciencias Afines
Otras ciencias

Sección 2. Educación Química
Desarrollo y modelos curriculares
Estrategias de enseñanza-aprendizaje
Procesos de evaluación educativa

Sección 3. Química Ambiental
Higiene y seguridad
Química analítica
Química del agua
Química del aire
Química verde
Residuos sólidos urbanos

Sección 4. Química de Materiales
Catálisis
Cerámicos
Electroquímica
Ingeniería química
Metalurgia
Mineralogía
Nanoquímica
Polímeros
Química inorgánica
Química orgánica
Química del petróleo
Química de superficies
Química teórica

Sección 5. Química de la Vida
Bioquímica
Biotecnología
Microbiología
Química de medicamentos y salud
Química de productos naturales

CONTENIDO

CIENCIAS AFINES ___ ***12***

Otras Ciencias ___ ***12***

Efecto de la concentración de NaOH en la fotoluminiscencia del ZnO dopado con Ca por síntesis hidrotermal ___ 13

EDUCACIÓN QUÍMICA ___ ***22***

Desarrollo y Modelos Curriculares ___ ***23***

Elementos disciplinares y educativos a considerar en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la nanoquímica en el bachillerato ___ 24

Implementación de las prácticas de Química Inorgánica en la nueva Licenciatura en Ingeniería Ambiental de la FI UNAM ___ 34

Estrategías de Enseñanza Aprendizaje ___ ***40***

Secuencia didáctica aplicada al proyecto terminal de la unidad de aprendizaje: Tratamiento del agua ___ 41

Propuesta de estrategias didácticas gamificadas para aprendizaje de validación de métodos analíticos ___ 51

¿Los culpables son los electrones?: Una propuesta experimental a microescala de las reacciones redox ___ 58

Evaluación del programa de concientización y sensibilización para el manejo de residuos generados en la Facultad de Psicología de la UNAM ___ 63

Creación de una aula virtual en el marco de la pandemia del COVID-19 ___ 70

Implementación de actividades *ad hoc* como estrategia didáctica para el aprendizaje de la Química Analítica ___ 75

Uso de un simulador de pruebas mecánicas como herramienta didáctica en la carrera de ingeniería química metalúrgica ___ 82

Automatización de los procedimientos para la obtención de constantes experimentales mediante el uso del software Python ___ 92

Evaluación de una cinética para una reacción redox usando una pila de Daniels ___ 96

Laboratorios virtuales: herramientas complementarias en el laboratorio de química inorgánica ___ 100

Análisis del proyecto emergente de enseñanza remota de los laboratorios integradores de ingeniería biológica ___ 107

Análisis comparativo de acciones de nivelación académica de conocimientos previos de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN, en México ___ 116

Procesos de Evaluación Educativa ___ ***124***

Análisis de la practicidad de los formatos de entrega del portafolio de evidencias de una materia humanística en la carrera de ingeniería química. Caso ESIQIE – IPN ___ 125

La revisión sistemática y el metaanálisis: pilares del desarrollo, progreso y actualización científica ___ 135

QUÍMICA AMBIENTAL ___ ***143***

Higiene y Seguridad ___ ***144***

Determinación de consecuencias ocasionadas por la explosión de nitrato de amonio en Celemania, Coahuila ___ 145

Determinación del área de afectación generada por la explosión de una pipa cargada con gas LP en San Pedro Xalostoc, Edo. de México, México ___ 157

Química Analiítica ___ ***166***

Desarrollo de un método analítico por cromatografía de líquidos de alta resolución (hplc), para la determinación y cuantificación de vitamina C, ácido cítrico y ácido láctico en jarabe ___ 167

Selección de un método de calibración en espectroscopía UV para la cuantificación de ivermectina ___ 172

Química del Agua ___ ***180***

Comparación de dos trenes de tratamiento primario de aguas residuales municipales ___ 181

Evaluación del consumo energético de un reactor electroquímico, para la reducción de Cr (VI), con diferente arreglo de electro-deflectores 186

Efecto de la temperatura, tiempo de carbonización, concentración del activador y relación de impregnación en el rendimiento de carbón activado obtenido a partir de residuos de mango (*Mangifera indica*) ___ 194

Utilización de los Índices de Calidad (ICA's) para la evaluación del agua del arroyo Río Puerta Grande en la Cd. de México en el estiaje ___ 200

Contribuciones en el tratamiento de agua residual usando un consorcio sinérgico microalga-bacteria ___ 208

Estimación de la calidad del agua en el río Papagayo mediante Cadenas de Markov ___ 218

Caracterización del agua del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México durante el estiaje ___ 225

Captación, calidad y uso del agua de lluvia ___ 235

Química del Aire ___ ***242***

Determinación de la velocidad de adsorción de atrazina en un muestreador de aerosol atmosférico de tipo pasivo en un túnel de viento ___ 243

Diseño y construcción de un multisensor de bajo costo para la medición de contaminantes criterio del aire y parámetros meteorológicos ___ 247

Radiocarbono en anillos de un árbol y su relación con la variación temporal de CO_2 en la Ciudad de México ___ 252

Estimaciones del CO_2 en el sur de la Ciudad de México: 2019-2020 ___ 258

Química Verde ___ ***264***

Predicción del potencial de líquidos iónicos en la disolución de lignocelulosa y modelación integral del proceso ___ 265

Síntesis de nanopartículas de plata preparadas con extracto de *Pimpinella anisum* 272
Optimización de un método de extracción y análisis de polibromodifenil éteres en muestreadores pasivos por resina de adsorción 277

***Residuos Sólidos Urbanos* 281**
Propuesta de un modelo para predecir el comportamiento de la operación de solubilización de residuos sólidos orgánicos 282

***QUÍMICA DE MATERIALES* 288**

***Catálisis* 289**
Síntesis de fotocatalizadores tipo hidrotalcita y TiO_2 soportados en microparticulas de hidrogel de alginato de calcio 290
Optimización de la síntesis del ánodo Ti/RuO_2-IrO_2 mediante el método Box-Behnken para la producción de cloro activo 296
Transferencia de hidrogeno de cetonas usando como fuentes alternas de hidrógeno: Isopropanol y etanol catalizada por complejos de Rutenio (II) 302
Inmovilización de $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3\ Si(OCH_3)_3$-κP,P'$\}Cl_2]$ sobre magnetita y estudio de su desempeño como catalizador Suzuki-Miyaura homogéneo o heterogenizado 309
Aplicación de catalizadores de CeO_2-V_2O_5 en la desulfuración oxidativa de 4,6-dimeltil benzotiofeno como molécula modelo para remover azufre en gasolinas 315
Desulfuración oxidativa catalítica de 2,4-dimetil dibenzotiofeno utilizando ácido fosfotúngstico soportado sobre óxidos de Al_2O_3, V_2O_5 y ZrO_2 324
Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante Negro 5, con el sistema titania industrial-alcóxido 335
Study of the photocatalytic degradation of the Orange II dye, when titania is doped with Ag and graphene 341
Síntesis sonoquímica de $Ni(OH)_2$-Ag_2O para la fotodecoloración del Rojo-Congo 347
SBA-15 funcionalizado como un material sostenible útil en la retención de CO_2 352
Síntesis y caracterización de películas delgadas de Zn–BDC para aplicaciones en fotodegradación 359
Degradación de azul de metilo empleando el HDL-Mg/Al comercial impregnado con Cobalto 367
Síntesis de PSSA-MCM-41 como catalizador ácido sostenible 375

***Cerámicos* 382**
Vidrios de fosfato de sodio zinc co-dopados con Er^{3+}-Yb^{3+} como amplificadores de señal 383
Síntesis de pigmentos luminiscentes de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X =0.25, 0.5, 0.8), con estructura de perovskita 388
Innovación y aprovechamiento de residuos de procesos de filtración con filtro-ayuda en la industria 395
Síntesis de geopolímeros de escoria granulada de alto horno como aglutinante con agregados ligeros de desechos de celulosa y perlita 405

***Electroquímica* 417**
Líquidos iónicos con imidazolio como inhibidores de corrosión ácida para acero al carbono 418
Propiedades inhibidoras de líquidos iónicos a base de yoduro para acero API 5L X52 en medio ácido 427
Desarrollo de una metodología voltamperométrica para la determinación de Aflatoxina B1 usando un electrodo de carbón vítreo modificado con una película de bismuto y nanopartículas de oro 435
DHPM-OH como inhibidor de la corrosión en un acero API 5L X70 inmerso en un medio de NaCl al 3% saturado con CO_2 441
Evaluación electroquímica de un recubrimiento de hidrotalcita Mg/Al impregnado con minociclina en la aleación AZ31 con aplicaciones biomédicas 447

***Ingeniería Química* 455**
Correlación y predicción de las viscosidades dinámicas como función de la temperatura de diferentes tipos de biodiésel con los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan 456
Variaciones de consumos energéticos en impulsores con paletas surcadas en "V" 466

***Metalurgía* 472**
Estudio del efecto de la agitación con impulsores de alto corte sobre la recuperación de plata en tres sistemas lixiviantes 473
Borurado y post-borurado sobre un acero AISI 12L14 480
Evaluación mecánica de un material compuesto de resina epóxica y partículas de una aleación de Aluminio 2024 486

***Mineralogía* 491**
Estudio y caracterización de roca mineral de Los Azufres 492
Estudio y caracterización de minerales de interés para réplicas prehispánicas 497

***Nanoquímica* 507**
Estudio de sensibilidad y crecimiento de Nanoestructuras bajo los potenciales de Morse y Lennard Jones 508

***Polímeros* 514**
Elaboración de materiales poliméricos a base de polisulfona para la remoción de plomo de medios acuosos 515
Evaluación de esferas composite de acetato de celulosa-hueso de aguacate en la remoción de cobre 522
Evaluación *in silico* de la interacción de tereftalato de polietileno (PET) y polietileno de baja densidad (PEBD) con saborizantes artificiales disueltos en glicerol 527
Desarrollo de concretos poliméricos a base de desperdicio de PRFV 534
Diseño y evaluación de pintura casera "Alvibe" empleando desperdicios de poliestireno y cargas minerales 540

Química Inorgánica ***549***
Polioxometalatos de la serie 12 con cationes orgánicos 550
Síntesis de heteropolicompuestos híbridos con fórmula $[(C_6H_5)_3P]\ H_2[(Al,Cr)Mo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ 556
Síntesis y estudio de un pigmento de coordinación con estructura $[Cu^{1+}{}_2SO_3\cdot Cu^{2+}SO_3\cdot 2H_2O]$ 562
Química Orgánica ***569***
Síntesis de un inhibidor de proteasas no proteico constituido por núcleos de indol-acetileno y su estudio de Docking frente a la proteasa principal (M^{Pro}) del SARS-CoV-2 570
Síntesis y estudio de docking molecular de un complejo de paladio (II) derivado de 2-(2'-piridil)benzimidazol con un fragmento carbohidrato 580
Síntesis de hidrotalcitas de Co, Ni y Cu y su uso en la preparación de 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento carbohidrato 586
Estudio comparativo de la síntesis de un triazol derivado de 3-azida 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa 593
Deshidratación de alcoholes bencílicos promovida por ioduro de ciclohexano 599
Síntesis de etinil estradiol y su aplicación en una reacción de ciclo adición catalizada por Cu(I) 606
Síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D- glucofuranosa-triazol-estrona 611
Síntesis de 3-bencil-1,2:5,6-di-*iso*-propiliden-α-D-alofuranosil-triazol-bencilo, como un potencial inhibidor de la corrosión 616
Síntesis de un análogo del Violaceoid A empleando como paso clave una reacción secuencial de demetilación deshidratación 621
Síntesis de heterociclos tipo 1,2 isopropiliden- α-D- ribofuranosa- triazol-prolina 626
Síntesis de un glicoconjugado tipo 1,2-isopropiliden- α-D-ribofuranosil-triazol-teofilina 632
Preparación de un potencial inhibidor de la corrosión tipo 1,2:5,6-diisopropiliden- α -D-glucofuranosil-triazol-bencilo 638
Química del Petróleo ***643***
Comportamiento de las películas de bitumen mexicano y sus fracciones de asfalteno y maltenos en la interfase agua-aire 644
Química de Superficies ***654***
Capacidad de adsorción de la hidroxiapatita 655
Química Teórica ***661***
Adsorción de especies de arsénico en estructuras de imidazolato zeolíticas modificadas. Un estudio químico cuántico computacional 662
Estudio teórico de la reactividad y degradación del colorante alizarina azul-negro B 670
QUÍMICA DE LA VIDA ***675***
Bioquímica ***676***
Determinación de la constante de unión para la interacción de risperdal® con lisozima 677
Estudio espectroscópico e *in silico* del acoplamiento molecular de clorina e6 con albumina de suero bovino 682
Biotecnología ***691***
Análisis de la expresión del gen de la enzima poligalacturonasa del mamey (*Pouteria sapota*) 692
Tolerancia a la deshidratación de las semillas de *Stenocereus pruinosus (Otto) Buxb.* 698
Comparación de modelos cinéticos no estructurados para fermentación de bioetanol con *Saccharomyces cerevisiae* 706
Pulso de nanopartículas de plata (NPAg) en soluciones preservantes para tallos florales de Rosa cv Avalanche 712
Microbiología ***718***
Potencial probiótico *in vitro* y actividad antimicrobiana de *Lactobacillus* aislados de productos lácteos 719
Química de Medicamentos y Salud ***727***
Infecciones del tracto urinario en México, un problema de salud pública 728
Análisis cromatográfico para presentaciones de analgésicos en combinaciones de dosis fijas con paracetamol 735
Síntesis de nuevos análogos de amantadina, rimantadina y olsetamivir como posibles profármacos con actividad antiviral 741
Comparación biosensors electroquímico de ADN basados en matriz de grafito y SPE 748
Química de Productos Naturales ***754***
Crecimiento de Fusarium sp. en presencia de aceite esencial de *Citrus sinensis (L.)* 755
Modelado de la interacción entre la proteína cinasa B, y el flavonoide 5,7,4'-trihidroxi-3,6,3,5'-tetrametoxiflavona a través de cálculos de acoplamiento molecular y energía de unión 762
ÍNDICE DE AUTORES 771

CIENCIAS AFINES

Otras Ciencias

Efecto de la concentración de NaOH en la fotoluminiscencia del ZnO dopado con Ca por síntesis hidrotermal

Garcés Patiño Luis Antonio[1]*, Medina Velázquez Dulce Yolotzin[1], Oliva Uc Jorge Roberto[2], Rodríguez García Carlos Eduardo[3]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Division de Ciencias Basicas e Ingeniería, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200, Mexico.

[2]Instituto Potosino de Investigacion Científica y Tecnologica A. C., Division de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San Jose 2055, Col. Lomas 4ta Secc., San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216, Mexico.

[3]Universidad Autonoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Físico Matematicas, Edificio A Planta Alta, Unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, C.P. 25020, Mexico.

*Autor para correspondencia: al2202803069@azc.uam.mx

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Fotoluminiscencia,
ZnO:Ca,
NaOH

Keywords:
Photoluminescence,
ZnO:Ca,
NaOH

RESUMEN

El desarrollo de materiales fotoluminiscentes de bajo costo y amigables con el medio ambiente es de interés actual para producir dispositivos emisores de luz blanca más eficientes y económicos. En este sentido, reportamos las propiedades fotoluminiscentes de ZnO dopado con Ca (ZnO:Ca) obtenido por el método hidrotermal a distintas concentraciones molares (1, 5 y 7 M) de la solución de NaOH. Para evaluar el material, se caracterizó su estructura cristalina, morfología, propiedades ópticas y fotoluminiscentes. El ZnO:Ca fue excitado con luz UV (265 y 365 nm) y produjo emisiones azul, verde, amarilla, roja e infrarroja cercana (NIR). Los resultados de cromaticidad mostraron que el color de la emisión se puede sintonizar de azul a verde-amarillento y de blanco a amarillo-anaranjado al variar la molaridad y la longitud de onda de excitación. Esta característica de emisión multicolor del ZnO:Ca puede tener aplicaciones en dispositivos de iluminación de estado sólido para generación de luz blanca y de otros colores.

ABSTRACT

The development of low cost and environmentally friendly photoluminescent materials is of current interest to produce more efficient and economical white light emitting devices. In this sense, we report the photoluminescent properties of Ca-doped ZnO (ZnO:Ca) obtained by the hydrothermal method at different molar concentrations (1, 5 and 7 M) of the NaOH solution. To evaluate the material, its crystalline structure, morphology, optical and photoluminescent properties were characterized. The ZnO:Ca was excited with UV light (265 and 365 nm) and produced blue, green, yellow, red and near-infrared (NIR) emissions. The chromaticity results showed that the emission color can be tuned from blue to yellowish-green and from white to yellow-orange by varying the molarity and excitation wavelength. This multicolor emission characteristic of ZnO:Ca can have applications in solid-state lighting devices for generation of white and other colored light.

Introducción

La iluminación de estado sólido (SSL) es una tecnología con demanda creciente que ofrece una alternativa viable para el reemplazo de lámparas incandescentes y fluorescentes convencionales que son ineficientes y contaminantes (Cho et al., 2017). La producción de luz blanca por esta tecnología es particularmente prometedora dada su larga vida útil, alto brillo, bajo consumo y emisión de luz homogénea (Igoa et al., 2019). Una estrategia actual para la producción de luz blanca basada en SSL consiste en la combinación de un diodo emisor de luz (LED) que emite luz ultravioleta (UV) recubierto de materiales luminiscentes o fósforos que emiten en colores rojo, verde y azul, que de manera combinada generan luz blanca (Shur y Zukauskas, 2005). De aquí la importancia de producir materiales emisores de luz en estos colores que sean eficientes, baratos y ecológicos. A este respecto, el óxido de zinc (ZnO) es considerado uno de los mejores materiales luminiscentes dada su banda prohibida directa ancha (3.37 eV) y su elevada energía de enlace del excitón (60 meV) a temperatura ambiente, además, es de bajo costo, amigable con el medio ambiente y no tóxico (Özgür et al., 2005). Por esta razón, es un material prometedor dentro del desarrollo de dispositivos de SSL.

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO a temperatura ambiente se caracteriza por dos bandas de emisión principales, la emisión en la región UV centrada en alrededor de los 380 nm atribuida a la recombinación de excitones libres y una banda ancha en la región visible, la cual está asociada a la presencia de defectos intrínsecos radiativos (Galdámez-Martinez et al., 2020; Raoufi, 2013). Las emisiones del ZnO en el espectro visible han causado gran interés y, por lo tanto, han sido ampliamente reportadas en la literatura (Rodnyi y Khodyuk, 2011; Özgür et al., 2005). En general, el ZnO presenta seis clases de defectos intrínsecos, estos son: vacancia de zinc (V_{Zn}), vacancia de oxígeno (V_O), zinc intersticial (Zn_i), oxígeno intersticial (O_i), zinc antisitio (Zn_O) y oxígeno antisitio (O_{Zn}). Estos defectos pueden existir en un estado neutro o en diferentes estados cargados y su concentración tiene un impacto directo en las intensidades de las emisiones visibles (Galdámez-Martinez, et al., 2020; Kumar et al., 2014).

Se sabe que la adición de dopantes puede alterar las propiedades fotoluminiscentes del ZnO al favorecer la producción de defectos y modificar la energía de su banda prohibida (Misra et al., 2021; Srivastava et al., 2014). Varios grupos han reportado el dopaje con calcio (Ca) para mejorar la fotoluminiscencia del ZnO especialmente en la región azul (Misra et al., 2021; Misra et al., 2009; Pradana et al., 2018; Srivastava et al., 2014; Udayabhaskar et al., 2013). La emisión azul del ZnO es importante para el desarrollo de LED de luz azul y blanca de alta eficiencia y bajo costo (Gaffuri et al., 2021; Noor et al., 2015; Tsao et al., 2014).

Las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO dependen en cierta medida de su estructura y la concentración de defectos, lo que hace que el método de síntesis sea un factor importante en su investigación (Das et al., 2015). Existen varios métodos para obtener ZnO con propiedades fotoluminiscentes sobresalientes; sin embargo, el método hidrotermal es el más simple, económico, ecológico y con baja temperatura de operación para obtener polvos de ZnO altamente cristalinos (Mohan et al., 2020; Xu et al., 2004). El uso de surfactantes en la síntesis hidrotermal del ZnO tiene una importante repercusión sobre su estructura, morfología y propiedades fotoluminiscentes (Li et al., 2020; Srivastava et al., 2012). En particular, el empleo de trietanolamina como surfactante durante la síntesis de nanopartículas de ZnO es útil para mejorar la emisión de azul, ya que este compuesto incrementa la producción de defectos intersticiales de zinc, que son responsables de la emisión de azul (Haque y Mahalakshmi, 2013; Oliva et al., 2015).

Diversos estudios indican que las concentraciones de precursores y surfactantes, la temperatura y tiempo de reacción, la concentración de la solución de NaOH y los valores de pH representan factores importantes que individual o conjuntamente afectan la estructura, la forma y las propiedades ópticas del ZnO (Chand et al., 2015; Koutu et al., 2016). Varios investigadores han sugerido que la concentración de NaOH desempeña un papel trascendente en la determinación de la morfología, el tamaño y la banda prohibida óptica de las nanoestructuras obtenidas (Anandhavelu y Thambidurai, 2011; Sonia et al., 2014).

Considerando todos los aspectos anteriores, en este trabajo sintetizamos ZnO dopado con Ca mediante el método hidrotermal y estudiamos sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoluminiscentes a diferentes concentraciones molares de la solución de NaOH.

Metodología

Síntesis del ZnO dopado con Ca

Las muestras de polvo de óxido de zinc dopado con calcio (ZnO:Ca) se obtuvieron por el método hidrotermal. Se emplearon reactivos de grado analítico (adquiridos de Sigma-Aldrich) y se usaron tal cual se recibieron: acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, ≥98%) y nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, ≥99.0%) fueron

usados como agentes precursores, trietanolamina (TEA, $C_6H_{15}NO_3$, ≥99.0%) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH, ≥98%) como agente precipitante. Además, se utilizaron etanol (C_2H_5OH, ≥99.5%), agua desionizada y agua destilada.

La solución principal se preparó agregando acetato de zinc, nitrato de calcio y TEA (relación en masa de 1.5:0.5:0.01) a una mezcla de agua desionizada y etanol (relación en volumen de 3:1) aplicando agitación vigorosa hasta obtener una solución homogénea. A continuación, se agregó por goteo lento una solución de NaOH para inducir precipitación, bajo fuerte agitación (700 rpm) y a temperatura ambiente (20°C). Luego, la solución se vertió en un autoclave a 100°C por 4 h (bajo presión autógena). Posteriormente, el precipitado fue separado por centrifugación (4000 rpm), lavado con agua destilada y etanol, y secado al aire en una placa calefactora a 150°C por 1 h. Finalmente, se obtuvo el polvo de ZnO:Ca y se almacenó en viales para su posterior caracterización. Se prepararon tres muestras siguiendo el mismo procedimiento a 1, 5 y 7 M de la solución de NaOH. Las muestras se etiquetaron como ZnO1M, ZnO5M y ZnO7M, respectivamente. La concentración de Ca fue de 25% mol para todas las muestras.

Caracterización estructural y morfológica

Para determinar la estructura cristalina de las muestras se realizó difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro para polvos D8 Advance de Bruker con radiación monocromática Cu-Kα (λ=1.5406 Å). Las mediciones se obtuvieron en el intervalo de 20° a 70° en 2θ a una tasa de escaneo de 0.2°/s. La morfología se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio ambiental ESEM-Quanta 200 de FEI.

Caracterización óptica

Para identificar el efecto de la concentración molar de la solución de NaOH en las propiedades ópticas de las muestras de ZnO:Ca, se emplearon la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). Los espectros de FTIR se midieron con un espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100 por transmitancia en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}. Los espectros de absorbancia se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary Series UV-Vis-NIR de Agilent Technologies en un intervalo de 250 a 800 nm.

Caracterización fotoluminiscente

Los estudios de fotoluminiscencia (PL) fueron realizados con un fluorómetro modular Acton Spectra Pro marca Princeton Instruments equipado con un monocromador de excitación SP-2300i, una lámpara de xenón de 75 W (Newport Oriel) y un monocromador de emisión SP-2500i unido a un fotomultiplicador R955 (Hamamatsu). Todas las mediciones de PL se realizaron a temperatura ambiente, en un intervalo de 400 a 800 nm y con dos longitudes de onda de excitación: 265 y 365 nm. Con los espectros de PL se obtuvieron los diagramas de cromaticidad CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) de todas las muestras a ambas excitaciones.

Resultados y discusión

Estructura y morfología

Los patrones de XRD de los polvos de ZnO:Ca se presentan en la Figura 1. La muestra ZnO1M exhibe los picos característicos de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 80−0075 (Gupta et al., 2015), localizados en los ángulos 2θ (y correspondiente plano cristalográfico) de 31.8° (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.8° (103), 66.3° (200), 67.9° (112) y 69° (201). Además, se observa un pico de poca intensidad en 2θ≈29.4°, relacionado con la presencia de CaO (Udayabhaskar et al., 2013). En cambio, los patrones de XRD de las muestras ZnO5M y ZnO7M preparadas con mayores molaridades de la solución de NaOH exhiben la formación de otras estructuras además del ZnO en fase wurtzita, como el hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) (Ulum y Kurniawan, 2017; Wang et al., 2015) y el óxido de sodio (Na_2O) (Mao et al., 2015), que son fases secundarias resultantes posiblemente de la mayor molaridad del NaOH y, a su vez, mayor concentración de iones OH^- disponibles durante la reacción hidrotermal para la obtención de estas muestras.

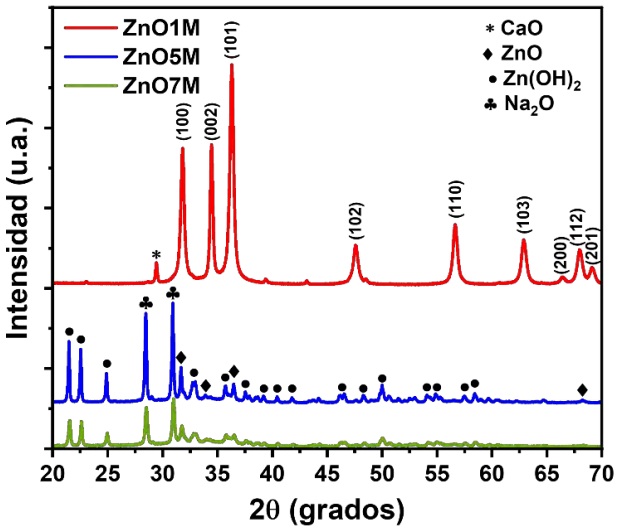


Figura 1. Patrones de XRD de las muestras de ZnO:Ca preparadas con distintas molaridades de la solución de NaOH.

Las micrografías de SEM de las muestras se observan en la Figura 2. La muestra ZnO1M presenta morfología de partículas cuasi esféricas de tamaño promedio de 228 nm (Figura 2a). Es importante notar que existe un cambio evidente en la morfología de las muestras preparadas a 5 y 7 M. En la Figura 2b se presenta la micrografía de la muestra ZnO5M. Se observan grandes aglomeraciones de estructuras con formas irregulares similares a varillas y no muestran alguna orientación preferente de crecimiento. En cambio, la muestra ZnO7M exhibe una morfología de estructuras irregulares aglomeradas con la presencia de cavidades (Figura 2c). Este cambio en la morfología puede deberse a que los iones OH^- están fuertemente relacionados con las reacciones que producen el ZnO y alteran su tasa de crecimiento (Amin et al., 2011).

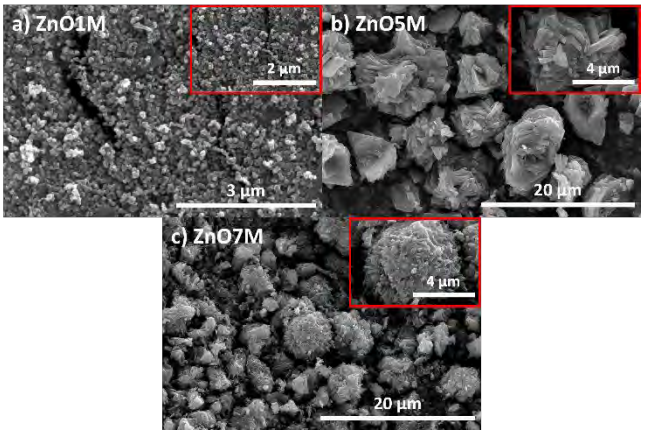


Figura 2. Micrografías de SEM de las muestras de ZnO:Ca preparadas con una solución a) 1 M, b) 5 M y c) 7 M de NaOH. Los recuadros muestran una vista ampliada.

Propiedades ópticas

Los espectros de FTIR y el grupo funcional asignado a cada banda de absorción infrarroja (IR) de la muestras de ZnO:Ca se proporcionan en la Figura 3 y en la Tabla 1, respectivamente. Para todas las muestras, las bandas centradas en 432–564 cm^{-1} y 872–875 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Zn–O (Hong et al., 2009; Wang et al., 2019) y a la formación de la coordinación tetraédrica del Zn (Bian et al., 2020), respectivamente, lo cual confirma la obtención de ZnO. Las muestras ZnO5M y ZnO7M exhiben bandas a 704 y 781 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Zn–OH de las moléculas de $Zn(OH)_2$ (Kołodziejczak-Radzimska et al., 2012; Taufiq et al., 2018). Las bandas a 1068, y 1408 y 1423 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) (Hernández-Carrillo et al., 2020) y el estiramiento simétrico del ion carboxilato (COO^-) (Bian et al., 2020), respectivamente, ambos presentes en los grupos acetato residuales. Finalmente, las bandas a 3022–3664 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (–OH) (Hernández-Carrillo et al., 2020; Wang et al., 2019). Es interesante resaltar que la muestra ZnO1M no presenta la banda a 3022 cm^{-1} y su banda a 3501 cm^{-1} es muy débil en comparación con las muestras ZnO5M y ZnO7M cuyas bandas a 3022, 3492 y 3614 cm^{-1} (relacionadas con los grupos –OH) son intensas como consecuencia de la mayor concentración molar del NaOH.

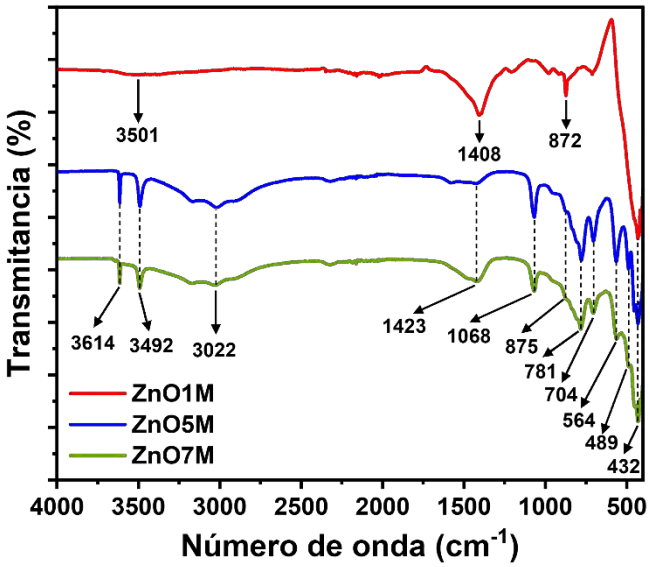


Figura 3. Espectros de FTIR de todas las muestras de ZnO:Ca sintetizadas.

Tabla 1. Grupos funcionales correspondientes a las posiciones de cada banda de absorción IR.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
Estiramiento del enlace Zn–O	432–564
Estiramiento del enlace Zn–OH	704–781
Coordinación tetraédrica del Zn	872–875
Estiramiento del grupo C=O	1068
Estiramiento del ion COO^-	1408–1423
Estiramiento enlaces O–H, H–O–H	3022–3614

Los espectros de absorbancia UV-Vis se muestran en la Figura 4a. Exhiben una banda de absorción en la región UV a 336 nm para el caso de las muestras ZnO5M y ZnO7M, y a 351 nm para la muestra ZnO1M. Estas bandas corresponden a la absorción excitónica característica del ZnO (Janotti y Van de Walle, 2009; Wang et al., 2019).

Los espectros de absorbancia UV-Vis y el método de Tauc fueron usados para calcular la banda prohibida óptica (E_g) de las muestras. En la Figura 4b se presentan las

gráficas de Tauc. Estas son gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón $h\nu$ (eV). Aquí, α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón incidente. El valor de E_g (eV) se estima al intersecar la extrapolación de la región lineal de la gráfica con el eje de las abscisas (Amira et al., 2017; Viezbicke et al., 2015). Los valores calculados resultaron ser 3.21, 3.20 y 3.18 eV para las muestras ZnO1M, ZnO5M y ZnO7M, respectivamente. Se aprecia que los valores de E_g disminuyen con el aumento en la molaridad de la solución de NaOH, lo cual podría ser consecuencia del incremento de la densidad de estados localizados en la banda de conducción (Chand et al., 2015). Por lo tanto, se concluye que la banda prohibida óptica puede modificarse variando la concentración molar de la solución de NaOH durante el proceso de síntesis.

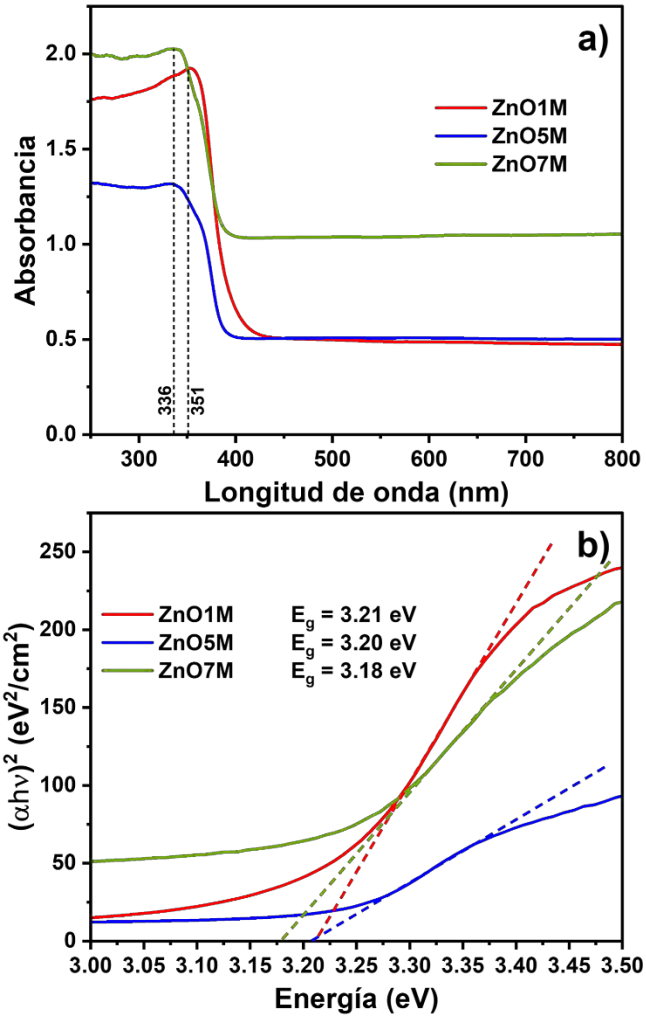


Figura 4. a) Espectros de absorbancia UV-Vis de todas las muestras y b) curvas $(\alpha h\nu)^2$ contra energía del fotón ($h\nu$) para la estimación de la banda prohibida óptica por el método de Tauc.

Propiedades fotoluminiscentes

En la Figura 5a se observan los espectros de PL a 265 nm. El espectro de la muestra ZnO1M exhibe picos de emisión principales en las regiones azul a 473 nm e infrarroja cercana (NIR) a 736 nm. En cambio, el espectro de la muestra ZnO5M exhibe dos picos de emisión principales, un pico intenso en la región azul centrado en 483 nm y otro de menor intensidad en la región roja centrado en 683 nm. Para la muestra ZnO7M, también se observan dos picos principales, uno amplio e intenso centrado en 534 nm ubicado en la región verde y otro centrado en 691 nm en la región roja. En general, la intensidad de la emisión azul a 473 nm sufre un alza de ≈1.5 veces cuando la concentración de NaOH pasa de 1 a 5 M (además de un ligero desplazamiento a 483 nm), mientras que a una concentración de 7 M el pico se ha desplazado a la región verde. La emisión azul es causada por las transiciones electrónicas de Zn_i a la banda de valencia (VB) (Bekkari et al., 2017), mientras que la verde es debida a transiciones desde la banda de conducción (CB) a las V_O (Galdámez-Martinez et al., 2020). Por su parte, la emisión roja es consecuencia de transiciones desde Zn_i a O_i (Kumar et al., 2013). Si bien, el origen de la emisión NIR del ZnO no ha sido ampliamente estudiado, existen reportes que explican que se deben a recombinaciones radiativas entre los niveles de Zn_i y O_i (Cross et al., 2005; Nguyen et al., 2014), transiciones entre los niveles de V_O y V_{Zn} (Wang et al., 2012), y recombinaciones radiativas entre electrones atrapados superficialmente con huecos atrapados profundamente en O_i/O_i^- (Biroju y Giri, 2017; Wang et al., 2012). A diferencia de la muestra ZnO1M, las muestras ZnO5M y ZnO7M exhiben emisión NIR de poca intensidad. Por tanto, el aumento de la concentración molar del NaOH propicia la generación de defectos de los tipos vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial partícipes en las emisiones verde y roja, respectivamente.

Por otra parte, cuando la excitación es de 365 nm, los espectros de PL sufren cambios evidentes (Figura 5b). El espectro de la muestra ZnO1M continúa exhibiendo dos emisiones dominantes en las regiones azul (472 nm) y NIR (714 nm). Para esta longitud de onda, la emisión azul ha disminuido de intensidad lo que hace notorio la emisión a 425 nm que para el caso anterior se observa como un hombro; mientras que la emisión NIR, ahora centrada en 714 nm, es ligeramente más intensa que la emisión azul. En cambio, los espectros de las muestras ZnO5M y ZnO7M, de apariencia similar, aunque el espectro a 7M es más intenso, exhiben dos picos de emisión principales centrados en 575 y 697 nm, localizados en las regiones amarilla y roja, respectivamente. La emisión amarilla es debida a las transiciones de la CB a O_i (El Mir, 2017). En consecuencia,

cuando la molaridad de la solución de NaOH pasa de 1 a 5 y 7M, el pico de emisión azul se desplaza a la región amarilla y el de emisión NIR lo hace a la región roja, lo que indica que el NaOH favorece la generación de defectos del tipo oxígeno intersticial.

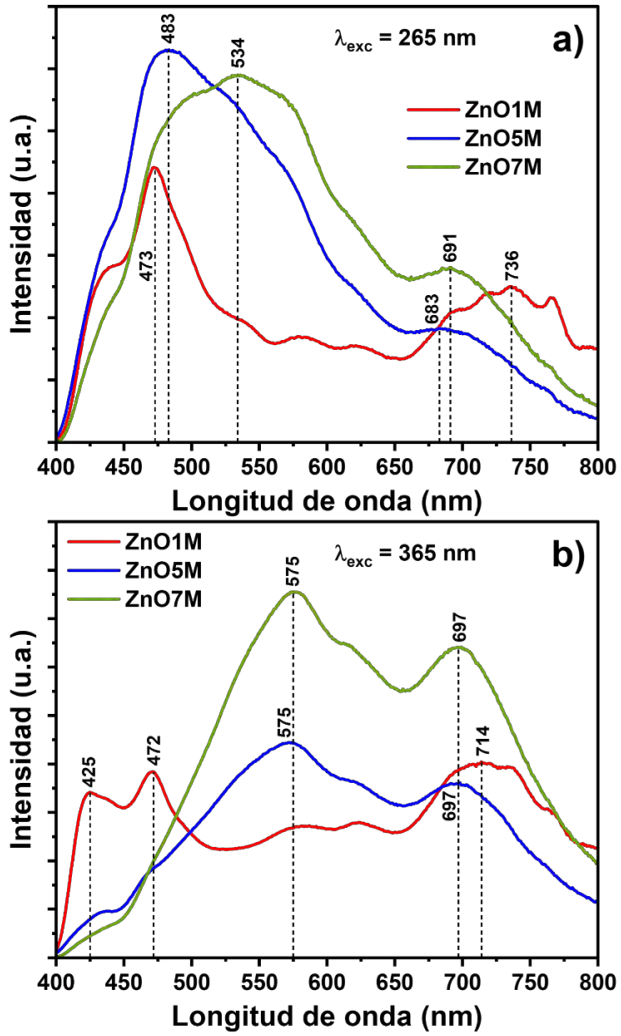


Figura 5. Espectros de PL de las muestras de ZnO:Ca excitadas con luz UV de longitudes de onda de a) 265 nm y b) 365 nm.

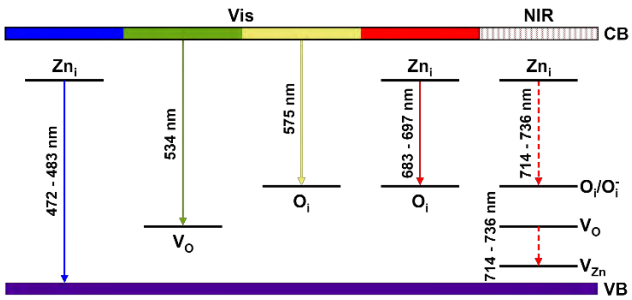


Figura 6. Representación de los niveles de energía del ZnO:Ca que corresponden a los defectos que producen las emisiones visibles y NIR (Garcés et al., 2022).

La Figura 6 muestra un esquema de los niveles de energía de los defectos y las transiciones electrónicas que originan las emisiones visibles y NIR del ZnO:Ca (Garcés et al., 2022).

Los diagramas de cromaticidad CIE de las muestras fueron obtenidos de sus espectros de PL (Figura 7) y sus coordenadas cromáticas están resumidas en la Tabla 2. La Figura 7a es el diagrama de cromaticidad CIE a una longitud de onda de excitación de 265 nm. Las coordenadas de la muestra ZnO1M son (0.27,0.27) que yacen en la región azul en concordancia con su emisión azul dominante en su espectro de PL. Cuando la concentración molar del NaOH es de 5 M (muestra ZnO5M), las coordenadas ahora son (0.28,0.35) que están en la región azul-verdosa de acuerdo con su espectro de PL con un pico amplio e intenso centrado en la región azul. En cambio, para la muestra ZnO7M, sus coordenadas (0.33,0.40) aparecen en la región verde-amarillenta como resultado de su intensa y amplia emisión verde.

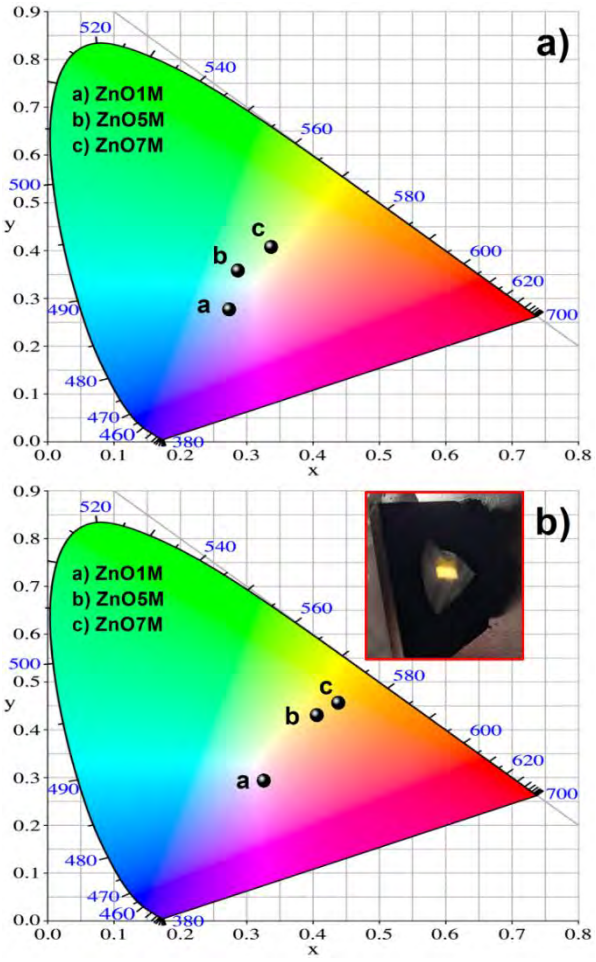


Figura 7. Diagramas de cromaticidad CIE con excitaciones de a) 265 nm y b) 365 nm (el recuadro muestra una fotografía de la emisión amarilla-anaranjada).

Ahora, para la longitud de onda de excitación es de 365 nm, el diagrama de cromaticidad CIE se presenta en la Figura 7b. Con esta excitación, las coordenadas de las muestras han sufrido modificación, la muestra ZnO1M ahora tiene coordenadas (0.32,0.29) ubicadas en el borde de la región blanca como resultado de su espectro de PL balanceado. En el caso de las muestras ZnO5M y ZnO7M sus coordenadas se desplazaron a la región amarilla-anaranjada las cuales son (0.40,0.43) y (0.43,0.45), respectivamente. Los espectros de PL de estas muestras presentan una emisión amarilla dominante que explica el que sus coordenadas se ubiquen en esa región. El recuadro en la Figura 6b es una imagen digital de la intensa emisión amarilla-anaranjada de la muestra ZnO7M. Con estos resultados se demuestra que la concentración molar de la solución de NaOH tiene efecto en las propiedades fotoluminiscentes del ZnO:Ca permitiendo sintonizar el color de la emisión.

Tabla 2. Coordenadas cromáticas de las muestras excitadas con dos longitudes de onda UV.

Muestra	λ_{exc} = 265 nm		λ_{exc} = 365 nm	
	x	***y***	***x***	***y***
ZnO1M	0.27	0.27	0.32	0.29
ZnO5M	0.28	0.35	0.40	0.43
ZnO7M	0.33	0.40	0.43	0.45

Conclusiones

Se sintetizaron polvos de ZnO:Ca por el método hidrotermal a concentraciones de 1, 5 y 7 M de la solución de NaOH. En general, los resultados muestran que el aumento en la molaridad de la solución de NaOH favorece la existencia de fases secundarias y altera la tasa de crecimiento del ZnO:Ca modificando su morfología debido a la presencia de los iones OH^-. Provoca una disminución en el valor de la banda prohibida óptica como resultado del incremento de la densidad de estados localizados en la banda de conducción y facilita la generación de defectos de oxígeno (intersticios y vacancias) que son responsables de las emisiones verde, amarilla, roja y NIR. Los diagramas de cromaticidad CIE evidenciaron que el color de la emisión pasa de azul a verde-amarillento y de blanco a amarillo-anaranjado al acrecentarse la molaridad, y a una excitación de 265 y 365 nm, respectivamente. Esta característica de emisión multicolor del ZnO:Ca con la variación de la molaridad de la solución de NaOH empleada en la síntesis puede tener potenciales aplicaciones en LED para iluminación blanca y de otros colores.

Agradecimientos

Luis Garcés agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado. Jorge Oliva agradece el apoyo financiero del Programa de Investigadoras e Investigadores por México. Agradecemos el apoyo técnico de Ignacio Becerril y Ana Peña para los análisis de XRD y SEM realizados en LINAN-IPICYT.

Referencias

Amin, G., Asif, M. H., Zainelabdin, A., Zaman, S., Nur, O. y Willander, M. (2011). Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method. *J. Nanomater.*, *2011*, 269692. https://doi.org/10.1155/2011/269692

Amira, G., Chaker, B. y Habib, E. (2017). Spectroscopic properties of Dy^{3+} doped ZnO for white luminescence applications. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, *177*, 164–169. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.0 39

Anandhavelu, S. y Thambidurai, S. (2011). Effect of zinc chloride and sodium hydroxide concentration on the optical property of chitosan–ZnO nanostructure prepared in chitin deacetylation. *Mater. Chem. Phys.*, *131*(1), 449–454. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.003

Bekkari, R., laânab, L., Boyer, D., Mahiou, R. y Jaber, B. (2017). Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, *71*, 181–187. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.027

Bian, M., Zhang, H., Zhang, J. y Li, Z. (2020). Effects of post-annealing on photoluminescence of Eu-doped ZnO microsphere for single-component white-light materials. *Optik*, *209*, 164607. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164607

Biroju, R. K. y Giri, P. K. (2017). Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation. *J. Appl. Phys.*, *122*(4), 044302. https://doi.org/10.1063/1.4995957

Chand, P., Gaur, A., Kumar, A. y Gaur, U. K. (2015). Effect of NaOH molar concentration on optical and ferroelectric properties of ZnO nanostructures. *Appl. Surf. Sci.*, *356*, 438–446. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.1 07

Cho, J., Park, J. H., Kim, J. K. y Schubert, E. F. (2017). White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser Photonics Rev.*, *11*(2), 1600147. https://doi.org/10.1002/lpor.201600147

Cross, R. B. M., De Souza, M. M. y Sankara Narayanan, E. M. (2005). A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires. *Nanotechnology*, *16*(10), 2188–2192. https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/035

Das, R., Kumar, A., Kumar, Y., Sen, S. y Shirage, P. M. (2015). Effect of growth temperature on the optical properties of ZnO nanostructures grown by simple hydrothermal method. *RSC Adv.*, *5*(74), 60365–60372. https://doi.org/10.1039/C5RA07135F

El Mir, L. (2017). Luminescence properties of calcium doped zinc oxide nanoparticles. *J. Lumin.*, *186*, 98–102. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.029

Gaffuri, P., Stolyarova, E., Llerena, D., Appert, E., Consonni, M., Robin, S. y Consonni, V. (2021). Potential substitutes for critical materials in white LEDs: Technological challenges and market opportunities. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, *143*, 110869. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110869

Galdámez-Martinez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R. y Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials*, *10*(5), 857. https://doi.org/10.3390/nano10050857

Garcés, L., Garcia, C. R., Rodriguez-Gonzalez, V., Medina-Velazquez, D. Y. y Oliva, J. (2022). Tuning the emission color and enhancement of the NIR emission of ZnO:Ca phosphors with the Ca concentration. *Ceram. Int.*, *48*(12), 17885–17892. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.060

Gupta, A., Srivastava, P., Bahadur, L., Amalnerkar, D. P. y Chauhan, R. (2015). Comparison of physical and electrochemical properties of ZnO prepared via different surfactant-assisted precipitation routes. *Appl. Nanosci.*, *5*(7), 787–794. https://doi.org/10.1007/s13204-014-0379-1

Haque, M. A. y Mahalakshmi, S. (2013). Effect of Triethanolamine on Zinc Oxide Nanoparticles. *Mater. Focus*, *2*(6), 469–474. https://doi.org/10.1166/mat.2013.1117

Hernández-Carrillo, M. A., Torres-Ricárdez, R., García-Mendoza, M. F., Ramírez- Morales, E., Rojas-Blanco, L., Díaz-Flores, L. L., Sepúlveda-Palacios, G. E., Paraguay-Delgado, F. y Pérez-Hernández, G. (2020). Eu-modified ZnO nanoparticles for applications in photocatalysis. *Catal. Today*, *349*, 191–197. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.060

Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y. y Ding, J. (2009). Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol.*, *189*(3), 426–432. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004

Igoa, F., Peinado, G., Suescun, L., Kremer, C. y Torres, J. (2019). Design of a white-light emitting material based on a mixed-lanthanide metal organic framework. *J. Solid State Chem.*, *279*, 120925. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120925

Janotti, A. y Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, *72*(12), 126501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501

Koutu, V., Shastri, L. y Malik, M. M. (2016). Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Mater. Sci.-Pol.*, *34*(4), 819–827. https://doi.org/10.1515/msp-2016-0119

Kołodziejczak-Radzimska, A., Markiewicz, E. y Jesionowski, T. (2012). Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method. *J. Nanomater.*, *2012*, 656353. https://doi.org/10.1155/2012/656353

Kumar, V., Som, S., Kumar, V., Kumar, V., Ntwaeaborwa, O. M., Coetsee, E. y Swart, H. C. (2014). Tunable and white emission from ZnO:Tb^{3+} nanophosphors for solid state lighting applications. *Chem. Eng. J.*, *255*, 541–552. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.027

Kumar, V., Swart, H. C., Ntwaeaborwa, O. M., Kroon, R. E., Terblans, J. J., Shaat, S. K. K., Yousif, A. y Duvenhage, M. M. (2013). Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors. *Mater. Lett.*, *101*, 57–60. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.073

Li, P., Zhang, Hy., Li, Zj. y Zhang, J. (2020). Effect of surfactants on morphology, structure and photoluminescence properties of Eu-doped ZnO microsphere. *Optoelectron. Lett.*, *16*, 293–297. https://doi.org/10.1007/s11801-020-9126-x

Mao, J., Gu, Q. y Gregory, D. H. (2015). Revisiting the Hydrogen Storage Behavior of the Na-O-H System. *Materials*, *8*(5), 2191–2203. https://doi.org/10.3390/ma8052191

Misra, K. P., Kumawat, A., Shahee, A. y Chattopadhyay, S. (2021). Effect on optical and structural parameters in heavy Ca-doped ZnO nanostructures. *Mater. Technol.*, *36*(9), 529–540. https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1776028

Misra, K. P., Shukla, R. K., Srivastava, A. y Srivastava, A. (2009). Blueshift in optical band gap in nanocrystalline $Zn_{1-x}Ca_xO$ films deposited by sol-gel method. *Appl. Phys. Lett.*, *95*(3), 031901. https://doi.org/10.1063/1.3184789

Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A. y U, R. (2020). Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different

reaction conditions. *Nano Express*, *1*(3), 030028. https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813

Nguyen, T., Tuan, N. T., Nguyen, V. D., Cuong, N. D., Kien, N. D. T., Huy, P. T., Nguyen, V. H. y Nguyen, D. H. (2014). Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation. *J. Lumin.*, *156*, 199–204. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.018

Noor, N., Lucera, L., Capuano, T., Manthina, V., Agrios, A. G., Silva, H. y Gokirmak, A. (2015). Blue and white light emission from zinc oxide nanoforests. *Beilstein J. Nanotechnol.*, *6*, 2463–2469. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.255

Oliva, J., Diaz-Torres, L., Torres-Castro, A., Salas, P., Perez-Mayen, L. y De la Rosa, E. (2015). Effect of TEA on the blue emission of ZnO quantum dots with high quantum yield. *Opt. Mater. Express*, *5*(5), 1109–1121. https://doi.org/10.1364/OME.5.001109

Pradana, H. Y., Joni, I. M., Men, L. K., Yuliah, Y., Nulhakim, L., Muthukanan, V. y Panatarani, C. (2018). Synthesis and characterization of ZnO:Ca^{2+} prepared by simple solution method. *AIP Conf. Proc.*, *1927*(1), 030038. https://doi.org/10.1063/1.5021231

Raoufi, D. (2013). Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. *J. Lumin.*, *134*, 213–219. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.045

Rodnyi, P. A. y Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Opt. Spectrosc.*, *111*(5), 776–785. https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216

Shur, M. S. y Žukauskas, A. (2005). Solid-State Lighting: Toward Superior Illumination. *Proc. IEEE*, *93*(10), 1691–1703. https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.853537

Sonia, S., Jayram, N. D., Suresh Kumar, P., Mangalaraj, D., Ponpandian, N. y Viswanathan, C. (2014). Effect of NaOH concentration on structural, surface and antibacterial activity of CuO nanorods synthesized by direct sonochemical method. *Superlattices Microstruct.*, *66*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.10.020

Srivastava, A., Kumar, N., Misra, K. P. y Khare, S. (2014). Blue-light luminescence enhancement and increased band gap from calcium-doped zinc oxide nanoparticle films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, *26*, 259–266. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.001

Srivastava, V., Babu, E. S., Han, S. K., Lee, H. S., Lim, D. S., Kim, H., Kim, D. y Hong, S.-K. (2012). Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Presence of a Surfactant. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, *12*(2), 1328–1331. https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4652

Taufiq, A., Ulya, H. N., Utomo, J., Sunaryono, Hidayat, N., Susanto, H., Mufti, N., Munasir y Soontaranon, S. (2018). Structural, Optical, and Antifungal Characters of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Sol-gel Method. *J. Phys.: Conf. Ser.*, *1093*, 012001. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012001

Tsao, J. Y., Crawford, M. H., Coltrin, M. E., Fischer, A. J., Koleske, D. D., Subramania, G. S., Wang, G. T., Wierer, J. J. y Karlicek Jr., R. F. (2014). Toward Smart and Ultra-efficient Solid-State Lighting. *Adv. Opt. Mater.*, *2*(9), 809–836. https://doi.org/10.1002/adom.201400131

Udayabhaskar, R., Mangalaraja, R. V. y Karthikeyan, B. (2013). Thermal annealing induced structural and optical properties of Ca doped ZnO nanoparticles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, *24*(9), 3183–3188. https://doi.org/10.1007/s10854-013-1225-z

Ulum, B. y Kurniawan, F. (2017). Synthesis of $Zn(OH)_2$ nanoparticles using electrochemical method. *2017 Int. Conf. Adv. Mechatron. Intell. Manuf. Ind. Autom. (ICAMIMIA)*, 205–208. https://doi.org/10.1109/ICAMIMIA.2017.8387587

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. y Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. Status Solidi B*, *252*(8), 1700–1710. https://doi.org/10.1002/pssb.201552007

Wang, J., Ma, P. y Xiang, L. (2015). Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from ε-$Zn(OH)_2$. *Mater. Lett.*, *141*, 118–121. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.081

Wang, J., Yu, S. y Zhang, H. (2019). Effect of surfactants on photoluminescence properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. *Optik*, *180*, 20–26. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.062

Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Kim, E. J., Hahn, S. H. y Seong, S. G. (2012). Near-infrared photoluminescence from ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, *100*(10), 101906. https://doi.org/10.1063/1.3692584

Xu, H., Wang, H., Zhang, Y., He, W., Zhu, M., Wang, B. y Yan, H. (2004). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceram. Int.*, *30*(1), 93–97. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00069-5

Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. y Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, *98*(4), 041301. https://doi.org/10.1063/1.1992666

EDUCACIÓN QUÍMICA

Desarrollo y Modelos Curriculares

Elementos disciplinares y educativos a considerar en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la nanoquímica en el bachillerato

Meinguer Ledesma Jorge

Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, Plantel Sur. Cataratas y Llanura S/N, Jardines del Pedregal, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04500. México

Autor para correspondencia: jormeinguer@yahoo.com.mx ORCID: 0000-0001-7178-0882

Recibido:
23/mayo/2022

Aceptado:
28/noviembre/2022

Palabras clave:
Nanoquí mica,
educacion quí mica,
innovacion curricular

Keywords:
Nanochemestry,
chemestry education,
curriculum innovation

RESUMEN

La nanoquímica es una subdisciplina que ha cobrado relevancia en los últimos años, debido a las valiosas contribuciones que está generando en los ámbitos de la investigación, la industria, la tecnología y la sostenibilidad. Se fundamenta en métodos de síntesis ascendente (bottom-up) que involucran procesos de autoensamblaje molecular, herramientas y aproximaciones que son propias de la química. En este trabajo se indaga sobre los elementos históricos, disciplinares y educativos que se deben considerar en el proceso de enseñanza-aprendizaje de esta temática en particular en la educación química. Posteriormente, se esboza una propuesta basada en el enfoque CTS-A (Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente), la cual pretende orientar el trabajo educativo sobre la nanoquímica en el bachillerato.

ABSTRACT

Nanochemistry is a subdiscipline that has gained relevance in recent years due to the valuable contributions it is generating in the fields of research, industry, technology and sustainability. It is based on bottom-up synthesis methods involving molecular self-assembly processes, tools and approaches that are typical of chemistry. This paper explores the historical, disciplinary and educational elements that should be considered in the teaching-learning process of this particular subject in chemistry education. Subsequently, a proposal based on the STS-E (Science, Technology, Society and the Environment) approach is outlined, which aims to guide the educational work on Nano-chemistry in high school.

Introducción

En las últimas décadas la química ha abierto nuevas rutas de investigación multidisciplinar que fusionan conocimientos de sus cinco áreas clásicas: la química orgánica, la química inorgánica, la química teórica-computacional, la química analítica y la fisicoquímica (Atkins, 2013). Un ejemplo de estas áreas emergentes es la nanoquímica, un campo que permite sintetizar materiales o sistemas complejos mediante métodos basados en el autoensamblaje molecular (Alonso-Núñez, 2015). El prefijo nano es un derivado del latín *nanus* que significa enano en español y hace alusión a la milmillonésima parte de un metro ($1x10^{-9}$ m). En consecuencia, estudiar el mundo nano es situarse en el marco de acción de los átomos y las moléculas (Takeuchi, 2011). Un escenario que resulta afín para la química, pues constituye un marco explicativo común en el estudio de las propiedades, la composición y la transformación de la materia.

En la nanoquímica se utilizan aproximaciones, herramientas y modelos que son tradicionales de la química para la obtención de materiales en la escala nanométrica. Los productos nanoestructurados así obtenidos poseen diversas aplicaciones que van desde la catálisis y la obtención de fármacos de mayor especificidad hasta la producción de celdas fotovoltaicas, dispositivos ópticos, semiconductores y polímeros reforzados o biodegradables (Fasenko y Yatsenco, 2018).

La nanoquímica al ocuparse de la síntesis y la caracterización de materiales que son desarrollados a través de técnicas o procedimientos basados en el autoensamblaje molecular robustece el horizonte de investigación de la denominada ciencia central (Contreras y Cardoso, 2015). El autoensamblaje molecular se basa en el aprovechamiento de fuerzas débiles o intermoleculares como las de van der Waals, los puentes de hidrógeno y las interacciones electrostáticas que se dan entre las entidades químicas reaccionantes. Lo que hace particular e interesante a los procesos que ocurren en la escala nanométrica es que las propiedades de la materia cambian drásticamente debido a efectos cuánticos. Este inusitado comportamiento puede llegar a contradecir lo que percibimos con nuestros sentidos. Por ejemplo, cuando los metales como el oro, la plata y el cobre se dividen en diminutos fragmentos que rozan la escala nanométrica su brillo metálico desaparece paulatinamente dando lugar a tonalidades poco convencionales. Al respecto, se sabe que las esferas de oro de 100 nanómetros (nm) adquieren una tonalidad naranja, las esferas de 50 nm son verdes y las de 25nm son rojas. Este hecho se debe a que los electrones libres de conducción presentes en las superficies de las esferas metálicas de tamaño nanoscópico pueden oscilar por efecto de la luz y absorber energía (López-Quíntela, 2015). De lo anterior, se puede señalar que, otra característica distintiva de la nanoquímica es que suele auxiliarse y aplicar las bases teóricas de la mecánica cuántica en la síntesis y caracterización de materiales.

El enfoque o método de síntesis que ha acompañado el desarrollo de la nanoquímica es el denominado *bottom-up* (de abajo hacia arriba), el cual consiste en utilizar grupos de átomos y moléculas como precursores o bloques de construcción de estructuras de orden superior (Aguayo-González y Zarzuela, 2011). Otro aspecto importante a considerar en torno a la nanoquímica es que se auxilia de diversas técnicas de la microscopia electrónica moderna en la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales (Figura1), siendo las más usuales la microscopia de efecto túnel (STM) y de barrido (SEM).

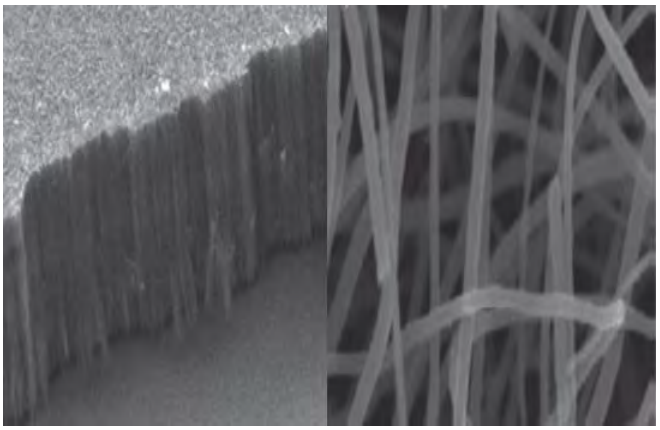


Figura 1. Nanotubos de carbono (NTC) obtenida con microscopía electrónica de barrido STM, tomadas de (Alonso-Nuñez, 2008).

En el ámbito educativo, la comunicación de aspectos relacionados con la nanoquímica se devela como una cuestión pertinente por tres razones. La primera es que, al ser un área de investigación reciente, su abordaje en las aulas y laboratorios permite dotar de actualidad al proceso de enseñanza y aprendizaje de la química. La segunda se relaciona con la posibilidad de emprender un proceso de enseñanza-aprendizaje del tema basado en la contextualización, esto al mostrar la efectividad que poseen las aplicaciones que se desprenden de la nanoquímica en la resolución efectiva de problemas en la vida social, económica y ambiental. La tercera razón se vincula con promover en el estudiantado, la construcción de una opinión informada sobre los beneficios, limitaciones y riesgos asociados con la nanoquímica en particular y con la nanotecnología en general, un

requisito indispensable para promover la participación en el debate público sobre el tema.

Otras cuestiones que justifican el impulso del trabajo educativo en torno a la nanoquímica en los niveles medio y superior son la necesidad de formar vocaciones científicas en el campo y ofrecer una visión correcta y equilibrada de esta subdisciplina. En el contexto actual, las profesiones, áreas de investigación y empleos que guardan relación con la síntesis de materiales en la escala nanométrica se ha incrementado y diversificado notablemente, por lo que resulta oportuno promover en el ámbito escolar el interés por esta área de investigación, para que paulatinamente un mayor número de estudiantes decidan especializarse (Plagiario, 2015). Por otra parte, promover una visión correcta y prudente tanto de la nanoquímica como de la nanotecnología en general, se devela como una cuestión pertinente porque se ha constatado que en los medios de comunicación y en las redes sociales prevalece una imagen errónea o deformada de la investigación nano. Debido a que, se le suele asociar a este campo de conocimientos metas ficticias, aplicaciones con una alta carga especulativa y una retórica falaz proveniente de la pseudociencia. Cuestiones que distan mucho de la realidad imperante en los laboratorios y centros de investigación. Para hacer frente a este problema es necesario comunicar en las aulas y los laboratorios un panorama de la nanoquímica que parta de aquellos avances o aplicaciones que cuentan con un amplio respaldo entre la comunidad de especialistas.

Metodología

En esta investigación de corte documental, se pretende identificar los elementos históricos, disciplinares y educativos en torno a la nanoquímica que se deben considerar para elaborar una propuesta educativa que sea viable de aplicar en las clases de química en el bachillerato. Concretamente, en la enseñanza de los nanomateriales que tienen como base estructural al carbono en el curso de Química IV de la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades (ENCCH) de la UNAM.

La realización de esta investigación documental contempló tres etapas:

1.- Investigación bibliográfica de aspectos históricos-disciplinares en torno a la nanoquímica. Se consultaron diversas fuentes para documentar cuestiones históricas en torno al surgimiento y evolución de la nanoquímica, como es el caso de resultados, descubrimientos y personajes que han destacado en este campo de conocimientos. Asimismo, se identificaron las nociones básicas que se deben comunicar con un nivel de profundidad adecuado para que los estudiantes de bachillerato, puedan construir aprendizajes suficientes y significativos sobre esta subdisciplina. En esta etapa se identificó también información relacionada con la dimensión socioambiental de esta temática en particular y aspectos vinculados con su regulación.

2.- Investigación bibliográfica de elementos educativos sobre la nanoquímica. Se documentaron aspectos relacionados con la presencia de la nanoquímica en el nivel medio superior. Aunado a esto, se indagó sobre los obstáculos epistemológicos que se asocian con el abordaje de las nanociencias en general en la educación científica, esto con el propósito de que la propuesta de enseñanza de este tema resulte adecuada, pertinente y significativa en las clases de química en el bachillerato. Se revisaron algunas estrategias que se reportan en la literatura sobre el abordaje de la nanoquímica en los niveles medio y superior, esto con la finalidad de contar con elementos teóricos suficientes que orientarán, la elaboración de la propuesta educativa que se presenta en esta investigación.

3.- Delinear una propuesta educativa general sobre la enseñanza de la nanoquímica en el bachillerato universitario. En esta fase se elaboró una propuesta educativa donde se contemplan aspectos curriculares, disciplinares y educativos producto del trabajo documental efectuado previamente. Esta propuesta permitirá cubrir el último subtema de la asignatura de Química IV en la ENCCH de la UNAM, el cual lleva por título materiales de futuro (ENCCH,2016).

Resultados y discusión

En los siguientes párrafos, se presentan los resultados encontrados de la investigación bibliográfica que permitió identificar elementos históricos, disciplinares, educativos e implicaciones socioambientales en torno a la nanoquímica.

Elementos históricos

Entre elementos históricos que se pueden destacar sobre el surgimiento y el desarrollo de la nanoquímica, se encuentran las conjeturas hechas por el connotado físico Richard Feynmann a principios de la década de los sesenta donde planteó la posibilidad de que la ciencia logrará manipular a la materia átomo por átomo (Feynmann, 1960). De hecho, a Richard Feynmann, se le puede considerar un precursor de las nanociencias en general. Otro aspecto histórico a resaltar es el aislamiento y arreglo de 35 átomos individuales de xenón sobre un sustrato de níquel para formar el logotipo de la empresa IBM. Un desarrollo que fue hecho por científicos que laboraban en esa corporación con los

avances en microscopia de efecto túnel (STM) en la década de los ochentas. Este acontecimiento se convirtió en un hito para la ciencia moderna, ya que por primera vez la ciencia consiguió colocar con precisión una cantidad de átomos determinada sobre una superficie plana (Bayda y Adeel, 2020).

La primera contribución valiosa de la química a la investigación nano fue el descubrimiento de los fullerenos. Un tipo de moléculas esféricas que son utilizadas en la fabricación de celdas fotovoltaicas orgánicas, en la elaboración de lubricantes automotrices y como nanoestructuras inhibidoras de algunos virus (Castro y Echagoyen, 2017). El descubrimiento de los fullerenos ocurrió en 1985 en la Universidad de Rice y fue atribuida al equipo de químicos conformado por Harold W. Croto, Robert F. Curl y Richard E. Smalley (Figura 2) a quienes se les otorgó el Premio Noble de Química en 1996. La investigación en torno a los de fullerenos se extendió en años posteriores, dando como resultado la obtención de unas moléculas cilíndricas denominadas nanotubos de carbono (NTC), nanomateriales que se caracterizan por una alta resistencia y cuyos procesos de síntesis han sido relevantes en el desarrollo de la nanoquímica.



Figura 2. Equipo de investigación que reportó el hallazgo de los fullerenos en 1985. De izquierda a derecha, Sean O´Brien, Richard Smalley, Robert Curl, Harold Kroto y James Heath. Imagen tomada de (Martín, 2011).

Otro antecedente importante de esta subdisciplina es la denominada química supramolecular. En 1987, los químicos Donald J. Cram, Charles J. Pedersen y Jean-Marie Lehn, recibieron el premio Nobel de química por diseñar moléculas que imitan el comportamiento de algunas sustancias naturales implicadas en procesos biológicos. Estos investigadores demostraron que en los laboratorios se pueden obtener moléculas altamente selectivas que pueden reaccionar con otros átomos, tal como lo hacen las enzimas en los procesos celulares (Munuce, 2014). Finalmente, una investigación que puede considerarse también como un antecedente histórico de la nanoquímica, fue el descubrimiento de los polímeros conductores por los químicos Alan Hegger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa por el cual recibieron el premio Nobel de Química en el año 2000 (Aguayo y Zarzuela, 2011). La química supramolecular, la síntesis de los fullerenos y la obtención de los polímeros conductores, ejemplifican el enfoque bottom-up que es característico de la nanoquímica.

Elementos disciplinares e implicaciones socioambientales

En el plano disciplinar, los contenidos que se pueden comunicar en las aulas y laboratorios sobre nanoquímica son aspectos relacionados con la escala nanométrica, el enfoque bottom-up, las técnicas de síntesis más representativas en este enfoque metodológico, la descripción de nanomateriales representativos, sus aplicaciones, la relevancia de la microscopia y los problemas socioambientales que se asocian con las nanociencias y la nanotecnología en general. A continuación, se muestra de forma sintética los aspectos que resultan claves en los temas antes mencionados.

Cuestiones relacionadas con la escala nanométrica. En la nanoquímica, los procesos de síntesis y caracterización de materiales tienen su origen en la escala nanométrica, esto es, en el marco de acción que es propio de los átomos y las moléculas. En esta escala las propiedades de la materia cambian drásticamente por efectos cuánticos y de tamaño, llegando a contradecir lo que percibimos con nuestros sentidos. La complejidad inherente de la nanoquímica obliga a que previamente al abordaje de cuestiones generales sobre el campo, se aborden de forma adecuada contenidos relacionados con la modelación atómica -molecular y, que estos, doten de coherencia al entendimiento del enlace químico y la geometría molecular.

El enfoque bottom-up y técnicas de síntesis de nanomateriales relevantes. Como se ha mencionado en este manuscrito, el enfoque que ha acompañado el desarrollo de la nanoquímica se denomina bottom-*up* (de abajo hacia arriba) y consiste en utilizar grupos de átomos y moléculas como precursores o bloques de construcción de estructuras de orden superior (Aguayo-González y Zarzuela, 2011). Las técnicas *bottom-up* se pueden clasificar en dos grandes categorías de acuerdo con el entorno físico en el que se obtienen los nanomateriales, estas son técnicas en fase gas y fase líquida (Sebastián, 2018). Técnicas *bottom-up* representativas que se llevan a cabo en fase gaseosa son la deposición en vapor y la ablación laser. Mientras que,

en los métodos de fase liquida destacan las microemulsiones, la síntesis sol-gel y los basados en la fotoquímica (Ozin y Arsenault, 2015).

Al abordar los métodos de síntesis antes mencionados, los estudiantes deben tener claro que estos se fundamentan en el autoensamblaje molecular. Para ello, se recomienda utilizar *softwares* o animaciones que permitan modelar el crecimiento molecular en la obtención de nanomateriales. En el nivel licenciatura, se puede dar pauta al estudio de las variables implicadas en los procesos de síntesis ascendente como es el caso del análisis de las condiciones de reacción, la reactividad, la selectividad, la presencia de imperfecciones y el uso de catalizadores (Much y Winkelmann, 2022).

Nanomateriales representativos y aplicaciones. Como materiales representativos se puede referenciar la obtención de catalizadores más eficientes, esto es, sustancias químicas que incrementan la rapidez de una reacción química y que son usados en diversos procesos industriales. En este campo destaca la catálisis heterogénea (sistemas en donde los catalizadores se dispersan en materiales altamente porosos). Ejemplos de catalizadores nano son los agregados moleculares de óxidos y sulfuros metálicos producidos por las técnicas sol-gel. Otro tipo de nanomateriales que se pueden referenciar en las aulas y laboratorios son aquellos cuya base estructural es el carbono como los fullerenos, los nanotubos de carbono (NTC) e inclusive el grafeno (Figura 3). Este tipo de materiales guardan una fuerte relación con la química, debido a que el estudio del carbono y sus derivados en un campo que tradicionalmente ha sido parte de esta disciplina científica.

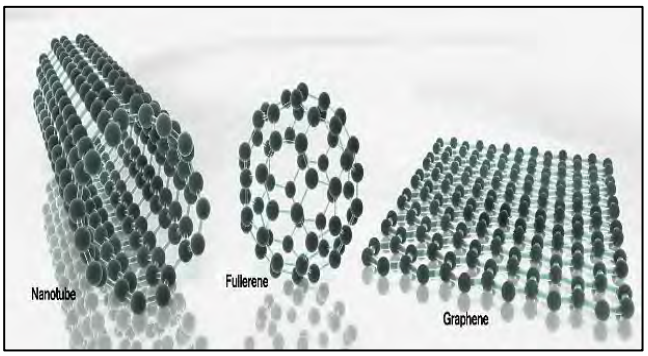


Figura 3. Alótropos nanoestructurados del elemento carbono: nanotubos de carbono, fullerenos y grafeno.

Lo que hace interesante el abordaje de los nanomateriales que tienen como base estructural al carbono, es que en el nivel nano algunos agregados moleculares de este elemento químico conducen la electricidad de forma eficiente, son resistentes a la tracción, elásticos y de alta dureza, mientras que otros tienen la capacidad de encapsular, adsorber y transportar átomos de otros elementos o fragmentos moleculares, lo que les confiere una gama amplia de posibles aplicaciones. Aunado a lo anterior, se pueden mencionar las aportaciones que está haciendo la nanoquímica al campo de los polímeros, esto al adicionar nanoestructuras que mejoraran sus propiedades mecánicas, térmicas, de resistencia y adhesión (Martín y Vega, 2013). Un ejemplo son las nanofibras, materiales que tienen un diámetro de hasta 100 nm y que están siendo utilizadas en la elaboración de ropa de protección, deportiva y en membranas poliméricas (García, 2013).

En realidad, existe una amplia gama de aplicaciones de los materiales que está generando la química en la escala nanométrica, cubriendo áreas como la farmacia, la industria de los alimentos, la biotecnología, la fotónica y la óptica. Por lo que su selección en un curso de química determinado, dependerá del enfoque curricular de este, los objetivos de aprendizaje y la formación del personal docente en cuestión.

Microscopia. Un elemento esencial en el estudio de las nanociencias en general y de la nanoquímica en particular es la microscopia. Una herramienta instrumental que convencionalmente se ha utilizado para obtener de manera indirecta imágenes del entorno atómico de materiales específicos. Aunque es importante tener en cuenta que, algunas técnicas microscópicas van más allá, permitiendo manipular átomos y moléculas para obtener arreglos específicos. Las técnicas microscópicas más usuales en el campo de la nanoquímica son la microscopia de efecto túnel (STM), la microscopia electrónica de transmisión (TEM) y la microscopia electrónica de barrido (SEM). En los últimos años, varias investigaciones han incorporado también el uso de la microscopia de fuerza atómica (AFM), esto debido a la importancia tecnológica que ha cobrado el estudio de las superficies en el campo de los nanomateriales (Contreras y Cardozo, 2015). En la literatura se menciona que, la utilización de programas y simuladores computacionales en conjunción con el uso de la microscopía electrónica, permite calcular con detalle algunas propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales como la determinación de los átomos que los constituyen, la estructura electrónica en superficies, modos vibracionales, etc. Esta metodología exploratoria pude resultar útil para predecir teóricamente propiedades nuevas de materiales conocidos o en desarrollo (Takeuchi, 2011).

Implicaciones socioambientales. Las nanociencias al ser áreas de investigación emergente tienen asociada una fuerte carga de incertidumbre, relacionada

principalmente con la toxicidad y el impacto ambiental de los materiales que está generando. Algunas acciones que están siendo evaluadas por expertos, para aminorar los riesgos de los nanomateriales son la implementación de protocolos de ensayo de las nanopartículas de origen sintético, el establecimiento de normas que permitan regular su impacto ambiental, el estudio de su relevancia e implicaciones en la educación científica formal e informal, así como una serie de recomendaciones en materia de gobernanza de la nanotecnología (Pyrrho y Schramm, 2019). Por lo anterior, se puede aseverar que la nanoquímica como parte de las nanociencias, posee un rostro jánico, ya que puede contribuir significativamente en el bienestar humano al potenciar el desarrollo tecnológico y la sostenibilidad. Pero, si sus avances no cuentan con una regularización basada en la ética, el cuidado del medio ambiente y el bienestar común, sus desarrollos pueden ser desvirtuados y generar enfermedades, agudizar problemáticas ambientales, conflictos sociales y económicos producto de la sobreexplotación de recursos y su comercialización posterior. Esta dualidad es una cuestión muy importante a tener en cuenta en el proceso educativo.

Elementos educativos

La labor educativa en torno a la nanoquímica permite abordar aspectos novedosos relacionados con los procesos de síntesis, conectarlos con el estudio de otros contenidos donde la innovación tecnológica adquiere valor, así como involucrar a los estudiantes con tres rasgos que son distintivos de la ciencia contemporánea la interdisciplinariedad, la incertidumbre y la complejidad (Meinguer, 2021). En la literatura se han reportado algunos obstáculos epistemológicos que se deben considerar en el ámbito de la enseñanza y divulgación de las nanociencias. Los más importantes son:

-El manejo de una escala sumamente pequeña
-La ineludible presencia de conceptos abstractos.
-El carácter multi e interdisciplinar de las nanociencias y la nanotecnología
-La existencia de efectos vinculados con el tamaño y forma de los objetos.
-La existencia de ideas preconcebidas sobre la investigación nano (Sánchez-Mora, 2011).

Para atenuar estos obstáculos epistemológicos, en la literatura se recomienda hacer uso de un discurso analógico al comunicar conceptos complejos y relacionarlos con aspectos de la vida cotidiana, así como referenciar sustancias y organismos que resulten familiares al estudiantado. Se sugiere comunicar el tamaño y las funciones de algunos virus o fomentar el estudio de moléculas como el ADN, la penicilina y la glucosa para despertar el interés por el comportamiento de la materia en la escala nanométrica (Takeuchi, 2011). Otras cuestiones relevantes a considerar en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la nanoquímica son informar sobre los avances conseguidos a nivel local, nacional e internacional, incorporar el uso de las tecnologías de la información y comunicación (TIC) para modelar estructuras, materiales y dispositivos que tienen su origen en la escala nanométrica, así como crear escenarios de aprendizaje donde se propicie el debate racional de ideas, la indagación y la argumentación escolar (Garcia-Betancourt, 2017).

Desde una óptica curricular, en la literatura se menciona que, el avance de la nanoquímica en la educación ha sido más lento y limitado de lo conseguido en el ámbito de la investigación científica, tecnológica e industrial, pues aunque la mayoría de los países cuenta con especializaciones y grados universitarios que certifican los estudios en esta área de conocimiento, en la educación química que se imparte en los niveles obligatorios no suelen figurar contenidos relacionados con la investigación nano o son muy escasos, debido a que se les otorga poca relevancia en los programas de estudio (Much y Winkelmann, 2022). Al respecto, Jones y Blonder (2013) señalan que para que la educación nano se consolide, es necesario establecer y validar estándares de aprendizaje. En este sentido, en países de Europa y en los EUA se están consolidando cursos intensivos en las etapas de pregrado para ahondar en aspectos relacionados con la nanoquímica. Estos cursos suelen tener una duración de cuatro a ocho semanas y se imparten a estudiantes que poseen conocimientos suficientes sobre química, física, matemáticas y biología (Garcia-Betancourt, 2017; Pagliario, 2015).

En el contexto iberoamericano y, específicamente, en el bachillerato destaca la guía didáctica elaborada por los académicos Pedro Serena, Noboru Takeuchi y Javier Tutor (2014). En esta publicación se ofrece una cantidad considerable de fichas didácticas que los docentes pueden consultar al abordar diferentes aspectos sobre las nanociencias y la nanotecnología, como es el caso de sus fundamentos teóricos, cuestiones generales sobre microscopia electrónica, la dimensión y efectos asociados con nanomateriales entre otros. Una metodología alternativa es la reportada por Meinguer (2019), en esta se analiza la estructura, propiedades y aplicaciones de los alótropos nanoestructurados del carbono (fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno) mediante la lectura, análisis y problematización de textos provenientes de la comunicación pública de la ciencia. El trabajo educativo de esta propuesta gira en torno al diseño de estrategias de análisis textual que contemplen

la realización de investigaciones documentales y escenarios de debate con el propósito de que los estudiantes puedan articular aprendizajes disciplinares, contextuales y sobre naturaleza de la ciencia que les permitan construir una interpretación amplia y crítica del tema. Por otra parte, Ribeiro, Godoy y Souza-Filho (2018) informan que, el uso de la halografía y la realidad virtual en contextos escolares contribuye a superar barreras sensitivas e intuitivas al modelar la estructura química de materiales y al referenciar conceptos abstractos ligados con las nanociencias.

En resumen, las propuestas educativas descritas con anterioridad sugieren abordar la nanoquímica como una cuestión sociocientífica, es decir, como un campo de conocimientos con fuertes implicaciones sociales, tecnológicas, éticas y ambientales. Para ello, se debe tener en consideración los siguientes puntos: i) fomentar el dominio de los contenidos disciplinares en los que se fundamenta la nanoquímica, ii) promover el análisis de los riegos e implicaciones socioambientales de los productos y desarrollos que tienen su origen en esta línea de investigación y iii) promover el pensamiento creativo, crítico y la innovación. Otros elementos a considerar en el ámbito educativo son robustecer la formación de los profesores en esta área de conocimiento químico (sobre todo en el nivel bachillerato) y que los contenidos relacionados con la nanoquímica sean contemplados como relevantes por los especialistas e instituciones responsables de las reformas curriculares en materia de educación química.

Propuesta de enseñanza de la nanoquímica en el bachillerato

Tomando en consideración los antecedentes descritos en la sección anterior, se propone dar cauce al abordaje de la nanoquímica en el bachillerato a través del enfoque CTS-A (Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente), ya que esta perspectiva educativa constituye un marco idóneo para dotar de coherencia y sentido a los contenidos que figuran en esta subdisciplina.

El enfoque CTS-A es un movimiento educativo que surgió en la década de los años setenta y se consolidó a principios del presente siglo. Entre sus objetivos principales se encuentra la conceptualización de la ciencia como una actividad humana en construcción, desarrollar actividades y prácticas democráticas en torno a la investigación tecnológica, promover la construcción de puentes entre la cultura humanista y el pensamiento científico, vincular los procesos de enseñanza de la ciencia con el desarrollo sostenible, así como fomentar la toma de decisiones informadas en materia de ciencia y tecnología (Vilches y Gil, 2011).

En el dominio de lo científico, se pueden presentar los fundamentos que permiten explicar el comportamiento de la materia en la escala nanométrica y como las técnicas de síntesis agrupadas en el enfoque bottom-up están modificando sustancialmente aspectos metodológicos e instrumentales de la química. Dado que esta propuesta está dirigida al cuarto y último curso de química que se imparte en la ENCCH de la UNAM, se recomienda abordar en este apartado, la estructura y propiedades de materiales que tienen como base estructural al carbono, ya que este curso es de naturaleza propedéutica y está basado en el estudio de los compuestos orgánicos. En lo relativo a lo tecnológico se sugiere comunicar la amplia gama de aplicaciones que se asocian con los productos que tienen su origen en la nanoquímica, focalizando la atención en aquellas relacionadas con nanomateriales de carbono. En este rubro es pertinente también hacer uso de vídeos y animaciones para ejemplificar el relevante papel que tiene la microscopia electrónica en la caracterización de materiales. En lo relativo a lo social es posible abordar contenidos relacionados con el financiamiento y comercialización de la investigación nano. Finalmente, un elemento muy importante y al que no se le otorga la relevancia debida en las propuestas referenciadas con anterioridad, es lo relacionado con la dimensión ambiental de la nanoquímica. Para cubrir este apartado, se propone incentivar la indagación a través de investigaciones documentales sobre los riesgos toxicológicos asociados con los nanomateriales referenciados en el curso. Para el cumplimiento de este objetivo, se puede tomar como referencia algunos de los principios que la Organización de las Naciones Unidas asocia con el desarrollo sostenible (ONU, 2019). Esto con el objetivo de que los alumnos puedan indagar y valorar sobre qué tan sostenibles son las contribuciones que está generando la nanoquímica.

Se propone que la duración de esta propuesta sea de 10 a 12 horas totales, debido a que los planes de estudio de las asignaturas de química en el bachillerato suelen estar sobrecargados de contenidos y el estudio de la nanoquímica no figura aún como una temática relevante. En el caso del programa de estudio de la asignatura de Química IV de la ENCCH, el tiempo propuesto para cubrir esta temática es de 6 horas, pero se puede ajustar a 10 si se aborda con agilidad algunos contenidos previos. La propuesta está dividida en tres etapas, la primera de ellas busca fomentara el aprendizaje de nociones básicas en torno a la nanoquímica, en la segunda se sugiere incentivara la elaboración de informes y presentaciones sobre las aplicaciones e implicaciones socioambientales de nanomateriales específicos. Los nanomateriales que se sugiere abordar en esta propuesta son los alótropos

nanoestructurados del elemento carbono (fullerenos, NTC y grafeno), los derivados de nanocelulosa o algunos polímeros en los que se han adicionado materiales nanoestructurados para optimizar sus propiedades. En la tercera y última parte de esta propuesta, los alumnos mediante la organización de debates y exposiciones dan a conocer los resultados de las investigaciones documentales efectuadas y se valora tanto su calidad como su pertinencia mediante actividades de coevaluación. En la tabla 1, se condensa la información de la propuesta de enseñanza sobre nanoquímica presentada en este manuscrito.

Tabla 1. Propuesta de enseñanza de la nanoquímica en el curso de Química IV de la ENCCH-UNAM.

Contenidos	Tiempo	Actividades	Bibliografía
Fundamentos de la nanoquímica y estudio de nanomateriales cuya base estructural es el carbono	4 horas	Lecturas y presentaciones en el aula	**Serena, P., Giraldo, N., Takeuchi, N. y Tutor J**. (2014). *Guía didáctica para la enseñanza de la nanotecnología en la educación secundaria*, Madrid: nanoDYF. **Takeuchi**, **N.** (2011). *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo.* México: FCE-UNAM.
Nanomateriales en acción. Proyectos de investigación sobre las aplicaciones de los nanomateriales y su impacto socioambiental	4 horas	Elaboración de informes y proyectos de investigación	**Herraéz, A.** (2011). Las asombrosas estructuras del carbono. *Apuntes de Ciencia, 22-25.* ***CAC-CNA.*** *(2011). Guía Didáctica: Nanomateriales.* Buenos Aires: Ministerio de Educación.
Comunicación y evaluación de aprendizajes sobre la nanoquímica	2 a 4 horas	Debates, exposiciones y dinámicas de coevaluación	**Instrumentos de evaluación elaborados por el docente** (rubricas y listas de cotejo)

La meta principal de esta propuesta de enseñanza de la nanoquímica es articular su abordaje bajo el enfoque CTS-A y, potenciar con ello, la formación ciudadanos científicamente cultos, responsables y comprometidos con su entorno, así como promover vocaciones científicas sobre este campo de conocimiento químico.

Conclusiones

La nanoquímica es una subdisciplina emergente que se centra en la síntesis y caracterización de materiales que tienen su origen en la escala nanométrica. Para ello, se vale de diversas técnicas que fusionan e integran conocimientos, herramientas y aproximaciones de las áreas clásicas de la química, las cuales son agrupadas en el ámbito de las nanociencias bajo el enfoque bottom-up. Una metodología de síntesis ascendente donde los procesos de autoensamblaje molecular y funcionalización química juegan un papel relevante. Gracias a la nanoquímica se han creado materiales híbridos con aplicaciones importantes en el ámbito de la catálisis, la industria de los polímeros, los alimentos, los textiles, los medicamentos, las autopartes, la ciencia de materiales, la biorremediación ambiental entre otros ramos (Ozin y Arsenault, 2015).

En el contexto educativo, el avance de la nanoquímica ha sido lento debido a la escasa o nula presencia de contenidos relacionados con esta área de conocimientos en los niveles de enseñanza obligatorios. Un problema que está asociado con la complejidad que revisten algunos contenidos presentes en su marco conceptual, así como por la serie de obstáculos epistemológicos que se han reportado en la literatura en los procesos de enseñanza y divulgación del mundo de lo nano (Serena, 2013; Sánchez-Mora, 2011). Otro elemento a considerar en torno a esta problemática es que, en el ámbito educativo las reformas curriculares suelen ser procesos lentos e independientes de los avances y las transformaciones que experimenta el conocimiento científico. No obstante, el pronunciado avance que ha tenido el campo de la nanoquímica en particular y de las nanociencias en general, invita a considerar como necesaria la inclusión de esta subdisciplina como un eje renovador de los currículos química sobre todo en los niveles medio y superior. Esto redituara en una actualización del proceso de enseñanza-aprendizaje de la química, en la adquisición de una opinión crítica e informada sobre esta área de conocimientos en la ciudadanía y en la formación de vocaciones científicas en el campo.

En este trabajo se presentó un esbozo de una propuesta de abordaje de la nanoquímica que puede ser aplicable en el nivel medio superior, la cual está basada en el enfoque CTS-A y estructurada en tres etapas. Su implementación busca generar conocimientos e investigaciones que favorezcan la formación de vocaciones científicas y la construcción de opiniones informadas sobre el tema. Es importante señalar que, dicha propuesta es una primera aproximación al

tratamiento de la nanoquímica en el bachillerato, por lo que se buscará en futuras investigaciones cuya meta principal sea la obtención de recursos didácticos, robustecerla y mejorarla.

Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por el apoyo recibido en la elaboración de esta investigación documental, la cual forma parte del proyecto INFOCAB 2022 con folio PB200522.

Referencias

Aguayo-González, F., Zarzuela Roldán, E., y Lama-Ruiz, J. (2011). Nanotecnología y nanoquímica. *Sevilla Técnica, 36, 28-37. http://hdl.handle.net/11441/38339*

Alonso-Núñez, G. (2008). Nanoquímica: ingeniería de Nanomateriales*. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 1(1), 45-50. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2008.1.53559

Atkins, P. (2013). *What is Chemistry?.* UK: Oxford University Press.

Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2020). The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, *25*(1), 112. https://doi.org/10.3390/molecules25010112

Castro, E., Garcia, A. H., Zavala, G., & Echegoyen, L. (2017). Fullerenes in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*, *5*(32), 6523-6535. https://doi.org/10.1039/C7TB00855D

Contreras, R., y Cardozo, E. (2015). Conceptos de Nanoquímica. En Laréz-Velásquez, C, Koteich-Katib,S., y López-González, F. (eds.), *Nanotecnología: fundamentos y aplicaciones*, Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Delgado, G. C., y Magaña, E. L. (2012). Diálogo para el avance científico y tecnológico a la nanoescala. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, *5*(1), 82-102. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45168

ENCCH (2016). *Programas de estudio. Área de Ciencias Experimentales. Química III-IV*. México: UNAM. Disponible en: https://www.cch.unam.mx/sites/default/files/programas2016/QUIMICA_III_IV.pdf

Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science magazine (Caltech),* 23, 22-36.

Fesenko, O., & Yatsenko, L. (2018). *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*. Springer International Publishing.

García-Betancourt, M. (2017). Perspectivas para la innovación en educación con nanociencia y nanotecnología. *Revista de educación y desarrollo*, 41, 93-101.

García, N. G. (2013). Electrospinning: una técnica fascinante para la obtención de nanofibras poliméricas. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*, (677), 166-173.

López-Quintela, M. (2015). Nanoquímica: Una verdadera revolución científico-tecnológica. *Panorama social*, (21), 39-50.

Martín, N. (2011). Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos. *Arbor*, *187*(Extra_1),115–131. https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1117

Martín, J., Camacho, M., y Vega, J. (2013). Influencia de las nanopartículas de sílice en polímeros termoplásticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 6(11), 40-51. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2013.11.50003

Meinguer, J. (2019). La comunicación de la nanotecnología a través del análisis crítico de textos informales**.** *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, *12*(22), 3-35. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2019.22.61953

Meinguer, J., y Pérez, M.C. (2021). Desarrollo y evaluación de elementos de pensamiento crítico sobre la química verde en el bachillerato. *Investigación en la Escuela*, 103, 106-124. https://doi.org/10.12795/IE.2021.i103.08

Much, R. A., Winkelmann, K., & Hugerat, M. (2022). *Nanochemistry for Chemistry Educators*. UK: Royal Society of Chemistry.

Munuce, A. (2014). Biografía no autorizada de las nanopartículas, en Silvestri, S., Munuce, A. y Alassia, M., Seferian, A., Reviglio A, y Soria, L. *Nanotecnología Hoy: el desafío de conocer y enseñar*, 41-63, Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación.

ONU (2019). *Informe Mundial sobre el Desarrollo Sostenible 2019: El futuro es ahora—la ciencia al servicio del desarrollo sostenible—*. Grupo independiente de científicos designados por el secretario general. Naciones Unidas.

Ozin, G., & Arsenault, A. (2015). *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*. UK: Royal Society of Chemistry Publishing.

Pagliaro, M. (2015). Advancing nanochemistry education. *Chemistry–A European Journal*, *21*(34), 11931-11936. https://doi.org/10.1002/chem.201501042

Pyrrho, M., & Schramm, F. R. (2019). Cruces entre salud colectiva y bioética: la nanotecnología como objeto-modelo. *Revista Bioética*, *27*(4), 587-594. https://doi.org/10.1590/1983-80422019274341

Ribeiro, A., Godoy, G., Neto, L., y de Souza-Filho, M. (2018). Holografía y realidad virtual en la enseñanza de nanotecnología: Nuevos horizontes dirigido a educación secundaria. *MOMENTO*, (56E), 34-45. https://revistas.unal.edu.co/index.php/momento/article/view/71645

Santos, R., & Auler, D. (2019). Práticas educativas CTS: busca de uma participação social para além da avaliação de impactos da Ciência-Tecnologia na Sociedade. *Ciência & Educação (Bauru)*, *25*(2), 485-503. https://doi.org/10.1590/1516-731320190020013

Sánchez-Mora, C., y Tagüeña, J. 2011. El manejo de las escalas como obstáculo epistemológico en la divulgación de la nanociencia. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 4(2), 83-102. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.2.45011

Sebastián, V. (2018). Nanocristales, nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, *26*(3), 306-314. https://www.raco.cat/index.php/ECT/article/view/343169

Serena, P. 2013. Acercando la Nanotecnología a la sociedad: la exposición un paseo por el nanomundo**,** Revista *Digital Universitaria*, 14 (4), disponible en: http://www.revista.unam.mx/vol.14/num4/art29/index.html

Serena, P., Giraldo, N., Takeuchi, N. y Tutor J. (2014). *Guía didáctica para la enseñanza de la nanotecnología en la educación secundaria*, Madrid: nanoDYF. https://cutt.ly/qcCRR3M

Takeuchi, N. (2011). *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo.* México: FCE-UNAM.

Vilches, A., Gil, D., y Paia, J. (2011). De CTS a CTSA: Educación por un futuro sostenible. En Pereira., W y Auler, D. (Coords*.), CTS e educação científica: desafios, tendências e resultados de pesquisa*. Brasil: Universidade de Brasília, 185-209.

Implementación de las prácticas de Química Inorgánica en la nueva Licenciatura en Ingeniería Ambiental de la FI UNAM

Pérez León Antonia 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/junio/2022

Aceptado:
24/noviembre/2022

Palabras clave:
Practicas
laboratorio
Ingenierí aAmbiental

Keywords:
Practices
laboratory
Engineering environmental

RESUMEN

El 15 de agosto de 2018 el Consejo Universitario de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) aprobó la licenciatura en Ingeniería Ambiental, la cual se impartirá en la Facultad de Ingeniería a partir del semestre 2020-1, con el objetivo de formar profesionales de alto nivel, capaces de planear, diseñar, ejecutar y operar infraestructura relacionada con el medio ambiente. La asignatura de Química Inorgánica, por su aportación al perfil profesional, debe impartirse en el segundo semestre de la carrera, además soporta a las asignaturas posteriores de Fisicoquímica para Ingeniería Ambiental y Química Orgánica. Por lo anterior, fue necesario establecer un grupo colegiado de profesores para realizar el proceso de Diseño, Desarrollo, Verificación y Validación de las prácticas correspondientes de química inorgánica. De igual forma, se realizaron cursos de capacitación docente, para que el personal docente, conociera y realizara las prácticas antes de implementarlas en el semestre 2021-1.

ABSTRACT

On August 15, 2018, the University Council of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) approved the degree in Environmental Engineering, which will be taught in the Faculty of Engineering from semester 2020-1, with the aim of training professionals in high level, capable of planning, designing, executing, and operating infrastructure related to the environment. The subject of Inorganic Chemistry, due to its contribution to the professional profile, must be taught in the second semester of the degree, it also supports the subsequent subjects of Physical Chemistry for Environmental Engineering and Organic Chemistry. Due to the above, it was necessary to establish a collegiate group of professors to carry out the process of Design, Development, Verification and Validation of the corresponding practices of inorganic chemistry. Similarly, teacher training courses were held, so that the teaching staff knew and carried out the practices before implementing them in the 2021-1 semester.

Introducción

En 2018 el Consejo Universitario de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) aprobó la licenciatura en Ingeniería Ambiental, la cual se impartirá en la Facultad de Ingeniería a partir del semestre 2020-1, con el propósito de aplicar los métodos de la ingeniería para la protección de la salud pública y del ambiente.

La asignatura de Química Inorgánica, por su aportación al perfil profesional, debe impartirse en el segundo semestre de la carrera en la División de Ciencias Básicas (DCB), cuando el estudiante ya ha cursado algunas asignaturas de Matemáticas y Física, necesarias para conocer y entender los fenómenos y principios analizados en esta asignatura, ya que son las bases de los principios y teorías en la mayoría de las asignaturas y definen la estructura del lenguaje ingenieril.

Además, soporta a las asignaturas posteriores de Fisicoquímica para Ingeniería Ambiental y Química Orgánica; promoviendo en el estudiante la habilidad del trabajo en el laboratorio.

En la División de Ciencias Básicas, que da servicio a todas las carreras de la Facultad, opera el laboratorio de Química, el cual se encuentra certificado bajo la norma ISO 9001:2015.

Es por ello, que a partir del semestre 2020-1, se comenzó a trabajar con los miembros del grupo colegiado para el Diseño y Desarrollo de las prácticas de laboratorio de Química Orgánica (modalidad presencial), el cual se implementó en el semestre 2020-2, quedando inconcluso el trabajo, esto debido a la pandemia del COVID-19.

Sin embargo, durante el intersemestre 2020-2, el grupo colegiado se dio a la tarea de trabajar en un nuevo manual de prácticas para el laboratorio de Química Inorgánica en su modalidad a distancia, con el fin de implementarlo en el semestre 2021-1. En el semestre 2022-1 se finalizó el manual de prácticas modalidad presencial, para implementarlo en el semestre 2022-2, con el fin de verificarlo y validarlo con los profesores y alumnos.

Desarrollo

El procedimiento de Diseño y Desarrollo de prácticas (PRDO-10) de forma presencial o a distancia, se lleva a cabo desde la designación de miembros para formar un grupo colegiado para la asignatura, con la función de revisar, verificar y validar las prácticas propuestas para el manual, hasta el análisis de la información generada por la validación de los profesores que la imparten y de alumnos que llevan dicha asignatura.

Para diseñar las prácticas que contendría el manual de prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica, se comenzó por la revisión del Programa de Estudio de la asignatura (Figura 1),

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE ESTUDIO

QUÍMICA INORGÁNICA		2	10
Asignatura	Clave	Semestre	Créditos

CIENCIAS BÁSICAS	COORDINACIÓN DE FÍSICA Y QUÍMICA	INGENIERÍA AMBIENTAL
División	Departamento	Licenciatura

Asignatura:		Horas/semana:		Horas/semestre:	
Obligatoria	X	Teóricas	4.0	Teóricas	64.0
Optativa		Prácticas	2.0	Prácticas	32.0
		Total	6.0	Total	96.0

Modalidad: Curso teórico-práctico

Seriación obligatoria antecedente: Ninguna

Seriación obligatoria consecuente: Química Orgánica, Fisicoquímica para Ingeniería Ambiental

Objetivo(s) del curso:
El alumno distinguirá las propiedades físicas y químicas de las sustancias, considerando los conceptos básicos de la estructura de los átomos, iones y moléculas, así como la forma en que interactúan para producir sustancias nuevas.

Temario

NÚM.	NOMBRE	HORAS
1.	Tabla periódica	4.0
2.	Enlaces químicos	4.0
3.	Estequiometría	8.0
4.	Equilibrio químico	10.0
5.	Acidez y basicidad	10.0
6.	Termodinámica y cinética	10.0
7.	Química Analítica	10.0
8.	Química en los sistemas naturales	8.0
		64.0
	Actividades prácticas	32.0
	Total	96.0

Figura 1. Programa de Estudios de la asignatura de Química inorgánica.

La asignatura de Química Inorgánica juega un papel muy importante dentro del plan de estudios de la licenciatura en Ingeniería Ambiental, ya que muchos procesos de tratamiento se explican mediante procesos físicos, químicos, biológicos e indudablemente bioquímicos. Sabiendo que la Química estudia la composición, estructura y propiedades de la materia, como los cambios que ésta experimenta durante las reacciones químicas y su relación con la energía, es también empleada para procesos ingenieriles. Aunque la industria química es muchas veces asociada a los problemas ambientales, también se ha dado la búsqueda de soluciones a estos problemas y el surgimiento de conceptos como el de tecnologías limpias y desarrollo sostenible.

La asignatura de Química Inorgánica proporciona al ingeniero ambiental las bases para el análisis y comprensión de estas ideas que formarán parte de su conciencia y perfil profesional.

En función de la importancia de esta asignatura como la primera donde el estudiante utiliza métodos de análisis químico cuantitativo para obtener información de la materia y la interpretación de los resultados obtenidos, es necesario que el docente como facilitador del aprendizaje, introduzca al estudiante a los principios esenciales de los temas contemplados en el programa de la asignatura.

El temario de la asignatura se organiza en ocho temas o unidades, en donde se vio la necesidad de asignar prácticas, considerando la infraestructura, el material y equipo, con que se cuenta en el laboratorio de Química, así como, el tiempo de realización de las mismas, 2 horas cada una y distribuidas de la siguiente manera:

Tema 1. Tabla periódica. La Tabla Periódica es el marco que sirve como base a gran parte de nuestra comprensión de la Química Inorgánica. En este tema se proporciona la información básica para el estudio detallado posterior de los elementos químicos y su reactividad.

Práctica de laboratorio. Se tiene diseñada la práctica: *Determinación de la densidad de disoluciones y sólidos*. En esta práctica se busca que los alumnos adquieran la habilidad para manipular el material de laboratorio durante el manejo y preparación de sustancias. La densidad es una propiedad que muestra carácter periódico y que puede medirse con facilidad en el laboratorio para que, mediante el manejo correcto de datos y con base en los valores reportados en la literatura, se pueda identificar una sustancia.

Tema 2. Enlaces químicos. Los enlaces son muy importantes porque, conociendo los mecanismos de enlace químico, el estudiante puede comprender las interacciones de la materia al formar y separar sustancias. El enlace (iónico. covalente, metálico) es la base para que al combinar una sustancia con otra se pueda generar una nueva con características y propiedades diferentes.

Práctica de laboratorio. Se tiene diseñada la práctica: *Cristales*. En esta práctica se utiliza el sulfato de cobre, ya que es una sustancia de bajo costo y puede deshidratarse con facilidad y al interactuar con agua, permite la formación rápida de cristales con forma definida, permitiendo al alumno determinar la estructura de la celda unitaria del compuesto.

Además, esta sustancia posee una baja toxicidad por lo que puede garantizarse la seguridad de los alumnos y la generación de residuos que pueden ser reutilizados.

Tema 3. Estequiometría. La mayoría de los problemas relacionados con contaminación ambiental que enfrentamos en nuestra actividad profesional tiene un contenido importante de Física y Química. Incluso la descripción más cualitativa de problemas tales como el efecto invernadero, la disminución de la capa de ozono, la contaminación de aguas subterráneas y del aire, así como la lluvia ácida requieren la comprensión de algunos conceptos básicos de las ciencias exactas. Problemas ambientales comunes están relacionados con la descarga de sustancias al ambiente líquido o gaseoso y el impacto de dichas descargas en el medio ambiente. De igual modo, muchas soluciones a problemas ambientales pueden ser estudiadas a partir de una serie de conceptos técnicos muy simples, pero a la vez muy efectivos, tales como las leyes y cálculos estequiométricos.

Práctica de laboratorio. Se tienen diseñadas las prácticas: *Preparación y Conductividad de disoluciones, Ley de la Conservación de la Materia y Cálculo del rendimiento porcentual.* Estas prácticas están dirigidas a que los alumnos distingan y cuantifiquen las cantidades de materia que participan en distintos procesos físicos y químicos. Durante estas sesiones, se realizan distintos experimentos para que los alumnos conozcan diferentes procesos químicos e identifiquen los factores que los modifican. Estos experimentos están diseñados para realizarse con materiales y reactivos inocuos y que generan residuos en pequeñas cantidades y de fácil tratamiento para su confinamiento.

Tema 4. Equilibrio Químico. El estudiante debe comprender los aspectos teóricos del equilibrio químico, su importancia en los procesos químicos, la implicación de la condición de equilibrio, la información que puede ser obtenida de la misma. También debe ser capaz de establecer la expresión de la constante de equilibrio para diversos sistemas y estimar el valor de dicha constante en diferentes casos prácticos.

Tema 5. Acidez y basicidad. Se aborda un caso particular del equilibrio químico, que es el equilibrio ácido–base, desde los aspectos teóricos involucrados hasta los aspectos prácticos. Primero, se introduce al estudiante en la descripción y evolución de las teorías para clasificar a las sustancias como ácidos y bases. Una vez comprendidos estos aspectos fundamentales, se aborda el tema de pH, donde se enfoca al estudiante en la importancia de este parámetro, en las implicaciones químicas de su valor y la información que proporciona

sobre un sistema químico. Se le proporcionarán las herramientas para realizar los cálculos de pH y pOH.

Práctica de laboratorio. Se tiene diseñada la práctica que contempla los temas 4 y 5: *Equilibrio Químico*. El laboratorio cuenta con potenciómetros que miden distintas propiedades. En esta práctica se utilizan para la medición del pH de distintas disoluciones de ácido acético con el fin de determinar la constante de equilibrio de la disociación de dicho ácido y como éste es afectado por la adición de una sal con un ion común. Además, se efectúa una reacción química en equilibrio que involucra un cambio de color. El estado de equilibrio químico se desplaza a ambos lados del proceso por acción de la temperatura.

Tema 6. Termodinámica y cinética. Debe quedar claro que la Termodinámica es una ciencia y, quizá la herramienta más importante en la ingeniería, ya que se encarga de describir los procesos que implican cambios en temperatura, la transformación de la energía, y las relaciones entre el calor y el trabajo. La observación de la cinética química permite representar la evolución de los procesos a lo largo del tiempo y su influencia comprende desde los sistemas de producción hasta el estudio de los ecosistemas y organismos y su reacción ante estímulos del medio ambiente. La elaboración del concreto en la relación cemento–agua es otro ejemplo del estudio de la cinética, ya que la reacción es inmediata y puede acelerarse o retardarse mediante el uso de agentes externos.

Práctica de laboratorio. Se tienen diseñadas tres prácticas:

a) Termoquímica. Entalpía de disolución. En esta práctica se emplean los calorímetros con los que cuenta el laboratorio para que, mediante la medición de los cambios de temperatura durante un proceso químico, los alumnos puedan identificar los procesos termodinámicos involucrados en la disolución de dos compuestos iónicos. De manera adicional, las sustancias utilizadas poseen una baja toxicidad por lo que puede garantizarse la seguridad de los alumnos y, además, los residuos que se generan son inocuos.

b) Electroquímica. El laboratorio cuenta con los aparatos de Hoffmann para realizar la reacción de electrólisis del agua. Este proceso químico permite el empleo de las leyes de Faraday para que los alumnos calculen el rendimiento porcentual de la reacción, el valor de la constante de Avogadro e identifiquen un proceso químico no espontáneo.

c) Cinética Química. En esta práctica se emplean 4 disoluciones con concentraciones distintas que se combinan en distintas proporciones. Durante el experimento, el alumno mide el tiempo necesario para que aparezca un precipitado de color amarillo (azufre) como producto de la reacción. A partir de sus datos de concentración y tiempo, se espera que el alumno obtenga el modelo matemático que relaciona a la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos utilizados. Los residuos de azufre generados se tratan con óxido de calcio de forma que se pueden separar.

Tema 7. Química analítica. El estudiante desarrollará la habilidad para realizar titulaciones ácido–base, y para elaborar la curva de titulación e interpretar la información que proporciona dicha curva. También comprenderá en qué consisten los métodos gravimétricos de análisis y cómo se clasifican. Se busca abarcar el contenido teórico más relevante del curso, al proveer al estudiante de conocimientos necesarios para comprender los fenómenos que tienen lugar durante los procesos analíticos y su relación con el estudio de la calidad ambiental.

Práctica de laboratorio. Se tiene diseñada la práctica: *Titulación ácido-base.* En esta práctica los alumnos emplean la titulación como un método para la determinación de la concentración de una muestra de vinagre. La titulación es uno de los métodos de cuantificación más utilizados en la industria y en las actividades de campo de diversas áreas. Además, se emplean sustancias de bajo costo para realizar los experimentos y se minimizan las cantidades de reactivos químicos para generar muy pocos residuos.

Tema 8. Química de los sistemas naturales. En este tema se tratarán cuestiones relacionadas con los sistemas naturales y sus constituyentes (hidrósfera, atmósfera y litósfera) que con ayuda de la química se podrán comprender mejor.

Este tema es esencialmente conceptual, por lo que se consideró que no era necesario programar una práctica al respecto.

En la Figura 2, se muestra el índice de las prácticas que integran el Manual de prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica.



	Manual de prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica	Código:	MADO-78
		Versión:	01
		Página	2/89
		Sección ISO	8.3
		Fecha de emisión	24 de enero de 2020
Facultad de Ingeniería		Área/Departamento: Laboratorio de Química	
La impresión de este documento es una copia no controlada			

Índice de prácticas

Práctica	Nombre de la práctica	Página
1	EQUIPO DE LABORATORIO Y MEDIDAS DE SEGURIDAD	3
2	PROPIEDADES MAGNÉTICAS	11
3	EL CICLO DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO	19
4	LEY DE LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA	25
5	PREPARACIÓN Y CONDUCTIVIDAD DE DISOLUCIONES	33
6	CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	41
7	EQUILIBRIO QUÍMICO	48
8	CAMBIO ENERGÉTICO EN DISOLUCIONES	56
9	ELECTROQUÍMICA. ELECTRÓLISIS DE DISOLUCIONES ACUOSAS Y CONSTANTE DE AVOGADRO	62
10	CINÉTICA QUÍMICA	73
11	TITULACIÓN ÁCIDO-BASE. DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO EN EL VINAGRE	82

Figura 2. Indice de prácticas del Manual de prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica.

Para cada una de las prácticas, los miembros del grupo colegiado, realizaron las actividades siguientes:

1. Revisión de los objetivos generales y del contenido en el programa de la asignatura.
2. Consulta de referencias bibliográficas para la práctica.
3. Planificación del número adecuado de prácticas y de horas destinadas al desarrollo de éstas.
4. Selección y enunciado de los apartados que describen la práctica, como son título de la práctica, objetivo(s), introducción, material y equipo, desarrollo de las actividades, referencia recomendada y cuestionario previo.

Una vez verificadas y validadas cada una de las prácticas, se propuso un curso de capacitación docente, para la puesta en marcha de las prácticas, donde, se hicieron mejoras a la mismas. El curso se impartió en el intersemestre 2021-2, con una duración de 20 horas, durante una semana de 4 horas diarias y con una participación del 65% de los profesores que imparten alguna de las asignaturas de Química que se ofrecen en la División de Ciencias Básicas.

El manual de prácticas para el Laboratorio de Química Inorgánica se implementó por primera vez en el semestre 2022-2, una vez que se regresó a las actividades presenciales, esto después de casi dos años de realizar clases a distancia, debido a la pandemia mundial de COVID-19. En donde, se aplicó la encuesta de validación a 2 profesores que impartieron la asignatura y a una población aproximada de 70 alumnos.

Algunos comentarios importantes que indicaron los profesores y alumnos a través de la encuesta de validación son las siguientes:

- Prácticas son apropiadas con los temas del plan de estudio de la asignatura.
- Las prácticas se complementan con la ayuda de los simuladores empleados en las prácticas del manual a distancia.
- El material de laboratorio es adecuado para el desarrollo de las prácticas.
- El tiempo asignado para la realización de las prácticas es el adecuado.
- Hay prácticas que están desfasadas de la teoría, implica invertir más tiempo en la explicación teórica.

Cabe mencionar que, en el programa de estudio, se agrupan las aplicaciones y alcances más importantes de la asignatura y su contribución al perfil del Ingeniero Ambiental. Con estos temas y prácticas, se pretende mostrar el progreso actual en esta disciplina y los retos que se deben afrontar. Se sugieren actividades de aprendizaje que permitan un desarrollo más significativo de las competencias en el estudiante. Se busca que la formalización del aprendizaje sea a través de la observación, la reflexión, la solución de problemas, la exposición de temas y su discusión.

Conclusiones

Durante el curso, es muy importante que el estudiante valore las actividades que realiza y comprenda que está adquiriendo las competencias necesarias para abordar otras asignaturas de su formación profesional. Asimismo, se pretende que el estudiante aprecie la importancia del conocimiento adquirido y generado y desarrolle hábitos de estudio y de trabajo, para adquirir características tales como la curiosidad, la puntualidad, el entusiasmo, el interés, la tenacidad, la flexibilidad y la autonomía.

Con respecto al diseño y desarrollo de las prácticas, se estableció un grupo colegiado de profesores para realizar el proceso de diseño, desarrollo, verificación y validación de las prácticas. Para ello, se identificó la metodología a seguir, los recursos e infraestructura y el recurso humano.

Para los miembros del grupo colegiado y docentes, no fue suficiente que se haya concluido con el manual de prácticas, sino que fue necesario actualizarse y participar en el programa de capacitación, en nuestro caso, en la impartición del conjunto de prácticas de la nueva asignatura de química inorgánica de la carrera de Ingeniería Ambiental.

Las prácticas fueron validadas durante el semestre 2022-2 por parte de los profesores que imparten la asignatura, así como, por los alumnos inscritos al laboratorio. Con las validaciones, se verificaron los objetivos y las actividades indicadas para cada una de las prácticas, todo ello, apegado al plan de estudios de la asignatura de Química Inorgánica.

En definitiva, con la asignatura teórica-práctica de Química Inorgánica, un ingeniero ambiental podrá describir, entender y analizar en forma integral que la mayoría de los problemas ambientales están interrelacionados y que constituyen una gran amenaza para nuestro planeta. Además, es necesario que desarrolle valores y actitudes conscientes para participar y mejorar la calidad de vida.

Referencias

Facultad de Ingeniería, UNAM. (2018). Proyecto de creación del plan de estudios de la licenciatura en Ingeniería Ambiental Sistema Escolarizado. Tomo I. México: Facultad de Ingeniería, UNAM. https://consejofi.fi-a.unam.mx/planes_estudio/Ingenieria%20ambiental/3.%20INGENIERIA%20AMBIENTAL%20TOMO%20l.pdf

Facultad de Ingeniería, UNAM. (2018). Proyecto de creación del plan de estudios de la licenciatura en Ingeniería Ambiental Sistema Escolarizado. Tomo II. México: Facultad de Ingeniería, UNAM. https://consejofi.fi-a.unam.mx/planes_estudio/Ingenieria%20ambiental/3.%20INGENIERIA%20AMBIENTAL%20TOMO%20II%20.pdf

Hernández, M. (16 de Agosto de 2018). Aprobó el CU la licenciatura en Ingeniería Ambiental. Gaceta UNAM: https://www.gaceta.unam.mx/aprobo-el-cu-la-licenciatura-en-ingenieria-ambiental/

Jiménez Cisneros, B. E. (2001). La Contaminación Ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada. México: Limusa Noriega Editores.

Laboratorio de Química. (24 de Enero de 2020). Manual de Prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica. México: Facultad de Ingeniería, UNAM. https://dcb.ingenieria.unam.mx/wp-content/themes/tempera-child/CoordinacionesAcademicas/FQ/Q/LQ/MADO-78%20(Revisado%202022-2).pdf

Estrategías de Enseñanza Aprendizaje

Secuencia didáctica aplicada al proyecto terminal de la unidad de aprendizaje: Tratamiento del agua

Castañón Alonso Sandra Luz[1]*, Hernández Rojas María Elena[2], Hernández Ochoa Beatriz[1], Morales Saavedra Omar Gabriel[3], Romero Galarza Adolfo[4], Almaraz Girón Marco Antonio[5]

[1]Laboratorio de Investigación en Inmunoquímica, Unidad de Investigación en Inmunología Proteómica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México.

[2]Departamento de Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Km. 7 vía al Aeropuerto, Manizales C.P. 4-72, Colombia.

[3]Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México.

[4]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas V. S/N, Saltillo, Coahuila C.P. 25280, México.

[5]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: sandracastason@yahoo.com.mx ORCID *: 0000-0003-4874-5151

Recibido:
06/agosto/2022

Aceptado:
26/noviembre/2022

Palabras clave:
Secuencia didactica, ensenanza-aprendizaje, conciencia en el cuidado del agua

Keywords:
Didactic sequence, teaching-learning, awareness in water care

RESUMEN

El propósito de este proyecto es promover la participación de alumnos, directivos, docentes, así como cualquier miembro de la comunidad local, en el cuidado del agua, sensibilizando a toda esta comunidad, mediante campañas de difusión y distribución de folletos, sobre el uso y cuidado responsable del agua, se pretende lograr a través de la aplicación de una secuencia didáctica enfocada a un proyecto final, haciendo uso de material didáctico, trabajo teórico y experimental hecho por los estudiantes y la ciencia como herramienta en el desarrollo de algunas habilidades y lograr el aprendizaje de los alumnos. Se pretende hacer el trabajo por equipo en el que harán diversas propuestas para solucionar algunos problemas que se relacionan con el desperdicio del agua, la contaminación del agua y la falta de conciencia de la sociedad.

ABSTRACT

The purpose of this project is to promote the participation of students, directors, teachers, as well as any member of the local community, in caring for water, raising awareness in the entire community, through dissemination campaigns and distribution of brochures, on the use and Responsible care of water, is intended to be achieved through the application of a didactic sequence focused on a final project, making use of didactic material, theoretical and experimental work done by students and science as a tool in the development of some skills and achieve student learning. It is intended to work as a team in which they will make various proposals to solve some problems related to water waste, water pollution and lack of awareness in society.

Introducción

La Licenciatura en Ingeniería Hidrológica del departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-I forma profesionales con sólidos conocimientos científicos, capaces de contribuir de manera comprometida a la satisfacción de necesidades sociales y al desarrollo de diferentes actividades económicas en las cuales el agua es el principal insumo.

Un tema de suma importancia y que probablemente sea el más relevante en este tipo de investigaciones es la docencia, la cual, es una actividad compleja que mantiene presentes tres elementos tan fundamentales como dinámicos: el docente, los alumnos y el objeto de conocimiento. La docencia del siglo XXI, atenta al devenir histórico y cultural de los últimos tiempos, tiene que reconocer estas aspiraciones de la sociedad. Pero también, los docentes nos nutrimos de la cultura y llegamos a socializar el conocimiento con ese aire cultural que respiramos. Es cierto, pero vale la pena luchar día a día por no ser indiferentes a los cálculos de la tradición radical e imaginar con nuestros alumnos proyectos alternativos de aprendizaje, de vida con verdadera inteligencia social (Cabrera y Orozco; 2017).

El vertiginoso desarrollo alcanzado por la ciencia y la tecnología en las últimas décadas ha revolucionado la sociedad, que demanda de los sistemas educacionales nuevas formas de enseñanza toda vez que este mismo, se convierte en fuente de conocimiento y objeto de aprendizaje. Hoy el docente más que enseñar la nueva materia debe dotar a sus estudiantes de habilidades que les permitan la construcción de saberes; se necesita de discentes caracterizados por un alto grado de independencia cognoscitiva, fenómeno que reclama de nuevos roles de los sujetos que intervienen en el proceso de enseñanza-aprendizaje (Espinoza-Freire et al; 2017).

Haciendo uso del documento expuesto por (Castillo; 2018): El aprendizaje es el proceso a través del cual se modifican, adquieren habilidades, destrezas, conocimientos, conductas o valores como resultado del estudio, la experiencia, la instrucción, el razonamiento y la observación. El aprendizaje humano está relacionado con la educación y el desarrollo personal. En lo referente al aprendizaje-conocimiento: Los especialistas conocedores en los distintos entornos (directivos, profesores, técnicos, investigadores, etc.) tienen en las teorías relacionadas, un campo de vasto interés e importancia para desarrollar correctamente su función. No existe aprendizaje de conocimientos sin percepción, por eso, en este último se incluye el proceso perceptivo. Pero no sólo percibimos de forma diferente, también interactuamos y respondemos a los ambientes de este de manera distinta. Hay personas que aprenden mejor en grupo, algunos prefieren trabajar solos, a otros colaboradores les gusta experimentar por su cuenta antes de que alguien más se los enseñe.

Según Skinner (Quispe; 2012) el sujeto no absorbe pasivamente el conocimiento del mundo, sino que debe jugar un papel activo y explica cómo las personas aprenden haciendo, experimentando y ensayando. El método básico de enseñanza es la transmisión de los conocimientos; el papel del sujeto ha llevado a debates constantes en pedagogía sobre todo en lo que al ámbito del uso de las nuevas tecnologías se refiere. En lo relacionado a la naturaleza del aprendizaje, éste ocurre cuando el sujeto cambia su conducta debido a la experiencia: Según Skinner, las fatalidades varían de persona a persona, según las características genéticas y los estímulos o refuerzos recibidos a lo largo del tiempo.

Por otra parte, se ha abordado el siguiente cuestionamiento ¿Cómo hacer que los alumnos se hagan responsables de su aprendizaje? Para explicar en estudiantes universitarios los comportamientos académicos negativos y la falta de perseverancia asociados indebidamente a una falta de responsabilidad, se emplea el modelo del Consortium on Chicago School Research (CCSR). (Ramos; 2018). El modelo CCSR examina lo que incide directa e indirectamente en el desempeño académico. Es importante reconocer en principio el contexto sociocultural del alumno, cuáles son sus antecedentes, características y problemas económicos o familiares. Después, identificar cuál es el contexto escolar y del salón de clase. Así, de acuerdo con la Figura 1 (que muestra de manera general las interrelaciones de todos los elementos), lo primero que se examina como influencia en el desempeño académico desde el caso específico de una clase, son los comportamientos académicos.

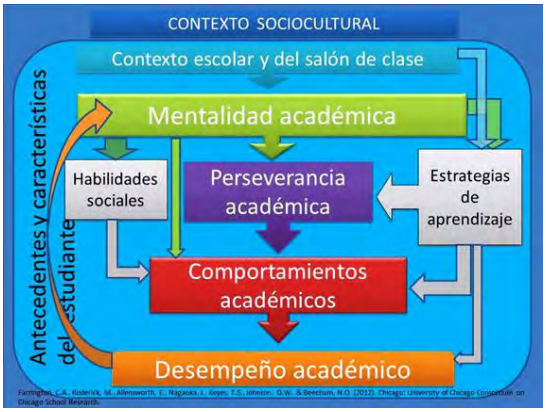


Figura 1. Modelo de influencia, desde la psicología cognitiva, de diferentes elementos en el desempeño académico en el aula

desarrollado por el University of Chicago Consortium on Chicago School Research (CCSR) (Ramos; 2018).

De acuerdo con lo anteriormente planteado, se concluye que dichos comportamientos son resultado de la falta de estrategias o problemas con la mentalidad académica derivados de métodos didácticos que no incorporan en su planificación a las habilidades no cognitivas.

La elaboración de una secuencia didáctica es una tarea importante para organizar situaciones de aprendizaje que se desarrollarán en el trabajo de los estudiantes. El debate didáctico contemporáneo, enfatiza la responsabilidad del docente para proponer a sus alumnos actividades secuenciadas que permitan establecer un clima de aprendizaje (Díaz-Barriga; 2013).

Retomando algunas definiciones sobre una secuencia didáctica es posible llegar a un manual para elaborar una secuencia didáctica, esto implica contemplar la sucesión de actividades de aprendizaje que con la mediación del docente se pondrán en marcha, para el desarrollo en los alumnos, de ciertas competencias establecidas (Chambean; 2012).

Por otra parte, como apoyo en la parte experimental, se puede hacer uso de la V de Gowin, o Diagrama UVE (Figura 2) ya que es una herramienta para "aprender a aprender", diseñada por los mismos creadores de los Mapas Conceptuales. Esta técnica sirve para propiciar el establecimiento de relaciones entre aspectos conceptuales y metodológicos al estudiar un contenido en particular. Incentiva el meta-aprendizaje pues al elaborarla se pueden interrelacionar los contenidos conceptuales estudiados con todos aquellos procedimientos llevados a cabo para aprender esos conceptos. En ciencias naturales, la V de Gowin ha probado ser un excelente instrumento para evaluar el aprendizaje en la realización de trabajos experimentales, esta herramienta es muy conveniente en la mayoría de los laboratorios de las ciencias exactas (Grisolía; 2013; Herrera et al; 2012; Ruíz et al; 2005; Vizcaya et al; 2009).



Figura 2: Esquema de V de Gowin (Grisolía; 2013).

Metodología

A continuación, se presenta la propuesta de secuencia didáctica para la asignatura: Tratamiento del agua, que considera las actividades que a continuación se mencionan y describen más adelante

a) Apertura
b) Desarrollo
c) Estructura y presentación del proyecto final

Unidad temática: Tratamiento del agua
Ubicación de secuencial dentro del curso general: Proyecto final

Tema general

Cuidado y concientización de la problemática del agua en la sociedad contemporánea

Título: Manejo, tratamiento y cuidado del agua.

Conocimientos previos: física y química del agua, así como de las principales tecnologías para su tratamiento y normatividad nacional e internacional relacionada.

Duración de la secuencia y número de sesiones previstas: Dos sesiones de 90 minutos

Finalidad, propósitos u objetivos

El propósito de este proyecto es promover la participación de alumnos, directivos, docentes, así como cualquier miembro de la sociedad en el tema del cuidado del agua, sensibilizando a toda esta comunidad, y sociedad mediante campañas de difusión y distribución de folletos, sobre el uso y cuidado responsable del agua.

Objetivo didáctico

A través de los conocimientos adquiridos durante el curso de Tratamiento del agua y de las actividades culturales, hacer propuestas factibles para el adecuado manejo y cuidado del agua.

El formato del proyecto se ajustará a la siguiente estructura:

-Portada

Hoja 1: presentar un párrafo del poema de Pablo Neruda titulado "Las piedras del cielo" y un pequeño análisis del texto de Octavio Paz, "Mi vida con la ola".

Hoja 2: Análisis de los documentales "Las guerras del agua" "Las guerras del agua análisis de Alfredo Jalife" y "H_2Omx"

Hoja 3: Lectura y análisis de escrito: carta escrita en 2070

Hoja 4: Lectura y análisis del libro: La mundialización de la ética" de Peter Kemp

Hoja 5: Por último, expresar en un párrafo de media cuartilla o más, el sentimiento naciente al escuchar la pieza musical "Water Music" de George Frideric Handel

-Conclusiones

Actividades de apertura:

Visita al museo del cárcamo de Chapultepec (Figura 3).



Figura 3. Tomada por los alumnos del trimestre 21-I y 19-O

Añadir en la primera hoja del proyecto, un párrafo del poema de Pablo Neruda (Figura 4) titulado "Las piedras del cielo" y un pequeño análisis del texto de Octavio Paz, "Mi vida con la ola" (Figura 5 y 6).

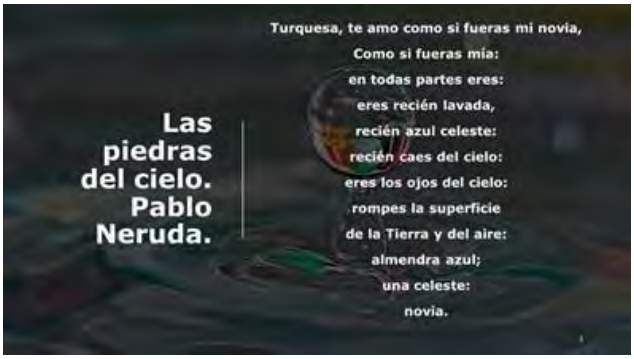


Figura 4. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-P

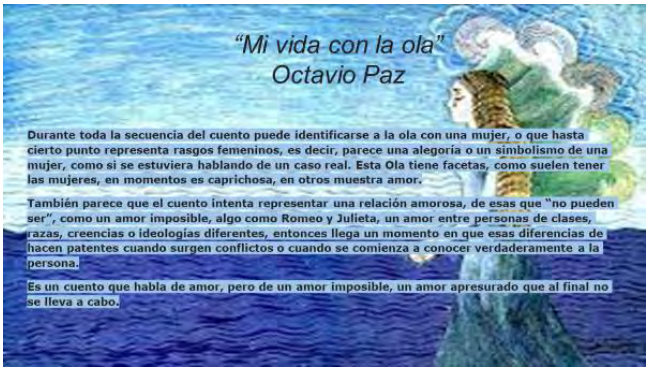


Figura 5. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-O



Figura 6. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-P



Figura 7. Alumnos de tratamiento del trimestre 21-P

Análisis de los documentales "Las guerras del agua" "Las guerras del agua análisis de Alfredo Jalife" y "H_2Omx" (Figuras 7 y 8).



Figura 8. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-I

Lectura y análisis de escrito: carta escrita en 2070. Lectura y análisis del libro: La mundialización de la ética" de Peter Kemp. Por último, expresar en un párrafo de media cuartilla o más, el sentimiento naciente al escuchar la pieza musical "Water Music" de George Frideric Handel (Figura 9).

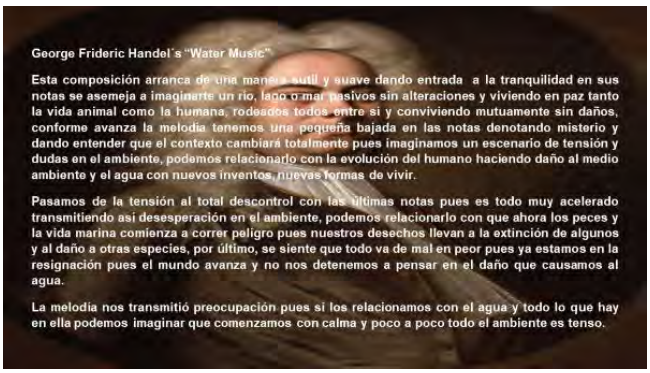


Figura 9. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-O

En la primera sesión, los estudiantes recibirán la información básica sobre el proyecto, a partir de la cual realizarán su propia investigación.

Resultados y discusión

Actividad de desarrollo

Se deberá hacer el proyecto por equipo en el que harán diversas propuestas para solucionar algunos problemas que se relacionan con el desperdicio, contaminación, la falta de conciencia de la sociedad y la prevención para el ahorro del agua. Esto se puede hacer en la universidad, un lugar concurrido como el zócalo capitalino, en su comunidad o localidad.

Recursos

Como parte de este proyecto, la estrategia para llegar al público en general es: diseñar una serie de separadores para libros (Figuras 10 y 11), con 3 tipos de formato, uno dirigido para el género masculino, otro para el femenino y un último a los infantes. Cada separador debe contener una frase representativa del tema, con ello se pretende sensibilizar a todas las personas y motivar en la gente un cambio en sus hábitos de vida como compromiso personal.



Figura 10. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-P



Figura 11. Alumnos de tratamiento del agua: trimestre 21-O

Se hacen las siguientes sugerencias para su elaboración:

a) Se propone que los estudiantes realicen algunas encuestas (Figuras 12-14) en lugares donde transite gente de diferentes niveles sociales, culturales y económicos, e.g. en la UAM Iztapalapa o zócalo capitalino. Pueden hacer uso de sus celulares para realizar pequeñas grabaciones y contemplarlas para su proyecto.

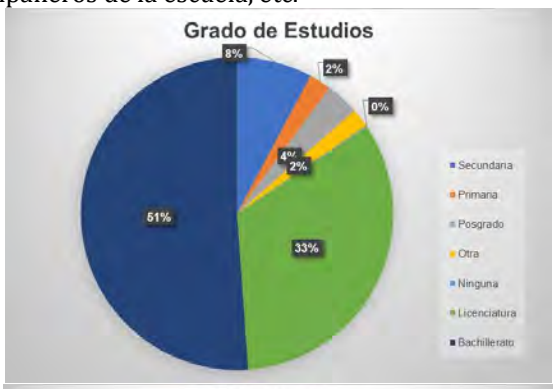


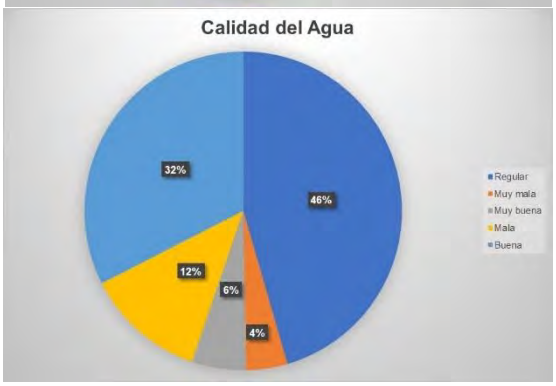
Figura 12. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-P



Figura 13. Alumnos de tratamiento del trimestre 18-O

b) La elaboración de encuestas también puede ser de manera virtual entre familiares, grupos de amigos, compañeros de la escuela, etc.





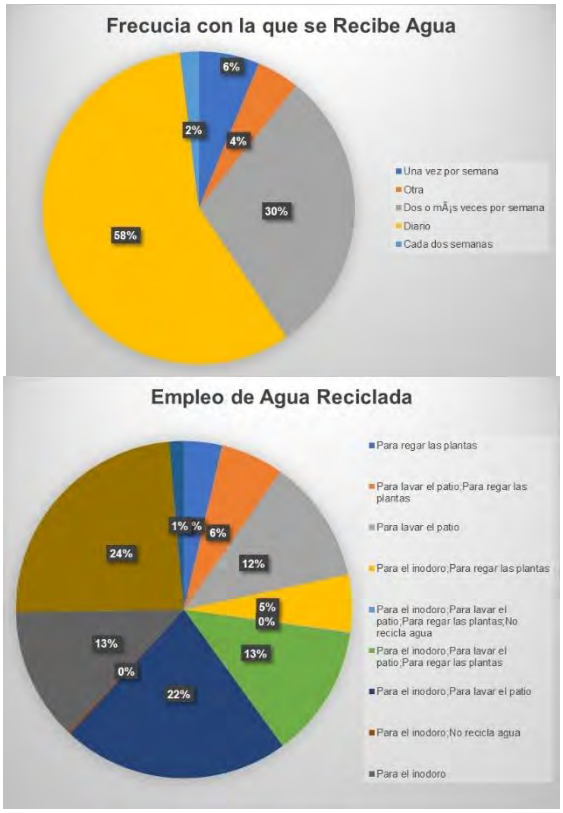


Figura 14. Alumnos de tratamiento del trimestre 21-O

c) Construcción de código QR en trípticos (Figura 15-18) o para ingresar a una de las redes sociales en donde se haya diseñado alguna página con la información.





Figura 15. Alumnos de tratamiento del trimestre 21-P



Figura 16. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-P



Figura 17. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-P



Figura 18. Alumnos de tratamiento del trimestre 21-I

d) Diseño de página web, facebook, instagram, etc. (Figuras 20 y 21).



Figura 19. Alumnos de tratamiento del trimestre 21-P



Figura 20. Alumnos de tratamiento del trimestre 18-O.

e) Elaboración de algún cuento, historieta, canción, etc. (Figuras 21 y22).



Figura 21. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-P



Figura 22. Alumnos de tratamiento del trimestre 20-I.

f) Lectura del documento: carta escrita en 2070 Publicada en abril del 2002 por Crónica de los Tiempos (Figura 23).

Se propone que el estudiante incluya la integración de marcos valóricos (Bernal; 2018) al análisis de casos, los cuales se presenta en la siguiente tabla 1:

Tabla 1. Marcos valóricos profesor-estudiantes

Actor	Posición defendida	Valores fundamentales implicados	Nivel jerárquico
Profesor	Concientización en el cuidado del agua a la población en general	Promover soluciones que se puedan ejercer individualmente	pragmático
Estudiantes	Proyecto "Cuidemos el agua"	1. Se debe de aprovechar las aguas pluviales 2. Tratar las aguas grises	Empírico
SEMARNAT	Responsabilidad del cumplimiento de LGEEPA y otras leyes y normas	Cumplimiento normativo	normativo
Pobla-ción	Asesoría técnica	Veracidad e integración de información	normativo
Medios de comuni-cación Acceso a la información Transparencia Nivel pragmático	Acceso a la información	Transparencia	pragmático
Científ-icos	Análisis indepen-diente, puente entre lo técnico y lo legal	Objetividad, veracidad, ciencia ética	Valórico pragmático, normativo pragmático
Población en contra	Reactividad ante el proyecto (rechazo)	Tradición, participación, ausencia de riesgos	valórico
Población a favor	Disminuir el consumo y desperdicioe xcesivo del agua	Económicos y ambientales	empírico



Figura 23. Portada del documento sobre carta.

g) Análisis y lectura del libro: La mundialización de la ética" de (Peter Kemp; 2007) (Figura 24).

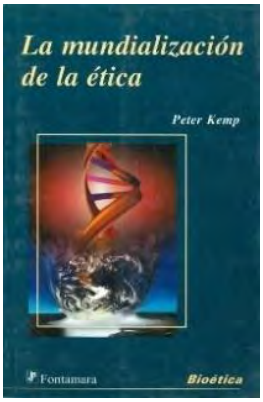


Figura 24. Portada del libro propuesto.

Conclusiones

El objetivo que se logró con el diseño de esta secuencia didáctica aplicada a un proyecto final de la Unidad de Enseñanza Aprendizaje (UEA) de tratamiento del agua, se vio reflejado a través de lo que se presentó en el trabajo descrito, a través de estructura y criterios de valoración del portafolio de evidencias.

Otro aspecto muy importante que fue contemplado es la visión cultural que se plasmó en el contenido del escrito, la cual fue una herramienta clave para que los alumnos pudieran expresar mucho mejor el ¨saber ver y sentir¨ que les proporciona el arte.

Finalmente, la idea principal era fomentar el aprendizaje del alumno y que hiciera uso de lo que se le proporcionó

para lograrlo y que a través del conocimiento pudiera explorar los alcances en el desarrollo de sus habilidades para alcanzarlo a través de las herramientas planteadas en el contenido del proyecto.

Agradecimientos

Queremos agradecer especialmente a todos los profesores Rodrigo Castillo Romero (Módulo 1), Luis Avelino Sánchez Graillet (Módulo 2), Emely Baché Ortega (Módulo 3), Rolando Javier Bernal Pérez (Módulo 4) que compartieron sus experiencias y conocimientos en el diplomado: *Un enfoque interdisciplinario para la enseñanza de las ciencias de la facultad de química de la UNAM.*

Muy en especial a Emely Baché por las sugerencias que hizo en la parte cultural de este trabajo a través de su curso de ciencia y arte: Las conexiones entre ciencias, artes y humanidades, y la necesidad de recuperar la dimensión estética de la enseñanza.

Referencias

Barriga A. (2013). Guía para la elaboración de una secuencia didáctica. Comunidad de conocimiento-UNAM, 1-15. México. Recuperado el 26 de mayo del 2022, de http://bit.ly/2cOIhul

Bernal Pérez R. (2018). Un enfoque interdisciplinario para la enseñanza de las ciencias. Módulo 4: Ciencia, valores y necesidades humanas: El papel de la ética y la axiología en la enseñanza de las ciencias.

Cabrera, M., Orozco, M.S. (2017). El docente en el siglo XXI El bolígrafo de Justo. Revista Académica de la ENP 3, No.7, 4 pp. 1-4. México. Recuperado mayo 31 del 2022, de http://enp3.unam.mx/revista/el_boligrafo_de_justo.html

Castillo Romero R. (2018). Un enfoque interdisciplinario para la enseñanza de las ciencias. Módulo 1. Conocimiento, cultura científica y desarrollo social: Una visión interdisciplinaria y ética de la formación universitaria

Chambean Otero, J. L. (2012). Breve manual para elaborar Secuencia Didáctica. Transformación docente, 11pp. 1-11. México. Recuperado mayo 26 del 2022, de https://www.orientacionandujar.es/wp-content/uploads/2017/06/Breve-Manual-para-secuencias-didacticas.pdf

Espinoza-Freire, E.E.; Tinoco-Izquierdo, W.E; Sánchez-Barreto, X. (2017). Características del docente del siglo XXI. *OLIMPIA. Revista de la Facultad de Cultura Física de la Universidad de Granma*, 14(43), 39-53.

Herrera E., Sánchez I. (2012). La uve de Gowin como instrumento de aprendizaje y evaluación de habilidades de indagación en la unidad de fuerza y movimiento. Paradigma, XXXIII (2); 101-125. ISSN 1011-2251

Kemp Peter. (2007). La mundialización de la ética. Fontana. México D.F.

Quispe L. Recursos para el Docente - I.E. Papa León XIII. Las corrientes pedagógicas (visión general). 30 de mayo de 2012. Recuperado el 26 de mayo del 2022, de http://luisarosa1986.blogspot.com/2012/05/las-corrientes-pedagogicas-vision.html

Ramos Mejía, A. (2016–2017). ¿Cómo hacer que los alumnos se hagan responsables de su aprendizaje? ALDEQ. Nro. XXXII: 120. Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, UNAM. CDMX, México. Recuperado el 26 de mayo del 2022, de https://eneqabap.wordpress.com/2018/09/05/como-hacer-que-los-alumnos-se-hagan-responsables-de-su-aprendizaje/

Ruiz D., Azuaje E., Ruíz H. (2005). La V Heurística de Gowin como Estrategia para Producir Textos Escritos sobre el Trabajo Experimental de las Clases de Ciencia. *ÁGORA-Trujillo*, 8(15), 1-19.

Texto: revista "Crónica de los Tiempos, (abril de 2002). AGUA. Carta escrita en 2070.

Vizcaya T., Azuaje R., Gutiérrez O. (2009). El método de proyectos y la V de Gowin como estrategias didácticas para el aprendizaje de la química. *Educare*, 13(2), 112-137.

Propuesta de estrategias didácticas gamificadas para aprendizaje de validación de métodos analíticos

Barrón Sierra Juan Felipe, López Santiago Norma Ruth*, Ceniceros Gómez Agueda Elena

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com ORCID *: 0000-0002-3198-5186

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
27/noviembre/2022

Palabras clave:
Ludificacion,
neurodidactica,
quí mica analí tica

Keywords:
Gamification,
neurodidactics,
analytical chemistry

RESUMEN

En esta investigación se presentan los resultados de la propuesta de diferentes actividades lúdicas como estrategia didáctica de aprendizaje. El objetivo de esta investigación es promover la adquisición de conocimientos en la validación de métodos analíticos para el curso de Analítica Experimental III de la carrera de Química, UNAM. El propósito didáctico de las actividades propuestas es reforzar y evaluar los conocimientos teóricos e interpretación de resultados analíticos, así como apoyar la adquisición de conocimientos teóricos y experimentales, para que los estudiantes desarrollen competencias para su futura vida profesional. La ludificación como estrategia neurodidáctica de aprendizaje logró generar sentimientos positivos en los estudiantes, tales como diversión y emoción. Las actividades propuestas estimularon el aprendizaje, reforzamiento y evaluación de los conocimientos de VMA.

ABSTRACT

In this investigation, the results of the proposal of different ludic activities as a didactical strategy are presented. The objective of this investigation is promoting the knowledge acquisition of analytical methos validation for the Experimental Analytical Chemistry III course of the Chemistry degree, UNAM. The didactical purpose for these activities is reinforce and evaluate the theorical knowledge and the interpretation of analytical results, as well as improving the acquisition of theorical and experimental knowledge so the students develop competences for their future professional career. Gamification as a neurodidactic strategy of learning promoted positive sentiments in the students, such as fun and amusement. The purposed ludic activities stimulated the learning, reinforcement, and evaluation of analytical methods validation knowledge.

Introducción

Las Neurociencias son un campo de estudio que se encarga de estudiar el sistema nervioso y los procesos neurobiológicos relacionados con la memoria y el aprendizaje (Squire, et al., 2008). Los avances en este campo nos han permitido comprender que las emociones pueden intensificar o reducir un aprendizaje, debido a que estimulan y refuerzan la actividad de las redes neuronales (De la Barrera y Donolo, 2009).

Las emociones están reguladas por un conjunto de respuestas cerebrales periféricas, autónomas y hormonales; siendo el sistema límbico el más involucrado (López, et al., 2009). Este sistema es el responsable de la respuesta emocional ante los estímulos porque asocia diversas emociones a una situación vivida para evitar experiencias dolorosas o para buscar experiencias placenteras. Bajo esta mirada las estrategias didácticas deben considerar las emociones de los estudiantes a través de propuestas sencillas, prácticas y novedosas que les permitan incentivar su propia motivación: el aprendizaje es mejorado cuando el estudiante siente emociones positivas (Benavides y Flores, 2019).

La Ludificación (del latín *ludus*, juego) o gamificación (del inglés *game*, juego) se refiere al proceso en el cual los elementos de los juegos son metódicamente insertados en las actividades humanas con el fin de desarrollar un comportamiento. La Ludificación aplicada en aprendizaje puede generar un nivel superior de motivación, el cual permite que los estudiantes se interesen más por el tema a aprender (Le Ma et al., 2017).

La Ludificación logrará los objetivos esperados si está diseñada con base a la situación en la que será aplicada y en las características de los estudiantes. Araújo (2016) propone que sea utilizada para: motivar a los estudiantes a progresar en el curso, motivar a los estudiantes para que se involucren en el contenido del curso, entre otras. La Ludificación es útil para aquellos momentos en los que se requiera resolver preguntas significativas, para practicar de forma libre lo que fue aprendido y cuando se quiere generar satisfacción al realizar una acción determinada (Araújo, 2016).

Se encuentran aplicaciones de la Ludificación para el aprendizaje de la Química: Écija (2019) propuso diversos juegos para la enseñanza de química a nivel secundaria, haciendo adaptaciones de *Escape Room* y *Batalla Naval*. Quintanal (2016) desarrolló un juego basado en el programa de televisión gastronómico español *Top Chef*. Díez (2019) a través de la aplicación *Seasons Canapin* creó una baraja de 108 cartas nombradas *Quimicards*, con base en los elementos químicos, personajes importantes y eventos relevantes dentro de la historia de la Química. Mechó (2019) hizo una adaptación del juego *Clue* en un laboratorio donde a través de diversas pistas con base en el número de Avogadro, relación molar, peso atómico y estequiometría se debe resolver el asesinato.

Por la parte tecnológica, se encuentra propuesta la aplicación *Chemistry Challenge* para el aprendizaje de los símbolos químicos, la nomenclatura de compuestos y el balanceo de ecuaciones químicas desarrolla por Mechó (2019). Mellor y otros (2018) desarrollaron en un juego virtual llamado *Safer Chemical Design* construido con base en los 12 principios de la química verde. Martins (2020) utiliza como herramienta la página web *wordwall.net*, la cual permite crear preguntas de forma interactiva con diversos diseños, desde crucigramas, relación de columnas, llenar palabras faltantes, cuestionarios, entre otros. Martins utiliza el juego *Whack-a-mole* con preguntas sobre reacciones ácido-base o reacciones óxido-reducción y el estudiante deberá pegarle al topo que posea la respuesta correcta antes de que se acabe el tiempo.

Durante el desarrollo de esta investigación, se generaron cuatro actividades lúdicas estructuradas a partir del contenido temático de la asignatura Analítica Experimental III (AEIII) de la carrera de Química que se imparte en la Facultad de Química, UNAM. Está asignatura tienen como propósito introducir a los estudiantes a la Validación de Métodos Analíticos (VMA). El propósito didáctico de estas propuestas lúdicas es reforzar y evaluar los conocimientos teóricos e interpretación de resultados analíticos, y apoyar la adquisición de conocimientos teóricos y experimentales, para que los estudiantes desarrollen competencias en la VMA para su futura vida profesional.

Metodología

Enfoque

El enfoque del estudio fue mixto y el diseño de investigación-acción con visión *tecno-científica* (Hernández Sampieri, Fernández, & Baptista, 2014).

Población y Muestra

El universo de donde se toma la población comprende a los estudiantes de la carrera de Química en la Facultad de Química, UNAM que cursan la materia de AEIII. La muestra estuvo integrada por los estudiantes que cursaron la asignatura de AEIII durante los semestres 2021-II (grupos A y B), 2022-I (grupo C y D) y 2022-II (grupos E y F). A causa de la pandemia ocasionada por el virus SARS-CoV-2, los estudiantes cursaron la asignatura

de manera virtual, con excepción del grupo F del semestre 2022-II que la cursó de manera híbrida.

Fases de Implementación

Para poder llevar a cabo la investigación, se propuso una serie de etapas diseñadas a partir de la información recopilada. Las fases de implementación detalladas pueden visualizarse en el trabajo de Barrón (2022). Las etapas desarrolladas para la investigación fueron:

A. *Búsqueda de Información.*
B. *Diseño de la Actividad Lúdica*
C. *Implementación de la Actividad Lúdica*
D. *Evaluación de la Actividad Lúdica*

Instrumentos de Recolección de Datos

Los instrumentos de recolección de datos para la obtención de la opinión de los participantes y del panel de expertas en AEIII fueron de elaboración propia y se desarrollaron para evaluar cada actividad lúdica propuesta. El desarrollo de las encuestas fue realizado a través de la plataforma *Google Forms*, en escalas tipo Likert y con preguntas abiertas dirigidas en obtener retroalimentación e identificar las fortalezas y las mejoras. Las encuestas de opinión fueron respondidas de manera voluntaria y anónima para que las opiniones sean lo más objetivas posibles.

Las encuestas para el panel de expertas en VMA tuvieron como objetivo conocer la opinión de las expertas sobre cada una de las actividades lúdicas propuestas; con el fin de detectar correcciones por hacer *antes* de la aplicación de las actividades para los estudiantes. Por otra parte, las encuestas para la opinión de los estudiantes participantes tuvieron como objetivo conocer el grado de aceptación y las mejoras por hacer con base en las necesidades de los estudiantes.

Validación de las Actividades Lúdicas

La validación de las actividades tiene el fin de poder determinar las fortalezas oportunidades de mejora hasta obtener las versiones definitivas. Tres de las cuatro actividades lúdicas toman como base el modelo de un examen. De acuerdo con Backhoff, Larrazolo y Rosas (2000), la calidad de los reactivos de un examen o test pueden evaluarse a través de dos parámetros: el Nivel de Dificultad y el Índice de Discriminación.

El Nivel de Dificultad (ρ) de un reactivo se define como la proporción de personas que responden correctamente un ítem y el número total de respuestas obtenidas (Backhoff, Larrazolo, & Rosas, 2000). La fórmula para evaluar la Dificultad de un reactivo se representa mediante la ecuación 1:

$$\rho = A/N \qquad (1)$$

Donde ρ representa el Nivel de Dificultad, *A* representa el número de aciertos de un reactivo y *N* representa el número total de respuestas de un reactivo. La escala del Nivel de Dificultad es: $\rho < 0.32$ (Muy Difícil), $0.33 < \rho < 0.52$ (Difícil), $0.53 < \rho < 0.73$ (Media), $0.74 < \rho < 0.86$ (Fácil) y $0.86 < \rho$ (Muy Fácil).

El Índice de Discriminación (D) permite evaluar la capacidad de un ítem para diferenciar entre los estudiantes que tienen las mejores puntuaciones de los que tienen las más bajas. La fórmula para determinar el Índice de Discriminación se presenta en la ecuación 2:

$$D = \frac{G_A - G_B}{G_x} \qquad (2)$$

Donde D representa el índice de discriminación; G_A es el número de aciertos totales de cerca del 30% de los alumnos con la calificación final más alta, G_B es el número de aciertos totales de aproximadamente el 30% de los alumnos con la calificación final más baja y Gx es el número de estudiantes que haya en el grupo más numeroso (G_A o G_B). La escala del Nivel de Dificultad se encuentra en la Tabla 1.

Tabla 1. Escala del Índice de Discriminación (D).

Índice de Discriminación		
D > 0.39	Excelente	Conservar
0.30 < D < 0.39	Buena	Mejorar
0.20 < D < 0.30	Media	Revisar
0.00 < D < 0.19	Pobre	Revisar a profundidad
-1.0 < D < 0	Pésima	Descartar

La 1era parte de la validación fue mediante panel de expertas respondiendo una encuesta. En las encuestas, las expertas revisaron cada uno de los reactivos que formaron parte de las cuatro actividades lúdicas y dieron su opinión con base a la percepción general de cada actividad, considerando que son actividades de nivel universitario y dando su visto bueno para aplicarlas o reelaborarlas. Los resultados de la validación de las actividades lúdicas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la Validación de las Actividades.

Actividad	Expertas	Dificultad	Comentarios generales
1	2	Media	Mejorar la redacción
2	3	Media	Agregar más tiempo para responder
3	2	Fácil	Es una buena actividad
4	2	Media	Agregar más preguntas y designar más tiempo a los problemas

A partir de los resultados obtenidos, las actividades lúdicas fueron actualizadas antes de ser aplicadas frente a grupo.

Actividad Lúdica 1

La actividad lúdica 1 es una actividad estilo cuestionario desarrollada en la plataforma *Quizizz*. El objetivo de esta actividad es *evaluar los conocimientos adquiridos sobre validación de métodos analíticos (VMA)*. En la Figura 1 se presenta la previsualización de esta actividad lúdica en la plataforma *Quizizz* en su versión de escritorio.



Figura 1. Ejemplo de un ítem de la Actividad Lúdica 1 en la plataforma *Quizizz*.

En esta actividad, los estudiantes respondieron 17 preguntas con conceptos clave de la validación de métodos analíticos, así como cuatro problemas de cálculo y criterio analítico a partir de una base de datos Tabla 3.

El nivel de dificultad medio fue de 0.75, indicando que es un examen fácil. En cuanto al índice de discriminación, los reactivos tuvieron una media de 0.17; el 38% de los ítems requirieron una revisión profunda, mientras que el 14.3% deben ser corregidos o eliminados. Al contrastar ambos criterios, encontramos que un examen fácil está relacionado con una discriminación baja, debido a que los estudiantes del grupo de mejor calificación tienen respuestas similares a los estudiantes del grupo de menor calificación.

Tabla 3. Resultados de la Actividad Lúdica 1

Grupo	Participantes	Media*	ρ	D
A	4	71.82	0.72	0.05
B	5	67.23	0.67	0.37
C	7	86.34	0.86	0.16
E	16	82.14	0.82	0.15
F	2	69.05	0.69	0.19
Media total		75.32	0.75	0.18

*Base 100

Los comentarios recibidos por parte de los estudiantes fueron predominantemente positivos, en especial hacia el uso y empleo de la plataforma *Quizizz* para resolver el cuestionario ya que, gracias a esta actividad, no sentían el estrés de realizar un examen. En cuanto a las oportunidades de mejora señaladas, los estudiantes pidieron aumentar el tiempo designado para seleccionar la respuesta, considerando que era poco tiempo para responder. También se detectó que los problemas de internet y conectividad deben ser tomados en cuenta para futuras aplicaciones. Con base en las necesidades expresadas por los estudiantes, la actividad fue corregida en dos de los tres semestres escolares en las que fue aplicada, tomando en consideración la opinión de los estudiantes del semestre anterior.

En el caso del grupo F, el cual es el único grupo que cursó la asignatura de manera *híbrida*, podemos visualizar los efectos y posibles repercusiones en el estado de ánimo, el estrés y las emociones de los estudiantes en el regreso a clases presenciales, por lo que esta actividad también permite detectar cambios en el ambiente escolar en cada semestre.

Actividad Lúdica 2

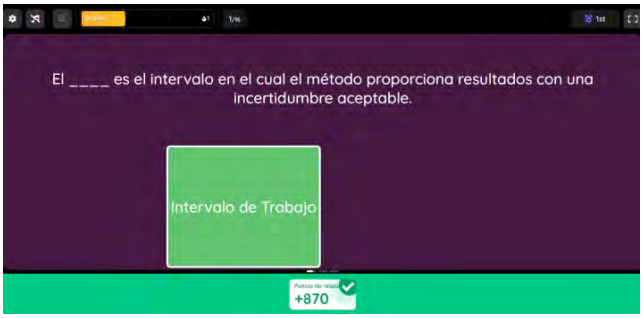


Figura 2. Ejemplo de un ítem de la Actividad Lúdica 2 en la plataforma *Quizizz*.

La actividad 2 es de estilo cuestionario desarrollada en la plataforma *Quizizz*. El objetivo de esta actividad lúdica es *consolidar los conceptos aprendidos de los parámetros de desempeño*. En la Figura 2 se presenta el ejemplo de uno de los ítems que forman parte de esta actividad. Los estudiantes respondieron 16 preguntas con las definiciones de los parámetros de desempeño empleados en la validación de métodos analíticos. Los resultados de esta actividad se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la Actividad Lúdica 2

Grupo	Participantes	Media	ρ	D
C	7	59.82	0.60	0.23
D	13	64.62	0.65	0.30
E	15	76.67	0.77	0.31
F	3	72.92	0.73	0.06
Media total		68.51	0.69	0.23

La dificultad media fue de 0.69, lo cual indica que es un examen de dificultad media. El índice de discriminación medio de los reactivos de esta actividad es de 0.23, indicando que debe revisarse, pero en general es buena su discriminación: el 31.3% de los ítems debe ser revisado a profundidad, mientras que el 12.5% de los ítems tendrán que ser corregidos o sustituidos. Al contrastar ambos criterios, encontramos que la Actividad Lúdica 2 tiene una mayor dificultad y un mejor poder de discriminación en comparación a la Actividad 1.

Entre los comentarios positivos, los estudiantes encontraron que esta actividad fue divertida y en varias ocasiones la describieron como *una forma de jugar y aprender*. En cuanto a las oportunidades detectadas se encuentran problemas con el tiempo de respuesta, considerando que era poco tiempo para responder. Al igual que en la actividad anterior, se detectaron problemas de internet y conectividad. Con base en las necesidades expresadas por los estudiantes, la actividad fue corregida en el tercer semestre escolar en la que fue aplicada, tomando en consideración la opinión de los estudiantes del semestre anterior.

Actividad Lúdica 3

La actividad 3 es un mosaico desarrollado en la plataforma *Educaplay*. El objetivo de esta actividad es *reforzar el aprendizaje de las ecuaciones y operaciones necesarias para el cálculo de los parámetros empleados en la validación de métodos analíticos*. Una visualización de esta actividad lúdica se observa en la Figura 3. En ella los estudiantes formaron 8 parejas con el parámetro de desempeño y su fórmula matemática. Para esta actividad, se les solicitó a los estudiantes realizar un formulario previo con las fórmulas que ellos consideraran más importantes.

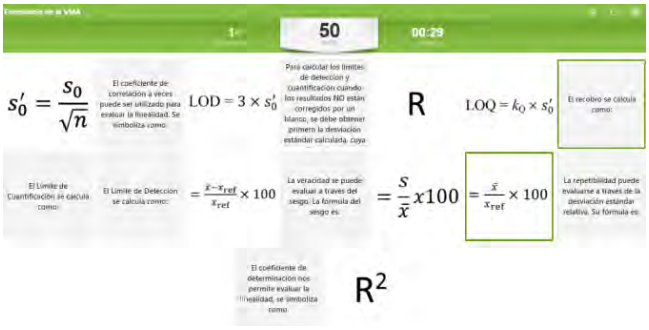


Figura 3. Visualización de la actividad lúdica 3.

Para evaluar esta actividad, sólo se tomaron en cuenta la opinión del panel de expertas y la opinión estudiantil. Los comentarios de los estudiantes fueron positivos en su totalidad, señalando que les gustó esta actividad, aunque no tuvieron muy claro el uso de la plataforma. También señalaron que esta actividad les permitió repasar las fórmulas más destacadas de la validación de métodos analíticos.

Actividad Lúdica 4

La actividad lúdica *El Último Reto de la VMA* es una actividad estilo cuestionario desarrollada en la plataforma *Quizizz*. El objetivo de esta actividad lúdica es *evaluar los conocimientos adquiridos durante el curso de Analítica Experimental III*. En la Figura 4 se presenta el ejemplo de uno de los ítems de criterio analítico que forman parte de esta actividad.

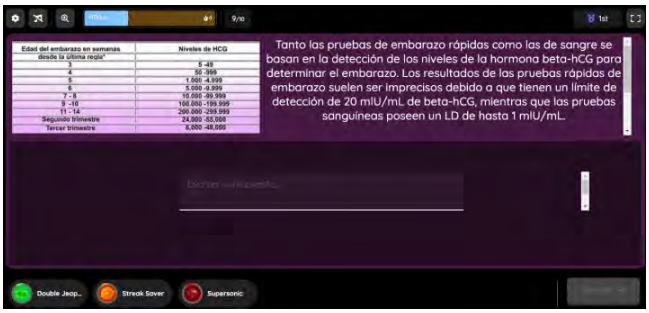


Figura 4. Ejemplo de un ítem de la Actividad Lúdica 4 en la plataforma *Quizizz*.

En esta actividad, los estudiantes respondieron 10 preguntas tomadas a partir de las preguntas que mayor dificultad tuvieron en las actividades lúdicas 1, 2 y 3. De las 10 preguntas, cuatro fueron problemas de cálculo y aplicación de criterio analítico. Los resultados de esta actividad se muestran en la Tabla 5.

El nivel de dificultad es de 0.61, indicando que este examen tiene una dificultad media. En el caso del índice de discriminación, la actividad obtuvo un índice medio de 0.29, indicando que la actividad tiene un poder de discriminación media: el 30% de los ítems requieren ser revisados con detalle. Debido a que la actividad lúdica 4 fue planteada para ser aplicada al final del curso de AEIII, esta actividad fue propuesta con base en los ítems que tuvieron menos aciertos en las actividades lúdicas 1, 2 y 3, por lo que se observa que los estudiantes obtuvieron calificaciones más bajas en comparación con las actividades anteriores; teniendo una mayor dificultad y mejor índice de discriminación en comparación al resto, por lo que esta actividad permite identificar si los estudiantes realmente adquirieron los conocimientos necesarios o si deben esforzarse más.

Tabla 5. Resultados de la Actividad Lúdica 4.

Grupo	Participantes	Media	ρ	D
C	5	61.00	0.61	0.20
D	11	57.56	0.59	0.32
E	16	56.32	0.57	0.42
F	2	65.00	0.65	0.20
Media total		59.97	0.61	0.28

Los comentarios recibidos por parte de los estudiantes fueron mixtos consideraron que es una actividad que tiene buen nivel de dificultad para ser aplicado a final de semestre, el empleo de la aplicación *Quizizz* volvió a ser elogiada y comentaron que les hubiera gustado tener más preguntas. En cuanto a la mejora, los estudiantes manifestaron que la actividad tiene poco tiempo para responder las preguntas y, debido a tener una dificultad mayor, hubieran deseado tener más tiempo pare leer mejor las preguntas y responder con más paciencia. Con base en las necesidades expresadas por los estudiantes, la actividad fue corregida en el tercer semestre escolar en la que fue aplicada, tomando en consideración la opinión de los estudiantes del semestre anterior.

Fortalezas y Oportunidades

La aplicación de las actividades lúdicas en diferentes grupos de estudiantes, bajo diferentes circunstancias y condiciones permitió detectar diferentes fortalezas en esta propuesta didáctica; así como también permitió determinar cuáles son las oportunidades que brinda la ludificación en la enseñanza de la química. Las fortalezas detectadas son:

- Las actividades lúdicas son una alternativa divertida de plantear exámenes porque les permite equivocarse, obtener retroalimentación inmediata y recibir recompensas al responder correctamente.
- El uso de plataformas digitales permite que estas actividades puedan aplicarse de manera presencial, en línea y en sistema híbrido; lo cual es fundamental durante la contingencia sanitaria.
- Al ser actividades digitales, se promueve el desarrollo de habilidades tecnológicas de los estudiantes, tales como manejo de diferentes plataformas, uso de hojas de cálculo, entre otras.

Las oportunidades que las actividades lúdicas presentan son:

- El acceso a dispositivos con internet es uno de los principales retos en actividades lúdicas digitales; se debe considerar que hay estudiantes que tienen no tienen acceso a estas plataformas, o su acceso es limitado.
- Las actividades lúdicas en plataformas digitales no corrigen preguntas abiertas ni de selección múltiple, por lo que los resultados finales tienen una calificación sobreestimada y deben ser corregidas manualmente.
- La aplicación frecuente de actividades lúdicas causa que los estudiantes se aburran y se pierda la diversión al realizarlas, por lo que deben planearse para resolverlas dando un espacio de tiempo considerable.
- Aunque las actividades lúdicas de esta investigación fueron propuestas para ser resueltas de manera individual, los estudiantes han mostrado interés en realizarlas en equipos, por lo que es una alternativa para seguir promoviendo la emoción al realizarlas.

Conclusiones

La Ludificación como estrategia neurodidáctica de aprendizaje logró generar sentimientos positivos en los estudiantes, tales como diversión y emoción. Las actividades propuestas estimularon el aprendizaje, reforzamiento y evaluación de los conocimientos de la validación de métodos analíticos. Con base en los resultados obtenidos en las calificaciones media, el nivel de dificultad y el índice de discriminación y la comparación de estos parámetros con la opinión de los estudiantes, las actividades lúdicas lograron estimular la adquisición de conocimientos de validación de métodos analíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGAPA por el apoyo otorgado a través del proyecto *PAPIME PE201022* Propuestas didácticas basadas en metodologías activas para la enseñanza-aprendizaje de la Química Analítica.

Referencias

Araújo, I. (2016). Gamification: Metodología para Envolver e Motivar Alunos no Processo de Aprendizagem. *Education in the Knowledge Society*, 17(1), 96.

Backhoff, E., Larrazolo, N., & Rosas, M. (2000). Nivel de dificultad y poder de discriminación del Examen de Habilidades y Conocimientos Básicos (EXHCOBA). *Revista Electrónica de Investigación Educativa*, 2(1), 14-16.

Barrón, J., (2022) La ludificación como estrategia neurodidáctica de aprendizaje en Química Analítica. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Benavides, V., & Flores, R. (2019). La Importancia de las Emociones para la Neurodidáctica. *Wimb Lu*, 14(1), 25-33.

De la Barrera, M. L., & Donolo, D. (2009). Neurociencias y su Importancia en Contextos de Aprendizaje. *Revista Digital Universitaria*, 10(4), 3-9.

Díez, J. (2019) Quimicards: Enseñanza mediante gamificación en Educación Secundaria para la mejora del aprendizaje de la tabla periódica. Tesis Magistral. Universidad Politécnica de Madrid.

Écija, A. (2019). El Ministerio de la Química: propuesta gamificadora para la enseñanza de la Física y la Química en el tercer curso de la Educación Secundaria Obligatoria. Tesis Magistral. Universidad Católica de Murcia.

Hernández Sampieri, R., Fernández, C., & Baptista, M. (2014). *Metodología de la Investigación.* McGraw Hill Education.

Le Maire, N., Dalcq, A.-C., Colaux-Castillo, C., Fauconnier, M.-L., & Verpoorten, D. (2017). Gamification croissante d'un quiz de chimie-Effets comparés sur la performance, la perception de compétence et l'état de flow. *Érudit*, 14(1) 69-71.

López, I., Valdovinos de Yahya, A., Méndez, M., & Mendoza, V. (2009). El Sistema Límbico y las Emociones: Empatía en Humanos y Primates. *Psicología Iberoamericana*, 17(2), 60-69. https://doi.org/10.48102/pi.v17i2.270

Martins, L., & Maia, M., (2020). Utilização da Gamificação no Ensino de Química Geral e Inorgánica. Doity. Recuperado el 30 de Noviembre de 2020 de https://doity.com.br/anais/conexaounifametro2020/trabalho/169168

Mechó, A., (2019) Propuestas de Gamificación en la Asignatura de Física y Química. Tesis Magistral. Universitat Jaume I.

Mellor, K., Coish, P., Brooks. B., Gallagher, E., Mills M., Kavanagh, T., Anastas, P., (2018). The Safer Chemical Game- Gamification of Green Chemistry and Safer Chemical Design Concepts for High School and Undergraduate Students. Green Chemistry and Reviews, 11(2): 103-110. https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1434566

Quintanal, F., (2016). Gamificación y la Física-Química de Secundaria. *Education in the Knowledge Society*. 17(3): 13-22.

Squire, L., Berg, D., Bloom, F., Du Lac, S., Ghosh, A., & Spitzer, N. (2008). *Fundamental Neuroscience.* Elsevier.

¿Los culpables son los electrones?: Una propuesta experimental a microescala de las reacciones redox

Ballesteros-Hernández Lidia Elena[1], Contreras-Bárbara José Roberto[2], Garza-Ortiz Ariadna[3], Cervera-Castro Flor de María[4], Hernández-Chávez Macaria[5]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, México.

[2]Tecnológico Nacional de México Campus Atitalaquia, México.

[3]Universidad Autónoma de Campeche, Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, México.

[4]Departamento de Ciencias, Tec de Monterrey Campus Querétaro, México.

[5]*Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo, Ciudad del Conocimiento y la Cultura, San Agustín Tlaxiaca 42162, Hidalgo, México.

*Autor para correspondencia: mhernandezch@ipn.mx ORCID *: 0000-0002-8164-2835

Recibido:
03/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Microescala,
aluminio,
cobre (II)

Keywords:
Microscale,
aluminum,
copper (II)

RESUMEN

En el presente trabajo se describe una propuesta experimental en microescala que busca que los estudiantes expliquen los conceptos de reacciones de óxido reducción (redox), su asociación al potencial estándar, espontaneidad de una reacción y termoquímica, a partir de la reacción entre el $Cu(SO_4)_2$ $5H_2O$ y aluminio en presencia de NaCl. Esta experiencia práctica, diseñada como una actividad experimental a realizar en casa, busca atender los objetivos de aprendizaje de un curso de química inorgánica, en condiciones de confinamiento por la pandemia de COVID-19, aprovechando las bondades de la química en microescala. Es un experimento que se puede realizar de manera segura en casa (siguiendo las medidas de seguridad del experimento), con reactivos asequibles empleando pequeñas cantidades.

ABSTRACT

This paper presents a microscale experimental proposal that seeks for students to explain the concepts of redox reactions (redox), associated with standard potential, spontaneous processes, and thermochemistry; from the reaction between $Cu(SO_4)_2$ $5H_2O$ and aluminum in the presence of NaCl. This practical experience, which arises from the experimental work carried out at home during the pandemic caused by COVID-19, takes advantage of the benefits of the microscale in chemistry, it is an experiment that can be carried out safely at home, with affordable reagents that are used in very small quantities.

Introducción

Las reacciones de óxido-reducción son las reacciones que ocurren con mayor rapidez en la naturaleza, ejemplo de ello es el primer proceso estudiado por las civilizaciones antiguas: la combustión como una transformación química. En 1774, Lavoisier explicó la combustión como una combinación química entre el oxígeno de la atmósfera y la materia combustible. Esta idea llevó a la explicación de procesos de reacción redox más complejos, como la respiración celular y la fotosíntesis. Una vez descubierto el electrón, lo que ocurrió más de 100 años después, las reacciones redox se explicaron a través de la pérdida y ganancia de electrones. Los culpables eran los electrones.

Otro proceso químico importante asociado a las propiedades redox es la corrosión de los metales, tema extremadamente útil en el estudio de la reacción redox ya que los estudiantes la han presenciado, como la corrosión de metales. La corrosión del hierro es un ejemplo clásico, pero algunos otros son de interés.

Así podemos explicar por qué los culpables son los electrones, enumerando las características de una reacción redox:

• Si una especie se reduce, deberá haber una que se oxide.

• Implica un cambio químico neto característico.

• El número de oxidación de un átomo, que especifica el número de sus electrones que pueden participar en la formación de enlaces con otros átomos, podría usarse para evaluar si una especie se está oxidando o reduciendo. Si aumenta el número de oxidación, se está produciendo una oxidación. Si un número de oxidación disminuye, se está produciendo una reducción (Kotz y Treichel, 2005).

• En ese sentido, por razones conceptuales, la reacción redox suele separarse en dos semirreacciones, ya que por ejemplo al sufrir una reducción la especie, es decir ocurrir una ganancia de electrones, por ejemplo, el Fe^{2+}, se transforma en su contraparte reducida Fe^0. Estas especies, oxidada y reducida de la semirreacción del hierro, forman lo que se llama un par redox (Petrucci, 2010).

• A partir de estos pares se formula un concepto conocido como el potencial estándar de reducción de un par, $E°_{(ox/red)}$, que corresponde a una semirreacción determinada y que es una herramienta útil para evaluar la facilidad con la cual una especie química se oxida o se reduce.

• El ordenamiento de los pares redox según su E° se denomina serie electroquímica. Cuanto más positivo es el valor de E° para una semirreacción, mayor es la tendencia de que esta ocurra, es decir, que la especie oxidada se reduzca. A partir de lo cual se pueden hacer predicciones de reactividad ya que entre más positivo sea el E° de la reacción global, es indicativo de que el proceso es termodinámicamente favorable, de tal forma que como en el caso del hierro, su oxidación es termodinámicamente favorable en condiciones ambientales, ya que su E° global es de 1.666V.

$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 4H_2O_{(l)}$ E°= 1.224V

$2Fe_{(s)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4e^-$ E°=-0.440V

$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 2Fe_{(s)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ E° global=1.666V

Según la tabla de potenciales estándar de reducción, existen varios metales, que bajo condiciones ambientales pueden ser oxidados. El caso más común es el del hierro (E°=-0.440V), pero el zinc (E°=-0.76V), el níquel (E°=-0.28V) o el aluminio (E°=-1.67 V) son otros ejemplos viables, aplicando la misma reacción global, en donde se justifica que son termodinámicamente factibles.

En la enseñanza de estos conceptos y considerando que existen recomendaciones sobre la integración de situaciones de la vida cotidiana, es común tomar como ejemplo el hierro y su oxidación. Sin embargo, los estudiantes también están familiarizados con el aluminio, y debido a la apariencia de los materiales de este elemento lo consideran erróneamente como inerte. Analizando el potencial estándar, la reacción es termodinámicamente posible y en efecto se produce la corrosión del aluminio; sin embargo, el Al_2O_3 formado es indistinguible del metal, ya que ambos presentan la misma coloración (Brown, 2014). Adicionalmente, una vez que se forma el óxido, éste constituye una capa protectora que impide que el aluminio de las capas inferiores sea oxidado por el oxígeno del ambiente. De tal manera que los estudiantes suelen hacer la conclusión errónea de que el aluminio no sufre oxidación, por lo que esta propuesta representa una estrategia experimental que permite resolver ese error de concepto y constatar, experimentalmente, la oxidación del aluminio, a partir de una serie de observaciones y mediciones experimentales, acompañadas de cálculos teóricos.

En realidad, la oxidación del aluminio ocurre a una velocidad alta debido a las propiedades reductoras del metal; como se puede observar a partir de su potencial estándar redox:

$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al^0_{(s)}$ E° = -1,67 V

De hecho esta propiedad del aluminio de oxidarse se aprovecha comercialmente, ya que es posible realizar el proceso electroquímicamente, por medio de un proceso de anodizado, con el cual se persigue incrementar el grosor de la capa protectora del Al_2O_3. Este proceso se conoce como pasivado del metal y es el fundamento de aplicaciones industriales que permiten su uso en la vida cotidiana de estructuras de aluminio resistentes a la corrosión, como los canceles en el baño y en las ventanas exteriores (Allan et al., 2021).

El uso de técnicas en microescala tiene una serie de ventajas sobre los métodos tradicionales de experimentación en la enseñanza de la química (Ibañez, 2005; Petrucci y Herring, 2011):

1. Reducción de riesgos de accidentes químicos y detrimento de residuos.

2. Disminución en costos de equipo, material y reactivos.

3. Factibilidad de desarrollo aun en condiciones limitadas de inventario.

4. Desarrollo e instrumentación viable.

5. Mayor enfoque por parte de los estudiantes en los principios a aprender, aclarando errores conceptuales del pasado.

6. Integración en las actividades experimentales en línea, como las originadas por la COVID-19.

El diseño de actividades de aprendizaje en las cuales, los estudiantes, aprovechando las experiencias cotidianas puedan analizar los fenómenos químicos, partiendo del interés de comprender esas transformaciones que ocurren frente a sus ojos, de formularse adecuadamente, promueven habilidades de pensamiento científico como son la observación, la formulación de hipótesis, el registro de resultados y la generación de conclusiones. Es debido a las recientes condiciones de confinamiento en las que nos encontramos por la pandemia provocada por la COVID-19, que se vuelve prioritario, contar con opciones de actividades experimentales que puedan realizarse en las casas de los estudiantes, con materiales de fácil acceso, para que, a partir de un registro de resultados y generación de conclusiones tras una confrontación de lo encontrado en la experimentación sencilla, los estudiantes puedan desarrollar dichas habilidades de pensamiento científico.

Metodología

La propuesta experimental que a continuación se describe a detalle, comprende el desarrollo de una serie de experimentos en microescala a partir de la cual será posible la observación específica de cambios de la materia, formación de precipitados o gases, e incluso el registro de cambios de temperatura, que en su conjunto le darán oportunidad al estudiante de concluir, si ocurre la oxidación del aluminio o no. Para desarrollar la propuesta experimental se requieren de los siguientes reactivos y materiales.

Reactivos y materiales:
- Solución 0.5 M de $Cu(SO_4)_2\ 5H_2O$
- Papel Aluminio cuadro de (1 cm x 1 cm)
- Sal de mesa (NaCl)
- Termómetro digital
- Placa para ensayos a la gota

Equipo de protección personal:
Bata de laboratorio de algodón.
Lentes de seguridad
Guantes

Medidas de seguridad:
Aun cuando las cantidades que se manejan son muy pequeñas y la cantidad de hidrógeno es muy pequeña, consideramos importante alertar sobre el peligro que puede existir al formarse hidrógeno molecular, compuesto altamente inflamable. Por lo que es necesario desarrollar el experimento lejos de fuentes de ignición.

Procedimiento:
1. Colocar el cuadro de papel aluminio sobre uno de los pozos de la placa para ensayos a la gota.
2. Agregar una gota de la solución 0.5 M de $Cu(SO_4)_2\ 5H_2O$ en el centro del papel aluminio (Figura 1). Registrar cualquier cambio que se observe en el sistema al combinar las dos sustancias.
3. Repetir el proceso anterior, pero ahora agregando algunos cristales de NaCl sobre la gota de la solución de $Cu(SO_4)_2\ 5H_2O$ en contacto con el cuadro de papel aluminio. Registrar las observaciones.
4. Comparar los resultados de ambos experimentos realizados, considerando la apariencia, cambios de color, formación de precipitados o gases.

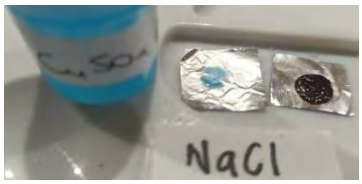


Figura 1. Condiciones y materiales de experimentación.

Resultados y discusión

Después de poner en contacto la solución de sulfato de cobre(II) y el trozo de papel de aluminio (Figura 2), no deben observarse cambios. La solución mantiene su color y no se observa la formación de precipitado. Se producen cambios evidentes cuando se agregan cristales de cloruro de sodio al sistema. Es claro que los iones cloruro juegan un papel fundamental en este experimento a microescala. Como se mencionó anteriormente, la capa de Al_2O_3 que cubre la superficie del papel aluminio no permite una reacción redox adicional entre el Cu^{2+} de la solución y el aluminio en el papel como cabría esperar de acuerdo con las siguientes reacciones:

El ion cloruro juega un papel fundamental en este experimento a microescala, ya que, como comentamos en la introducción, la capa de Al_2O_3 que cubre la superficie del papel aluminio, no permite la reacción redox entre el cobre de la solución y el aluminio del papel, como esperaríamos de acuerdo con las siguientes reacciones:

$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$ E°= -1.676V (el Al^0 se oxida a Al^{+3})
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ E°=+0.340V (el Cu^{+2} se reduce a Cu^0)
$CuSO_{4(aq)} + Al^0_{(s)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3\ (aq)} + Cu^0_{(s)}$ (reacción global)
E°=2.016 V

El valor positivo del potencial explica la espontaneidad de la oxidación del aluminio. Por tanto, el efecto protector del Al_2O_3 está presente, ya que no se observan cambios, aunque la reacción es termodinámicamente posible.

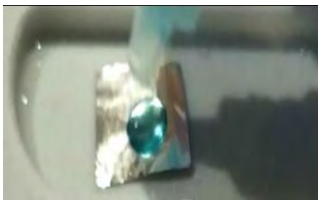


Figura 2. Papel aluminio con una gota de $Cu(SO_4)_2\ 5H_2O$

Al agregar NaCl al mismo sistema, se observan cambios. En primer lugar, se observa un cambio de color. Este cambio se explica porque el Cu^{2+} forma Cu^0, el sólido oscuro se deposita en la superficie del papel aluminio. Si el cobre sufrió una reducción, entonces necesariamente el aluminio debió oxidarse, ya que no hay ninguna otra especie que pueda experimentar oxidación. Entonces, la oxidación del aluminio tiene lugar cuando el ion cloruro está presente. Este fenómeno fue descubierto por Cliff Schrader (QuimiTube, 2021), cuando utilizó sulfato de cobre (II) en lugar de cloruro de cobre(II) para la reacción con aluminio. Al no observar cambio, agregó cloruro de sodio e inmediatamente ocurrió la reacción. Dos posibles explicaciones surgieron de esta reactividad diferencial: la primera es que tanto los iones cloruro como el cobre en la superficie del aluminio se comportan como catalizadores de la reacción (QuimiTube 2021 y Flinn Scientific Chem, 2016).

La segunda posible explicación sugiere que los iones cloruro son capaces de migrar a través del revestimiento de óxido de aluminio. Dicho óxido de aluminio, que forma una capa protectora en la superficie del metal aluminio, evita una mayor oxidación (en este caso, por Cu^{2+}); pero como los iones cloruro son relativamente pequeños, pueden difundirse dentro y a través del revestimiento del óxido de aluminio (Sabrina et al., 2010). Por lo tanto, el aluminio reduce los iones de cobre(II) a cobre metálico; se forma cloruro de aluminio y se lixivia a través del recubrimiento de óxido. Ahora se abre un camino para que más iones Cu^{2+} oxiden al aluminio subyacente. La reacción es rápida y extremadamente exotérmica, como se observa en las siguientes semirreacciones (QuimiTube 2021).

$Al^0_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$ $\quad \Delta fH° = -538$ kJ mol−1
$Cu^0_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 3e^-$ $\quad \Delta fH° = +65$ kJ mol−1

La formación de Cu^0 es verificada con la aparición del sólido rojizo oscuro (Figura 3), así como el incremento en la temperatura (Figura 4) e incluso la producción de hidrógeno gas, como se describe en las siguientes reacciones:

$2Al^0_{(s)} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_{3(aq)} + 3H_{2(g)}\uparrow$
(precaución, formación de hidrógeno molecular)

$3Cu^2{}_{(aq)} + 2Al^0_{(s)} \rightarrow 3Cu^0_{(s)} + 2Al^{3+}{}_{(aq)}$

a)
b)
c)



Figura 3. Una gota de $Cu(SO_4)_2\ 5H_2O$ 0.5 M sobre papel aluminio adicionando al sistema cristales de NaCl. **a)** Al inicio

de la reacción, **b)** al transcurrir la reacción y **c)** al finalizar la reacción.

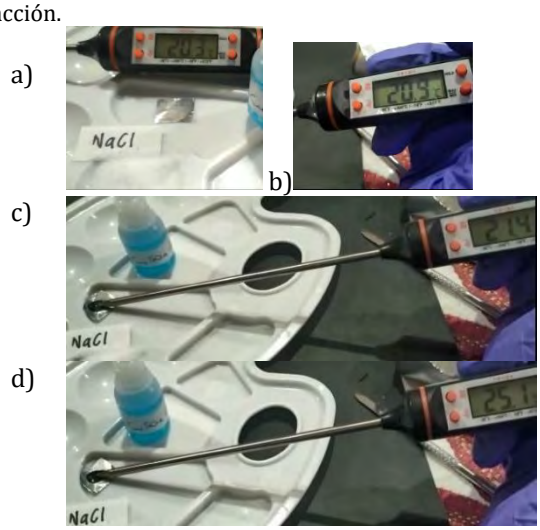


Figura 4. a) Temperatura ambiente 20.3°C, **b)** Temperatura del sistema al inicio de la reacción, al agregar el NaCl, **c)** Progreso de la temperatura del sistema conforme transcurre la reacción y **d)** Temperatura final de la reacción.

Los resultados preliminares de la implementación de esta propuesta experimental muestran que los experimentos desarrollados despiertan el interés en los estudiantes y corrige la suposición general de que el aluminio no sufre oxidación. Este error de concepto fue identificado como presente en todos los estudiantes que participaron desarrollando esta propuesta experimental. Al observar el producto de la reacción que evidencia el fenómeno redox, los estudiantes identifican que los culpables de estos fenómenos son los electrones.

Conclusiones

Se diseñó, adaptó y llevó a cabo exitosamente la propuesta experimental a microescala de los conceptos de óxido-reducción y potencial estándar (McCaferty, 2003; MELScience, 2021; Nuffield Foundation y The Royal Society of Chemistry, 2021; Hauben, 2013). Se recomienda para ser aplicada a nivel medio superior o superior (primeros semestres).

Al ser un experimento que requiere materiales fácilmente disponibles para los estudiantes, al no existir alto riesgo en su desarrollo y ante las condiciones de confinamiento obligadas, la propuesta experimental a microescala constituye una herramienta valiosa para el desarrollo del pensamiento crítico, la ejecución de reacciones en condiciones controladas y seguras, el estudio de conceptos clave que reafirman y aclaran los conocimientos previos, permitiendo que el alumno haga suyo el conocimiento; enganchándolo al conocimiento y a la pasión por la ciencia.

Agradecimientos

A la Sociedad Química de México A.C., por haber organizado el taller: Laboratorio Didáctico de Química a Distancia, impartido por el Dr. Jorge Ibañez Cornejo, a quien agradecemos por el taller impartido y por la invitación a participar en el ISMChem21. Esta propuesta experimental obtuvo el primer lugar por la Royal Chemistry Society en la ISMChem21 Microscale Chemistry Conference celebrada en Inglaterra en 2021. Agradecemos a la Royal Chemistry Society, a Bob Worley y a la ISMChem21.

Referencias

Allan A, Worley B, Owen M., (2021). Little wonder: microscale chemistry in the classroom. *Science in School* 53:1-4.

Brown, T.L., (2014). Química La Ciencia Central, Pearson, p. 826-842.

Flinn Scientific Chem Fax! © (2016), Foiled Again Single Replacement Reactions. Consultado 01 de junio de 2022, de Flinn Scientific Chem Fax! ©. Sitio web: https://www.flinnsci.com/api/library/Download/c2f239d8c3b74706972220d18f166cac.

Hauben, M. (2013). Chemistry using minimum-cost resources, Part 1. Consultado 01 de junio de 2022, de Chem13 News Magazine. Sitio web: https://uwaterloo.ca/chem13-news-magazine/december-2013-january-2014/feature/chemistry-using-minimum-cost-resources-part-1.

Ibáñez, J., (2005) Microscale Chemistry in Latin America. *Universitas Scientiarum* 10:79-83.

Kotz J.C., Treichel, P.M. (2005), Chemistry and chemical reactivity, Thomson, p. 826-846.

McCafferty E., *J. Electrochem. Soc*. (2003), 150 (7): B342-B347.

MESCience (2021), "Battle o metals" experiment. Aluminum foil vs. Copper (II) sulfate. Consultado 01 de junio de 2022, en MELSciencie. Sitio web: https://melscience.com/US-en/articles/battle-metals-experiment/.

Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry (2021), The reaction of aluminum and copper (II) sulfate Consultado 01 de junio de 2022, de Experiments Royal Chemistry Society. Sitio web: https://edu.rsc.org/experiments/the-reaction-of-aluminium-and-copperii-sulfate/439.article.

Petrucci H.R., Herring F.G., (2011). Química General. Principios y aplicaciones modernas, Pearson, p. 165-166.

QuimiTube (2021) ¿El aluminio se oxida?. Consultado 28 de junio de 2021, de QuimiTube. Sitio web: https://www.quimitube.com/oxidacion-aluminio/

Sabrina G. Sobe, S.G., Cohen, S., (2010). Spectator Ions are Important! A Kinetic Study of the Copper–Aluminum Displacement Reaction. J*ournal of Chemical Education* 2010 87 (6), 616-618.

Evaluación del programa de concientización y sensibilización para el manejo de residuos generados en la Facultad de Psicología de la UNAM

Delgado López Christian Axel[1], Magda Campillo Labrandero[2], Gavilán García Irma Cruz[3]

[1]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Psicología, Unidad de Gestion de Residuos, Edificio D Cubículo 17 Mezzanine, Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacan. Ciudad de Mexico, 04510, Mexico.
[2]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Psicología, Division de Estudios de Posgrado e Investigacion, Edificio E Cubículo 104-105 Primer piso, Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacan. Ciudad de Mexico, 04510, Mexico.
[3]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Química, Unidad de Gestion Ambiental, Edificio "A" Anexo de Laboratorio "D", Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacan. Ciudad de Mexico, 04510, Mexico.

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

Recibido:
11/junio/2022

Aceptado:
27/diciembre/2022

Palabras clave:
Residuos peligrosos, residuos no peligrosos, manejo adecuado de residuos

Keywords:
Hazardous waste, non-hazardous waste, waste management

RESUMEN

El manejo de los residuos peligrosos y no peligrosos es importante para garantizar un ambiente sano, controlar la contaminación del medio y la protección de la salud de la comunidad. La Facultad de Psicología de la UNAM, para cumplir con sus responsabilidades ambientales, implementó el Programa de Manejo de Residuos dentro de sus instalaciones destinado a gestionar sus residuos químicos, biológico-infecciosos y de manejo especial. Así mismo, creó el área de residuos enfocada a concientizar tanto a los investigadores y académicos, como a estudiantes y trabajadores sobre la importancia del manejo de los diferentes tipos de residuos. El programa ha logrado gestionar en promedio 400 kg de residuos peligrosos anuales desde la creación del área. La concientización y sensibilización se ha logrado mediante infografías y manuales para el manejo de residuos, y su difusión en la comunidad a través de talleres y pláticas, siendo el principal indicador de este logro el incremento del número de generadores que separan sus residuos y participan en las recolectas.

ABSTRACT

Management of hazardous and non-hazardous waste is important to ensure a healthy environment, control environmental pollution, and protect the community health. The Faculty of Psychology, UNAM, in order to achieve its environmental responsibilities, implemented the Program for Waste Management within its facilities to manage its chemical, infectious biological and special handling waste. Thus, the creation of the waste management department, has made researchers, academics, students, and workers aware of the importance of waste disposal. The program has managed to dispose an average of 400 kg hazardous waste per year since the creation of the department. Sensitization and awareness were possible trough infographics and waste management manuals, in addition to its dissemination in the community with workshops and informative talks, being the main indicator, the increase of generators involved in the separation and collection of waste.

Introducción

La Facultad de Psicología desde el 2017 ha participado activamente con el Programa de Manejo de Residuos Peligrosos de la UNAM y ha llevado a cabo acciones para atender el retiro de residuos químicos y biológico-infecciosos. Por esta razón, las autoridades de la Facultad decidieron establecer de manera institucional una estrategia que permita manejar de manera segura y estandarizada los diferentes tipos de residuos derivados de las actividades de investigación, docencia y servicios, para dar cumplimiento a la normatividad vigente en materia de residuos.

Todos los residuos generados a partir de las actividades de investigación, docencia y de servicios de la Facultad, deben ser gestionados para mantener el equilibrio ecológico, garantizar el derecho de la comunidad a un medio ambiente sano y fomentar una cultura ambiental. Por lo anterior, es de vital importancia conocer las características que los diferencian y las medidas necesarias para su separación y disposición final como lo establece la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (DOF, 2018) y su respectivo reglamento (DOF, 2014).

El programa busca el cumplimiento de la legislación ambiental vigente en materia de manejo de residuos y con esto generar una cultura del trabajo ambientalmente seguro en todos los laboratorios de docencia e investigación y centros de servicios de la Facultad de Psicología de la UNAM.

Inicialmente, la Facultad realizó un diagnóstico para identificar el tipo de residuos generados en las diferentes áreas. Los residuos peligrosos generados son de características químicas y biológico-infecciosas, y los no peligrosos son sólidos urbanos que por su volumen son considerados de manejo especial, por lo que se aplicó la NOM-052-SEMARNAT-2005 (DOF, 2006), la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002 (DOF, 2003) y la NOM-161-SEMARNAT-2011 (DOF, 2013).

Este primer diagnóstico permitió a la entidad evaluar la necesidad de implementar el Programa para cumplir con sus responsabilidades ambientales.

Desarrollo

Principales pilares del programa:

Estructura

Utilizando como antecedente el trabajo del Programa de Manejo de Residuos Peligrosos de Ciudad Universitaria y el diagnóstico realizado dentro de la Facultad de Psicología, la entidad creo un área dedicada exclusivamente al manejo de sus residuos peligrosos y no peligrosos, la cual es el enlace con cada uno de los generadores, ya sean investigadores, académicos, personal administrativo y alumnos.

La División de Estudios de Posgrado e Investigación fue la autoridad interesada en crear este departamento dedicado a la gestión de residuos debido a que cuanta con diversos laboratorios y departamentos de servicios generadores. El área fue llamada Unidad de Gestión de Residuos y pertenece a la División de Posgrado.

Planeación de la implementación

Para implementar el programa, se estructuraron las principales actividades a realizar considerando la información en materia de residuos:

1.-Normativa aplicable

2.-Difusión y diseño de etiqueta de identificación institucional y logo del área

3.-Selección de contenedores por tipo de residuo (por características CRETIB)

4.-Recolección inicial de residuos acumulados

5.-Elaboración de los manuales de manejo de residuos por laboratorio

6.-Propuesta de calendario de recolección para disposición final

7.-Pláticas de sensibilización y difusión

Para la presentación de esta información y las primeras actividades, se realizó el diseño del logo de identificación del área de residuos, las etiquetas de identificación de residuos y la propuesta del calendario de recolección.

Difusión

La difusión de la información, material y el trabajo del Programa es fundamental en el proceso de implementación para involucrar a toda la comunidad utilizando los medios disponibles.

Presentación del programa y de la Unidad de Gestión de Residuos (UGR)

Para un primer acercamiento se realizó una plática informativa, donde fueron convocados los académicos e investigadores de todos los laboratorios que, durante el diagnóstico, se identificaron como generadores de alguna de las tres corrientes de residuos: químicos, biológico-infecciosos y de manejo especial.

Se presentó a la comunidad la Unidad de Gestión de Residuos identificándola con un logo (Figura 1). Este fue

diseñado utilizando imágenes alusivas a los residuos generados por la entidad y el mismo escudo de la Facultad. También reconocieron de forma general la clasificación de los residuos, los logos por tipo de residuo y las etiquetas institucionales diseñadas.



Figura 1. Logo del área: Unidad de Gestión de Residuos (UGR).

Además, se presentó la propuesta de un calendario de recolección de residuos y los protocolos generales de recolección.

Diseño de los logos y etiquetas de identificación

La clasificación de los residuos se abordó mediante la identificación de logos para que los usuarios diferencien el tipo de residuos asociándolo a un color e imagen y logren separar las características de peligrosidad en: residuos químicos, residuos biológico-infecciosos y residuos de manejo especial (figura 2).

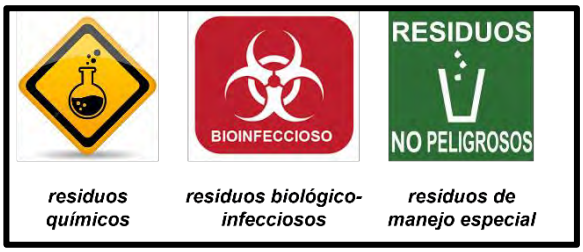


Figura 2. Logos de identificación por corriente de residuo.

Así mismo, se elaboraron tres etiquetas institucionales de identificación de residuos. Los datos que solicita la etiqueta para la entrega son los esenciales para la identificación sobre el residuo y el generador:

1. Nombre del residuo y descripción
2. Estado del residuo: sólido o líquido
3. Laboratorio/área donde se generó
4. Responsable del laboratorio/área
5. Generador
6. Clasificación de peligrosidad de acuerdo con normatividad aplicable.

En las etiquetas se colocó el logo del área de residuos, la normatividad aplicable y el logo de identificación, según la corriente de residuo para facilitar a los usuarios la clasificación e identificación (ejemplo: ver Figura 4).

Diseño de la página web de la Unidad de Gestión de Residuos

De forma paralela, se trabajó con el diseño del sitio institucional para el programa de residuos, dentro de la página oficial de la institución: http://www.psicologia.unam.mx/programa-de-manejo-adecuado-de-residuos/

En este sitio se describe el programa de manejo de residuos de la Facultad de Psicología integrado por la siguiente información:

1. Introducción sobre el programa
2. Criterios de separación de residuos durante la pandemia
3. Residuos químicos
4. Residuos biológico-infecciosos
5. Residuos de manejo especial
6. Eventos
7. Calendarios de notificación y atención al retiro de residuos
8. Contacto

1. Introducción sobre el programa

Esta sección aborda los antecedentes, la misión y objetivos del programa e introduce sobre las principales actividades del área, las responsabilidades tanto del responsable de residuos como del generador.

2. Criterios de separación de residuos durante la pandemia

Informa sobre las medidas que tomó la Unidad de Gestión de Residuos sobre la disposición del equipo de protección personal (EPP) derivado de la pandemia y la importancia sobre la separación de estos residuos de los residuos de manejo especial. Además, se puede descargar el documento elaborado sobre los procedimientos de separación y disposición y una infografía que sintetiza la información de manera gráfica.

3. Residuos químicos

Contiene la etiqueta institucional para la identificación de residuos químicos, además de la normatividad aplicable para estos.

4. Residuos peligrosos biológico-infecciosos

Contiene la etiqueta institucional para la identificación de residuos biológico-infecciosos, además de la normatividad aplicable para estos.

5. Residuos de manejo especial

Contiene la etiqueta institucional para la identificación de residuos de manejo especial, además de la normatividad aplicable para estos.

6. Eventos

Recopila los eventos que la Unidad de Gestión de Residuos ha realizado por medio de las presentaciones en formato PDF.

7. Calendarios de notificación y atención al retiro de residuos

Aquí se describen los procedimientos de notificación, los requerimientos para solicitar el retiro y entregar los residuos, los correos donde se pueden enviar los listados de residuos a entregar y, en formato pdf, un documento con el calendario anual con las fechas de recolección de residuos químicos, biológico-infecciosos y de manejo especial.

8. Contacto

Datos del responsable de residuos: nombre, ubicación del área en la facultad y correos de contacto.

En la figura 3 se muestra un ejemplo de la distribución de la información dentro del sitio web para los usuarios interesados:

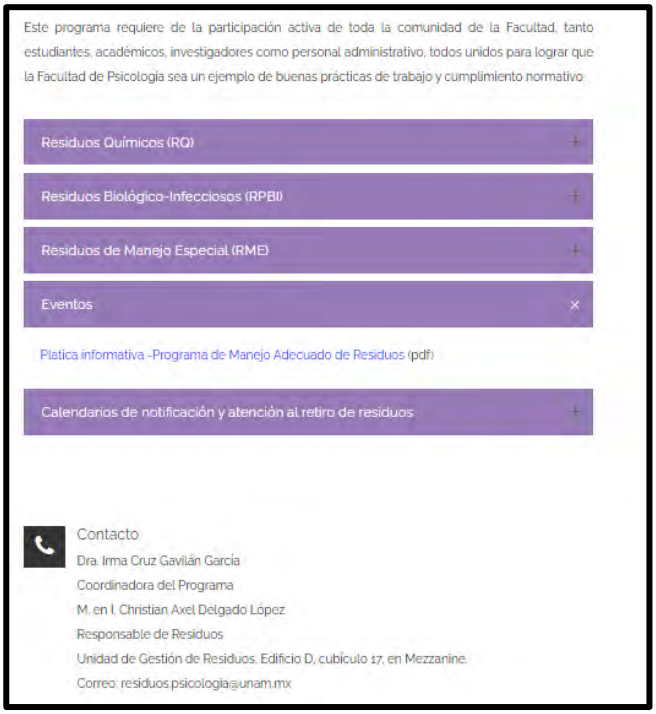


Figura 3. Información dentro del sitio web de la Unidad de Gestión de Residuos.

Elaboración de los manuales de manejo de residuos de los laboratorios generadores

Para la elaboración de los manuales se programaron visitas a los laboratorios que manifestaron generar alguna de las tres corrientes de residuos. En estas visitas se recopiló la siguiente información:

1. Identificación, clasificación y envasado de residuos generados durante prácticas de investigación, docencia y servicios
2. Procedimientos de manejo utilizados
3. Disposición de residuos
4. Medidas y elementos de seguridad utilizados
5. Listado de residuos acumulados o reactivos caducos

Utilizando esta información se elaboró un manual general, a partir del cual se personalizaron los manuales de cada laboratorio de acuerdo con su generación específica, incluyendo también lo siguiente:

1. Matriz de clasificación de residuos generados
2. Bitácora de registro de los residuos generados
3. Etiquetas institucionales y carteles informativos (ejemplo figura 4).

Es importante mencionar que los manuales de cada laboratorio contienen la información de las corrientes de residuos generados, ya sea de los tres tipos de residuos, de dos o solo de uno de estos.



Figura 4. Cartel informativo y etiqueta intitucional de manejo de residuos biológico-infecciosos.

Infografías y posters

Dentro de las actividades de difusión del programa, se han realizado diversos materiales que aportan información sobre diferentes aspectos en materia de residuos. Entre otros materiales, se destacan los siguientes:

1. Póster de Plática informativa: Manejo de Residuos Peligrosos
2. Infografía sobre Criterios de separación y disposición de residuos especiales en la nueva normalidad
3. Carteles sobre la disposición de residuos sanitarios con códigos Qr a material informativo:

a. PDF Manejo de residuos sanitarios: Criterios para la separación y disposición de residuos especiales en la nueva normalidad. Código Qr: https://drive.google.com/file/d/1ispRq4tjNVRdD3ElBDjA5ZFOa-jlffq8/view?usp=drivesdk

b. Video informativo Manejo sobre el manejo de residuos sanitarios en la nueva normalidad. Código Qr: https://drive.google.com/file/d/19xKei2-rwXom7NITQbnFnvAdDPcGWWwX/view?usp=drivesdk

4. Póster sobre la disposición de residuos sanitarios en la nueva normalidad:

Lo anterior se difundió a través de la página oficial de Facebook de la Facultad, de la base de datos de correos de la entidad llamada Psicolist, y de las coordinaciones de estudios Profesionales, de Posgrado y de Universidad Abierta.

Plática informativa: "Prácticas seguras en laboratorios y espacios experimentales y de servicios en la Facultad de Psicología: medidas de prevención y seguridad"

Esta plática se impartió para el público en general y fue transmitida en vivo por medio del canal de Youtube de la Facultad, se invitó a asistir a académicos, alumnos e investigadores de los laboratorios generadores para una sesión de preguntas. En esta se abordaron los siguientes temas de prevención y seguridad:

- Medidas de seguridad en laboratorios y espacios experimentales
- Señalamientos de seguridad
- Manipulación de reactivos químicos o agentes infecciosos
- Uso de hojas de seguridad
- Manejo de residuos peligrosos

Resultados y discusión

Laboratorios/departamentos atendidos

La Facultad de Psicología cuenta con diversos departamentos donde se desarrollan diferentes trabajos de investigación y servicios de acuerdo con el área de especialización. Las coordinaciones que se han alcanzado y que trabajan en conjunto con el programa al generar residuos son:

Psicobiología y Neurociencias:

- Neurobiología del Síndrome de Down
- Neuropsicofarmacología y Estimación Temporal
- Neurociencias
- Neurobiología del Aprendizaje y la Memoria
- Neurobiología del Envejecimiento y Daño Cerebral
- Farmacología de la Memoria y la Plasticidad
- Psicofisiología Aplicada y Parálisis Facial
- Laboratorio del Sueño
- Trastornos del Dormir
- Neuroecología Cognitiva
- Neurogenómica Cognitiva
- Farmacología Conductual

Ciencias Cognitivas y del Comportamiento

- Aprendizaje y Adaptación
- Cognición Comparada
- Análisis Experimental de la Conducta
- Mecanismos Neuronales y Cognitivos del Aprendizaje
- Comportamiento y Adaptación
- Instrumentación y Análisis de la Conducta

Psicología Clínica y de la Salud

- Centro de Servicios Psicológicos
- Condicionamiento Operante

Psicología organizacional

- Adaptación Animal

Otros departamentos

- Bioterio
- Laboratorio de Coyoacán
- Psicolingüística

El siguiente gráfico (figura 5) muestra la distribución de las áreas generadoras en la Facultad y que son atendidas por el programa:

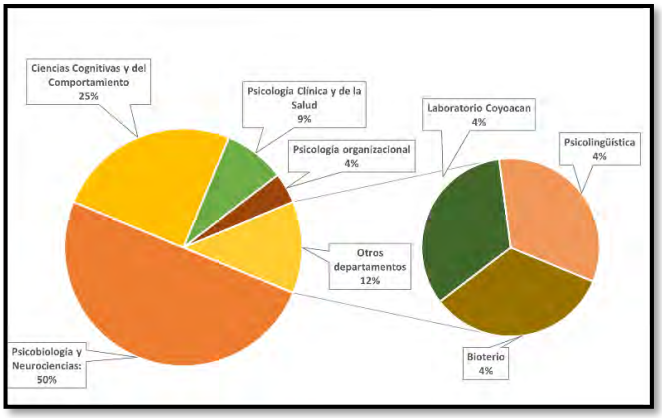


Figura 5. Distribución de las áreas generadoras en la Facultad de Psicología.

Recolección inicial de residuos acumulados

Durante las visitas a los laboratorios generadores, se recopiló información sobre los residuos peligrosos acumulados para su disposición, considerando también reactivos caducos almacenados desde inicios del 2000. Esta actividad permitió dejar limpios los laboratorios y almacén de la Facultad de pasivos ambientales.

La figura 6, muestra los porcentajes de los residuos retirados para disposición final en la primera recolección considerando tanto residuos peligrosos biológico-infecciosos como residuos peligrosos químicos acumulados en los laboratorios, almacenes y Bioterio.

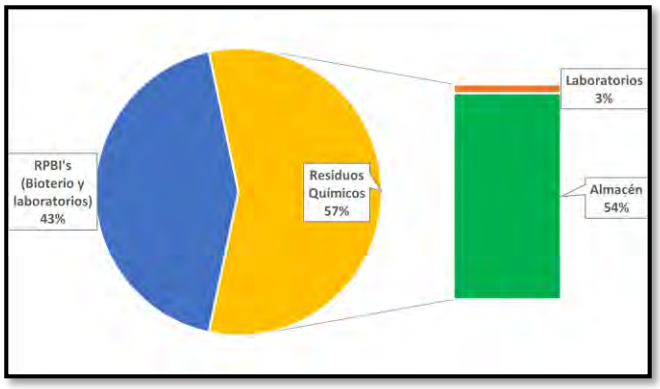


Figura 6. Porcentajes de residuos peligrosos retirados de la Facultad de Psicologia en la primera recolección para disposición final.

Taller virtual: El manejo de residuos peligrosos y no peligrosos llevado a la práctica

Se realizó este taller con la finalidad de confirmar y validar la información proporcionada durante las visitas a cada uno de los laboratorios, además de brindar una retroalimentación sobre la comprensibilidad del manual y los canales de comunicación entre la UGR y los integrantes de los laboratorios.

El taller se llevó a cabo en tres sesiones, en cada sesión se atendió a un grupo diferente considerando su generación de residuos. La asistencia a los grupos fue de la siguiente manera y se muestra en la figura 7:

Martes 8 de septiembre de 2020. Generadores de tres tipos de residuos (químicos, biológico-infecciosos y manejo especial):

- Grupo 1; 11:00 a 12:00 h. Con mayor variedad de residuos
- Grupo 2; 13:00 a 14:00 h. Con menor variedad de residuos

Miércoles 9 de septiembre de 2020 Generadores de dos tipos de residuos (biológico-infecciosos y manejo especial o químicos y manejo especial):

- Grupo 3; 11:00 a 12:00 h.

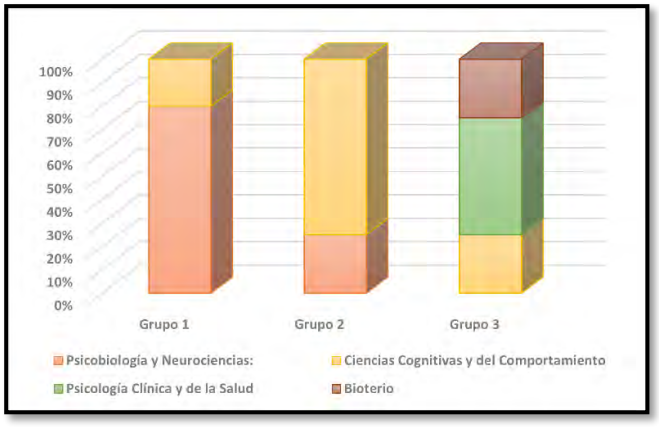


Figura 7. Porcentaje de asistencia de las áreas generadoras por grupo.

Conclusiones

Se logró constatar que en los últimos tres años de la implementación del programa institucional de manejo de residuos se ha alcanzado a las áreas de generación de mayor riesgo por volumen de generación.

Actualmente se sigue trabajando en busca de integrar al programa todas las actividades de docencia, investigación y servicios que generen alguna de las tres corrientes de residuos.

Como parte de la concientización y sensibilización se continuará con la difusión en aspectos de bioseguridad y actualización de los manuales, así como la estandarización de los protocolos y procedimientos de manejo de residuos, hasta lograr que la comunidad de la Facultad conozca la labor de la Unidad de Gestión de Residuos y su función para beneficio de toda la institución disminuyendo el impacto de los residuos peligrosos y no peligrosos en el ambiente y la salud.

Agradecimientos

Se agradece principalmente a la División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Psicología que ha apoyado las actividades de la UGR. A la Facultad de Química que ha brindado la coordinación de los servicios de recolección y la asesoría para las labores de la UGR

programa todas las actividades de docencia, investigación y servicios que generen alguna de las tres corrientes de residuos.

Como parte de la concientización y sensibilización se continuará con la difusión en aspectos de bioseguridad y actualización de los manuales, así como la estandarización de los protocolos y procedimientos de manejo de residuos, hasta lograr que la comunidad de la Facultad conozca la labor de la Unidad de Gestión de Residuos y su función para beneficio de toda la institución disminuyendo el impacto de los residuos peligrosos y no peligrosos en el ambiente y la salud.

Agradecimientos

Se agradece principalmente a la División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Psicología que ha apoyado las actividades de la UGR. A la Facultad de Química que ha brindado la coordinación de los servicios de recolección y la asesoría para las labores de la UGR.

Referencias

DOF. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002, Protección ambiental - Salud ambiental - Residuos Peligrosos Biológico-infecciosos - clasificación y especificaciones de manejo. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

DOF. (2006). NORMA Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federeación.

DOF. (2013). NORMA Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011, Que establece los criterios para clasificar a los Residuos. Ciudad de México: Dirario Oficial de la Federación.

DOF. (2014). Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos . Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

DOF. (2018). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR). Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación (DOF).

Creación de una aula virtual en el marco de la pandemia del COVID-19

Fernández Sánchez Lilia*, Ríos Tapia María Guadalupe, Soto Téllez María de la Luz, Hernández Martínez Leonardo

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

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

Recibido:
11/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
SARSCoV-2,
innovar,
UEA

Keywords:
SARSCoV-2,
innovate,
UEA

RESUMEN

Los alumnos que ingresaron a la UAM-A en el año 2022 se enfrentaron con el problema del uso de la tecnología digital para cursar una materia en la modalidad remota debido a la restricción presencial por el peligro de contagio por el SARS-CoV-2 lo que da origen al presente trabajo cuyo objetivo fue innovar métodos en una UEA (Unidad de Enseñanza Aprendizaje) experimental de química, el Laboratorio de Reacciones Químicas. El estudio se llevó a cabo con la investigación documental de los temas, innovándose con nuevas referencias, se ilustraron con la metodología experimental y se elaboraron cuadros de datos de otros trimestres. Se incluyeron algunos videos. Finalmente, en el trimestre 21-O se creó el aula virtual en CAMVIA que atendió de manera virtual a 48 estudiantes y su ayudante, el desempeño de los estudiantes fue adecuado. La plataforma institucional apoyó al proceso de enseñanza-aprendizaje. Se recomienda este tipo de estudio para innovar las UEAS experimentales de química.

ABSTRACT

The students who entered the UAM-A in the year 2022 faced the problem of using digital technology to study a subject remotely due to face-to-face restriction due to the danger of contagion due to SARS-CoV-2, which gives origin of the present work whose objective was to innovate methods in an experimental chemistry UEA (Unidad de Enseñanza Aprendizaje), the practices of the Chemical Reactions Laboratory. The study was carried out with the documentary investigation of the topics innovating with new references, illustrated with the experimental methodology and data tables from other quarters were prepared. Some videos were included. Finally in the 21-0 trimester the virtual classroom was created in CAMVIA which served 48 students virtually and their assistant, the performance of students was adequate. The institutional platform supported the teaching-learning process. This type of study is recommended to innovate the experimental UEAS of chemistry.

Introducción

En la inclinación moderna de la educación, se demanda el uso de la nueva tecnología de la información y comunicación (Almenara, 2005), la cual ofrecen el apoyo para mejorar la experiencia académica tanto a estudiantes como a docentes. A estas herramientas se les puede dar un enfoque práctico, ya que permiten enriquecer Unidades de Enseñanza Aprendizaje (UEA) experimental o de laboratorio.

En la actualidad la Tecnología de la Información y la Comunicación (TIC) permiten complementar, enriquecer y transformar la educación para que esta sea más accesible y adecuada a los cambios que vive nuestra sociedad; pues la tecnología facilita el acceso a la educación, reduce las diferencias en el aprendizaje y apoya el desarrollo de los docentes y del estudiante (Martínez, 2018).

Dependiendo de las necesidades en el aula, es como las nuevas tecnologías toman protagonismo en la educación, algunas de las herramientas que actualmente existen son:

•Servicios en la nube: Google Drive, One Drive, Dropbox, etc. (Rueda, 2009).

•Mensajería instantánea: Skype, Facebook, WhatsApp, correo electrónico, etc. (Fernández, 2014).

•Presentaciones de contenido: Slideshare, PowerPoint, Prezi, entre otros.

•Plataformas Moodle (entornos virtuales de aprendizaje): Aula virtual (CAMVIA)

•Apenas se está integrando a la práctica docente cotidiana la gamificación, el uso de wikis, blogs especializados, kahoot o el manejo de aplicaciones como classroom y zoom.

Moodle (Jiménez et al, 2010) es un software diseñado para ayudar a los educadores a crear cursos en línea de alta calidad y entornos de aprendizaje virtuales. Tales sistemas de aprendizaje en línea son algunas veces llamados VLE´s (Virtual Learning Environments, por sus siglas en inglés) o entornos virtuales de aprendizaje. Una de las principales características de Moodle sobre otros sistemas es que está hecho con base en la pedagogía social constructivista, donde la comunicación tiene un espacio relevante en el camino de la construcción del conocimiento, teniendo como objetivo generar una experiencia de aprendizaje enriquecedora.

La sociedad del conocimiento pide calidad en la docencia en todos los niveles y la actualización del proceso de enseñanza-aprendizaje, de sus materiales educativos y del uso de la tecnología digital que exige el actual mundo globalizado dentro del marco de la sostenibilidad y para una educación para todos, son el medio para alcanzar dicha calidad.

Por otro lado, la contingencia sanitaria del COVID-19 ha llevado a la disminución de la movilidad de las personas y ha planteado cambios en la impartición de la docencia, que en el caso de la UAM ha conducido a la utilización de tecnologías que hacen posible la enseñanza remota. La Enseñanza Emergente Remota implica la realización de una forma de enseñanza que retoma lo que los docentes hacían frente a grupo, pero ahora con ayuda de la mediación tecnológica que permite el trabajo remoto en enseñanza.

Desarrollo

El presente proyecto de servicio social se plantea el problema de Innovar métodos en una UEA experimental de química a través de la investigación documental, de la aplicación de las TIC y de la experiencia en el Laboratorio de Reacciones Químicas.

Para resolver este problema se establecieron los siguientes Objetivos.

Objetivo general:

• Innovar métodos en una UEA experimental de química con la aplicación de la TIC y de la experiencia en el Laboratorio de Reacciones Químicas a distancia durante la pandemia del SARS COVID-19

Objetivos específicos:

• Plasmar las experiencias vividas en el Laboratorio de Reacciones Químicas para innovar de manera virtual el curso experimental.

• Establecer una comunicación a distancia de los contenidos del manual con los alumnos.

• Crear un aula virtual para establecer una enseñanza remota durante la emergencia del COVID. En la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas.

Este trabajo investigativo contó con una UEA experimental de química, el laboratorio de Reacciones Químicas impartida en el primer trimestre de los planes de estudio de la UAM Unidad Azcapotzalco, México (Programa de estudio de la UEA 1113085, s.f.).

Para lograr cumplir los objetivos que se han planteado se diseñó un desarrollo metodológico a partir de los momentos que se explican a continuación.

1. Identificar la UEA llamada Laboratorio de Reacciones Químicas (con clave 1113085).

2. Revisar el material didáctico de las prácticas del Laboratorio de Reacciones Químicas.

3. Realizar los cambios a los temas, sugeridos por los coautores, y los documentados en la literatura científica con miras a mejorar la estructura de cada práctica tomando en cuenta las recomendaciones de una educación integral, y en particular de la adaptación de las practicas al proceso de integración de la educación a la modalidad remota, y mixta.

4. Establecer una comunicación a distancia de los contenidos innovados del manual con profesores, ayudantes y estudiantes que cursan la UEA a través de los medios digitales como el correo electrónico y el WhatsApp.

5. Como apoyo a la docencia a distancia crear un aula virtual en la plataforma CAMVIA del curso objeto de estudio con el manual, reportes, exámenes y recursos multimedia (videos), durante la emergencia del COVID.

Actividades realizadas

1. Se identificó la UEA llamada Laboratorio de Reacciones Químicas (con clave 1113085) para conocer su contenido temático (SYLLABUS) del Programa de Estudios cuyos temas se encuentran también descritos en el propio "Manual de Laboratorio de Reacciones Químicas" (TIC). la revisión del documento indicó que se realizan 9 prácticas.

2. Se revisó el material didáctico del Manual de Laboratorio de Reacciones Químicas con el propósito de conocer la estructura de las mismas y documentar posibles mejoras de las 9 prácticas.

El contenido temático de las Prácticas se muestra a continuación.

1. Materia. Soluciones y separación de mezclas.
2. Elementos químicos y propiedades periódicas.
3. Enlaces Químicos. Comportamiento de compuestos con diferentes tipos de enlace frente al agua y en medio ácido
4. Enlace químico. Análisis del comportamiento físico de sustancias con diferentes tipos de enlace.
5. Mezclas: Soluciones y Coloide.
6. Reacciones de neutralización acido-base.
7. Reacciones de óxido-reducción: Celdas electroquímicas fuentes de poder y electrólisis
8. Estequiometría: Reacciones redox.
9. Estequiometría: Reacciones de precipitación.

3. Se realizaron los cambios e innovaciones sugeridas por los coautores en cada práctica sin cambiar el temario. Se incluyeron en estos cambios las sugeridas por el alumno de servicio social desde el punto de vista como estudiante y en particular con la experiencia propia en las UEAS experimentales de química con el propósito de innovar el material didáctico. Para realizar los cambios también se inició una investigación documental de los conceptos teóricos, reacciones involucradas y técnicas experimentales en libros, artículos científicos y en general en la web. Plasmando los resultados en cada una de las 9 prácticas.

4. La comunicación a distancia de los contenidos innovados del manual tuvo como objetivo informar a los actores del proceso de enseñanza aprendizaje dichos cambios fue a través del correo electrónico y el WhatsApp, la información se realizó periódicamente conforme se actualizaban las prácticas correspondientes a cada una de las semanas del trimestre.

5. Se creó una Aula Virtual en una plataforma Moodle para apoyar a la docencia a distancia. El curso se identifica como CBI212-2857 Laboratorio de Reacciones Químicas. Disponible en el Campus Virtual CAMVIA. Cabe aclarar que para la creación del Aula virtual se tomó el curso impartido por la Coordinación de Innovación y Tecnologías Educativas (CITE).

Preparación de la plataforma

El sitio ideal para poder alojar las indicaciones de cada práctica a realizar es la plataforma institucional del CAMVIA, puesto que ofrece herramientas diseñadas para aplicarse en la docencia. Entre muchas otras funciones que ofrece la plataforma, existe la opción de abrir tópicos en donde se puede desarrollar cada tema que se desarrollará en la UEA, dentro de cada tópico se pueden añadir cuestionarios, exámenes, encuestas, documentos de consulta, evaluaciones y aplicaciones en HTML (Hyper Text Markup Language por sus siglas en inglés y es al lenguaje de marcado para la elaboración de páginas web), el método fue documentos de consulta, exámenes y prácticas que se puede calificar en automático después de contestarlos.

Resultados y discusión

1. Se identificó la UEA llamada Laboratorio de Reacciones Químicas y se revisó su contenido temático el cual consta de 9 prácticas las cuales están estructuradas con objetivos, fundamentos teóricos, desarrollo experimental y cuestionario, lo que permitió establecer un cronograma de actividades que cubriera la investigación documental de 6 meses, el cual fue adecuada para concluir el trabajo de Servicio Social.

2. Se revisó el material didáctico que consta de 9 prácticas permitiendo conocer su estructura que está diseñada con objetivos, fundamentos teóricos, desarrollo experimental y un cuestionario concluyendo que esta estructura era viable para iniciar una mejora y adaptación a una enseñanza no presencial por lo que fue susceptible a ser innovada.

3. Los cambios e innovaciones que se realizaron en la estructura teórica y práctica con base en las sugerencias de los docentes co-autores, la investigación documental en libros, artículos, videos y las propias del alumno de servicio social, dio como resultado mejorar el marco conceptual de cada práctica, la eliminación de algunos conceptos erróneos y la aclaración de algunos conceptos ambiguos en el manual no actualizado desde mucho antes de la pandemia. Se incluyeron esquemas de los procesos experimentales, dibujos o fotos del material de química, equipos e inclusive de reactivos químicos. Además, se agregaron las reacciones químicas no explícitas en el manual no actualizado tomado como base de los cambios. Cabe aclarar que también se realizaron reportes del trabajo experimental para cada práctica acordes con este proceso de innovación, y adaptados al aprendizaje remoto de los alumnos. Concluyendo que el material obtenido podría calificar como material didáctico para una enseñanza remota y utilizando le TIC. El curso virtual tal vez no mejore la experiencia práctica de un laboratorio presencial, pero mejoró la estructura de cada práctica al incluir metodologías a microescala y con los principios de la química verde. Se pretendía que los alumnos imaginaran el desarrollo experimental al ilustrar cada paso consecutivo del mismo, donde podían observar con detalle equipos (balanzas, aparatos de punto de fusión, multímetros, etc.), en donde se detallaba su estructura; e instalaciones (campana de extracción, equipos de seguridad, pictogramas, etc., y de algunos implementos de trabajo, así como material de química. Este nuevo material puede ser consultado en la plataforma por profesores y alumnos y puede seguirse utilizando en el curso presencial como un plus para mejorar la experiencia del alumno y de los profesores. Además, se cuentan con videos que no se incluyeron en su totalidad, pero que recrean el desarrollo de la experimentación. De esta forma aprenden más fácilmente y tienen mayor control de sus calificaciones.

4. Se estableció una comunicación a distancia de los contenidos innovados del manual con profesores, ayudantes y estudiantes que cursaban la UEA, la comunicación realizada fue a través del correo electrónico, WhatsApp y Classroom. Concluyéndose que la innovación y adaptación a una enseñanza remota para todos y todas permitió una mejor comprensión del tema de la práctica.

Se creó una Aula Virtual en la plataforma del Campus Virtual Azcapotzalco (CAMVIA) para apoyar a la docencia y al aprendizaje a distancia. El curso se identifica como CBI212-2857 Laboratorio de Reacciones Químicas. El aula permite la interacción (docente-alumno completamente funcional), y la consulta de diferentes documentos, en la nueva modalidad de aprendizaje de manera virtual, También facilitó la resolución de cuestionarios, exámenes y reporte por parte de los estudiantes y la revisión de sus calificaciones obtenidas en cada práctica. A los docentes les facilitó el proceso de la evaluación. Se concluye que en general los resultados son favorables pues los estudiantes tuvieron el rendimiento esperado en el curso debido a las consultas en la plataforma. La aprobación de la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas durante la pandemia sin el uso del Aula Virtual fue de 90% (Trimestre 20O) y con el empleo del Aula fue de 93% (Trimestre 21O).

Conclusiones

Este proceso de innovar programas de estudio acordes con los lineamientos mundiales de las Organizaciones Educativas de elevar la calidad de la docencia con la profesionalización Docente en las Tecnologías Educativas digitales y la Sostenibilidad en la Educación es un proyecto exitoso tanto en su contenido como en su forma y en este trabajo de Servicio Social se cumplen los objetivos generales y específicos en su totalidad.

Se promovió activamente este recurso entre los estudiantes y profesores, de tal manera que al finalizar el proyecto se requirió que fuera evaluada la utilidad de la plataforma, para concluir objetivamente si se ocupó la metodología correcta en el proyecto. El Aula Virtual recibió un reconocimiento por parte de la Coordinación de Innovación y Tecnologías Educativas porque cumple con los requisitos de configuración, contenido y temporalidad establecidos en las Bases para otorgar constancias de creación y de uso y mejora de aulas virtuales. Las aulas virtuales y los materiales desarrollados para la mismas se pueden consultar en el

sitio http://camvia.azc.uam.mx/av/ con los datos de invitado al curso que para tal fin facilite el profesor.

El aula impactó en 49 participantes, 48 estudiantes y un profesor ayudante. A los estudiantes les agradó recibir ahí su material, exámenes y reportes (lo manifestaban al profesor ayudante). Al profesor de apoyo le facilita el trabajo de evaluar con la calificación automática. Es también un sitio de entrega de sus tareas, sin límite de KB. Al material didáctico se le ilustra con figuras de la parte experimental.

El diseño de este material ha sido basado en el programa de estudios actual de la UEA de Laboratorio de Reacciones Químicas, pero, aunque las prácticas son muy interesantes, de alguna manera ya están antiguas para la demanda actual en la educación y cabe la probabilidad de la actualización del manual y en el contenido de la UEA.

Para hacer más completo este recurso, grabar las prácticas y adjuntarlos a la plataforma, de esta forma se garantiza un antecedente del cual se pueden servir las futuras generaciones en dado caso que se vuelva a requerir una modalidad de aprendizaje de manera virtual.

Generar un tópico de retroalimentación entre los estudiantes donde pueden comentar sus experiencias en las prácticas y quedar como antecedentes para las futuras generaciones.

La plataforma debe ser editada por los profesores conforme su criterio, esto es, que conforme a su criterio es posible darle un enfoque de mejora continua, como actualizar prácticas, subir videos de la elaboración de las prácticas de acuerdo a su criterio.

Referencias

Almenara, J. C. (2005). Las TICs y las Universidades: retos, posibilidades y preocupaciones. *Rev. Educ. Super, 34(3)*, 77-100.

Fernández, M. C. S. (2014). La Vida Privada en la Sociedad Digital, La exposición pública de los jóvenes en internet. Aposta. *Revista de ciencias sociales, (61)*, 1-32.

Hernández, L., Fernández L., Ríos M. G., Soto, M. L., Chávez, M., Gerardo, E. (2022). Utilización del Campus Virtual Azcapotzalco (CAMVIA) para impartir la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas en el marco de la pandemia del COVID-19. *Memoria del 3° Congreso Internacional de Educación Química de México 2022*, Colección de memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México, A. C. (CMC-SQM). En prensa. www.sqm.org.mx

Jiméne, J., Ropero, E., Portela, M. A., Valios, J. C. (2010). Un ejemplo de implementación de plataformas de aprendizaje (LMS): el caso de Moodle en la Universidad Europea de Madrid, 5-17.

Martínez, L. (2018). El uso de las TIC en la formación de estudiantes en Instituciones de Educación Superior (IES), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, (1.ª ed., p. 156).

Programa de estudio de la UEA 1113085 (s.f.). Laboratorio de Reacciones Químicas. UAM-Azc. División de Ciencias Báicas. Departamento de Ciencias Básicas. Materia del Tronco Básico. Recuperado octubre 27 de 2022, de https://cienciasbasicas.azc.uam.mx

Rueda, F. (2009). ¿Qué es la computación en la nube?, *Revista Sistemas,* 72-80

Implementación de actividades *ad hoc* como estrategia didáctica para el aprendizaje de la Química Analítica

López Santiago Norma Ruth*, Márquez Bautista Andrea Lizet, Ceniceros Gómez Agueda Elena, Martínez Jardines Luis Gerardo

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Departamento de Quí mica Analí tica Ciudad Universitaria, Coyoacan, Ciudad de Mexico. C.P. 04510 Mexico.

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com ORCID *: 0000-0002-3198-5186

Recibido:
11/junio/2022

Aceptado:
25/noviembre/2022

Palabras clave:
Estilos de aprendizaje, quí mica analí tica, estrategias didacticas

Keywords:
Learning styles, analytical chemistry, didactic strategies

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados de la implementación de estrategias didácticas *ad hoc*, de acuerdo con los estilos de aprendizaje identificados como predominantes en dos grupos de Laboratorio de Química Analítica I. Se abordan los temas de equilibrios simples de óxido reducción, ácido base, intercambio de partículas y solubilidad. Se implementó una propuesta de cuatro actividades como módulos didácticos interactivos con secciones que se complementan: presentación de tema, ejemplos resueltos, videos y gamificación. Los resultados obtenidos durante la aplicación mostraron que los materiales apoyan la consolidación de los conocimientos de química analítica, y despertaron gran interés en los alumnos por la asignatura. Así mismo los recursos pueden emplearse en el estudio en línea, presencial, híbrido, como aprendizaje autogestivo, en grupos de teoría o de laboratorio, en más de un grupo, materias y semestres, emplearse como plantillas, y se pueden revisar tanto en dispositivos móviles como en fijos.

ABSTRACT

This paper presents the results of the implementation of ad hoc didactic strategies, according to the learning styles identified as predominant in two groups of Analytical Chemistry Laboratory I. The topics of simple oxide reduction, acid base, particle exchange, and solubility equilibria are addressed. A proposal of four activities was implemented as interactive didactic modules with sections that complement each other: topic presentation, solved examples, videos and gamification. The results obtained during the application showed that the materials support the consolidation of knowledge of analytical chemistry and aroused great interest in students for the subject. Likewise, the resources can be used in online, face-to-face, hybrid study, as self-managed learning, in theory or laboratory groups, in more than one group, subjects and semesters, used as templates, and can be reviewed both on mobile and fixed devices.

Introducción

A través del proceso de aprendizaje se adquieren o se modifican conocimientos, competencias y aptitudes, desde distintas aristas: personales, cívicas y sociales. Tanto si es el resultado del estudio, como de experiencias, razonamiento u observaciones, y nos permite atribuir significado y valor al conocimiento (Zapata-Ros, 2015; Belando, 2017).

Los estilos de aprendizaje hacen referencia a las distintas formas que tenemos de aprender (Magaña et al., 2016), al respecto existen diferentes modelos para definirlos:

- **Modelo de Kolb**. El aprendizaje se da por la percepción y el procesamiento. Describe cuatro estilos de aprendizaje: a) Activo, b) Reflexivo, c) Teórico y d) Pragmático (Kolb y Fray, 1975).
- **Programación Neurolingüística**. El aprendizaje es a través de los sentidos, toma en cuesta tres estilos de aprendizaje: a) Visual, b) Auditivo y c) Kinestésico (Bandles & Grinder, 1982).
- **Hemisferios cerebrales**. El cerebro se divide en dos hemisferios con funciones específicas especializadas. Toma en cuenta dos estilos de aprendizaje: analítico e intuitivo (Verlee, 1995).
- **Cuadrantes cerebrales**: El aprendizaje depende del o los cuadrantes cerebrales que más utilizamos. Describe cuatro estilos de aprendizaje dependiendo del lóbulo que más se utilice: a) Superior Izquierdo. Se tiene una visión lógica, b) Inferior izquierdo. Se es más emocional, c) Inferior derecho. Se considera de pensamiento secuencial; y d) Superior derecho. Tiene un pensamiento conceptual (Hermann, 1996).
- **Inteligencias Múltiples**: El aprendizaje se da a través de la capacidad de ordenar los pensamientos y coordinarlos con las acciones. Se agrupan en siete tipos de inteligencia: Lingüística-verbal, lógica-matemática, visual-espacial, cinestésico-corporal, intrapersonal, interpersonal y musical (Gardner, 1999).
- **VARK**: Tiene como base el modelo de Programación Neurolingüística, por lo tanto, basa su modelo de aprendizaje a través de los sentidos. Se tienen en cuenta cuatro clasificaciones: Visual, auditivo, kinestésico, lector-escritor (Fleming & Baume, 2006).
- **Felder y Silverman**. El aprendizaje se da a través de las preferencias y motivaciones del estudiante. Se presentan cuatro estilos: Sensorial-intuitivo, activo-reflexivo, visual- verbal, secuencial-global (Soloman, Felder, & Caronila, 2012).

Las instituciones educativas utilizan diferentes estrategias para que los estudiantes puedan entender y aprender el tema propuesto, es aquí donde los modelos de estilos de aprendizaje pueden ser utilizados para adecuarlas a las necesidades del alumno (Bruner, 1966), conocer que tácticas se adaptan mejor a los alumnos, permite un mejor fortalecimiento de las habilidades y capacidades a desarrollar.

Las asignaturas de Química Analítica son parte de la formación básica de distintas carreras del área Química, en ellas se vincula la teoría con la práctica, permitiendo que los estudiantes profundicen los conceptos y desarrollen destrezas de trabajo experimental, equipos y técnicas. Lo anterior, representa un reto para el aprendizaje y la forma de enseñanza de dicha materia, por lo cual las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) son clave para concretar los conocimientos.

El objetivo de este trabajo fue estimular en los estudiantes la adquisición de conocimientos de Química Analítica a través de estrategias didácticas *ad hoc* con su tipo de aprendizaje.

Metodología

Enfoque de la investigación

El enfoque del estudio es mixto y el diseño es de tipo investigación-acción con visión tecnocientífica.

Población y muestra

La población comprende a los estudiantes que cursan la materia de Química Analítica I. La muestra usada en la investigación fue tomada de los alumnos que cursaron la asignatura de Química Analítica I en el semestre 2022-2. Participaron dos grupos de laboratorio de la materia. Grupo A: las clases híbridas, al inicio del ciclo las clases fueron en línea, y a partir de la quinta semana del semestre se empezaron a impartir de manera presencial, hubo 8 participantes, y Grupo B: las clases totalmente en línea y hubo 9 participantes.

Contenido programático cubierto

Equilibrios de óxido reducción, equilibrios simples ácido base, equilibrio de intercambio de partículas y equilibrios heterogéneos (solubilidad).

Fases de la investigación

La investigación se llevó a cabo en 5 fases:

A. *Selección del modelo y cuestionario.*
B. Identificación de los estilos de aprendizaje
C. Diseño de la propuesta y planeación ad hoc

D. Implementación de la propuesta
E. Evaluación de la propuesta

Resultados y discusión

A. Selección del modelo y cuestionario

Se hizo una revisión de diferentes modelos estilos de aprendizaje como el de Kolb (1975), el de Programación Neurolingüística (1982), hemisferios cerebrales (1995), Cuadrantes cerebrales (1996), Inteligencias Múltiples (1999), VARK (2006), Kolb y Fry (1975); Bandles y Grinder (1982); Verlee (1995); Hermann (1996); Gardner (1999); Fleming y Baume (2006); Soloman, *et. al*. (2012).

Asociados a cada modelo existen diferentes cuestionarios para conocer el estilo de aprendizaje, si bien cada uno tiene sus características propias, todos ellos se conforman de una serie de preguntas con distintas opciones para responder, la respuesta se elige de acuerdo con la forma de pensar de quien contesta, Tabla 1.

Tabla 1. Cuestionarios de estilos de aprendizaje.

Cuestionario/ Modelo	Características	Estilos de aprendizaje
CHAEA **Modelo de Kolb**	Tres partes: 1) Datos personales, 2) 80 cuestiones sobre estilos de aprendizaje y 3) Perfil de aprendizaje numérico y gráfico	Activo, reflexivo, teórico y pragmático
VARK **Modelo VARK**	16 cuestiones con cuatro posibles respuestas cada una	Visual, auditivo, lector-escritor y kinestésico
PNL **Modelo de Programación Neurolingüística**	40 cuestiones con tres posibles respuestas cada uno, permite identificar qué canal perceptual es predominante	Visual, auditivo y kinestésico
Dominio Cerebral **Modelo de hemisferios cerebrales**	20 cuestiones con dos posibles respuestas cada una	Analítico e intuitivo
Inventario de Felder **Modelo Felder y Silverman**	44 cuestiones con dos respuestas cada una. Se obtiene una hoja de perfil para cada estudiante y se evalúa su tipo de aprendizaje	Sensorial-intuitivo, activo-reflexivo, visual-verbal y secuencial-global
Dominancia cerebral **Modelo de cuadrantes cerebrales**	Consta de 12 cuestiones, utiliza rasgos en la vida escolar y cada respuesta nos indica que hemisferio es el predominante	Lógico, emocional, secuencial y conceptual

Elaboración propia con información de: (De la Parra Paz, 2004; SEP, 2004; García Nájera, 2007; Honey, Alonso, & Gallego, 2007)

Para este trabajo se utilizó el de Kolb, el cual es experiencial, y nos dice que un aprendizaje eficaz necesita de cuatro etapas: experiencia concreta, observación, conceptualización y experimentación activa, en otras palabras, es el modelo científico en el que se basan las materias teórico-prácticas donde se debe experimentar, reflexionar, elaborar hipótesis y verificar las mismas (Escurra, 2011). El cuestionario seleccionado fue el propuesto y validado por Honey-Alonso de Estilos de Aprendizaje (CHAEA) (Honey, Alonso, & Gallego, 2007). Se compone de 80 cuestionamientos (20 por cada estilo) de respuesta dicotómica de acuerdo o desacuerdo (Aponte & Pujol, 2012). Permite identificar los 4 estilos de aprendizaje propuestos por Kolb:

- **Activo**. Se implican plenamente y sin prejuicios en nuevas experiencias, de mente abierta, dispuestos con entusiasmo a tareas nuevas, buscan desafíos continuamente, les gusta estar en grupo, se involucran, realizan actividades constantemente. Animados, improvisan, descubre, se arriesgan y son espontáneos.
- **Reflexivo**. Consideran las experiencias y las observan desde distintos puntos, escuchan antes de hablar. Este estilo se caracteriza por la condescendencia, alta conciencia y análisis exhaustivo.
- **Teórico**. Adaptan e integran sus observaciones en puntos lógicos y complejos. Resuelven sus problemas de forma escalonada. Tienden a ser perfeccionistas, analistas y racionales con respecto a todo lo que les rodea. Son metódicos, lógicos, objetivos, crítico y estructurados.
- **Pragmático.** Realizan una aplicación práctica de las ideas, ven el lado positivo de las cosas y aprovechan el momento, actúan rápido en las cosas que les parecen agradables e interesantes. Experimentador, práctico, directo, eficaz y realista.

B. Identificación de los estilos de aprendizaje

El cuestionario CHAEA, estuvo se capturo en Google Forms y estuvo abierto durante el periodo del 31 de enero al 8 de febrero del 2022. Los cuestionamientos se presentaron de manera aleatoria; el tiempo para responder fue libre. En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de los dos grupos.

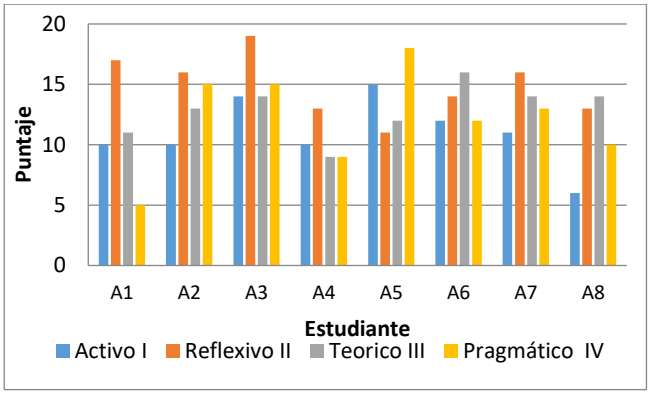


Figura 1. Resultados CHAEA. Grupo A.

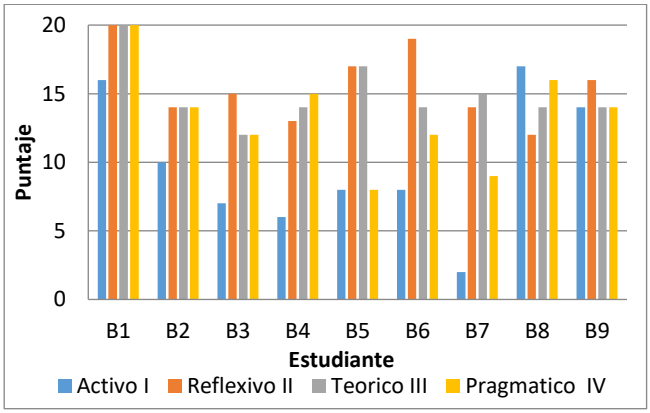


Figura 2. Resultados CHAEA. Grupo B.

Los estilos de aprendizaje que se identifican como predominantes fueron:

- Grupo A. Estilo teórico, con un 12.5 % de preferencia muy alta y 37.5 % de preferencia alta, obteniendo un porcentaje total del 50 %. Estilo pragmático, con un 12.5 % de preferencia muy alta y 25 % con preferencia alta, obteniendo un porcentaje total del 37.5 %, aunque este valor parezca bajo en realidad es mayor a los porcentajes obtenidos en preferencias muy altas y altas para los estilos activo (25 %) y reflexivo (12.5 %).
- Grupo B. El estilo teórico, con un 22.2 % de preferencia muy alta y 66.7 % de preferencia alta, obteniendo un porcentaje total de 88.7 %. Estilo pragmático, con un 22.2 % de preferencia muy alta y un 33.3 % de preferencia alta, obteniendo un porcentaje total del 55.5 %.

C. Diseño de la propuesta y planeación ad hoc

El diseño de la propuesta con estrategias *ad hoc*, se hizo de acuerdo con los estilos de aprendizaje identificados como predominantes (teórico y pragmático). Se seleccionaron los temas del contenido programático de la materia, actividades y recursos. Debido al impacto de la contingencia sanitaria por COVID-19 y las modalidades de regreso seguro a clases en la Facultad de Química, la propuesta se adecuó para llevar a cabo la enseñanza de una materia teórico-práctica de forma virtual y de forma híbrida, se compone de 4 actividades completamente asequibles para llevarse a cabo de forma presencial o virtual, Tabla 2.

Para la elaboración de las actividades se realizó una investigación sobre los puntos relevantes del tema que se abordan en el laboratorio de Química Analítica I, de esta forma se realizó una investigación bibliográfica, con ayuda de libros, videos y apuntes tomados de la asignatura, y se consideraron los estilos de aprendizaje predominantes (teórico y pragmático), para la selección de las estrategias educativas de acuerdo con los estudios publicados: a) **Reflexivo**. Resúmenes, mapas mentales, participación en foros, análisis de videos, utilización de TIC, trabajos individuales; b) **Teórico**. Mapas mentales, empleo de TIC, participación en foros, estudio de casos, estudio individual, participación en clase; c) **Activo**. Coordinación del trabajo en pequeños grupos, elaboración de recensiones y resúmenes, participación en clases en las que primen las actividades prácticas, puesta en común de ideas, consulta de bibliografía y d) **Pragmático.** Participación en clases, preferencia actividades creativas y dinámicas, utilización de repeticiones para memorizar, exámenes parciales antes de finales, uso de TIC (Lago, et al, 2008; Moya, et al, 2009; Duque, et al, 2018).

Tabla 2. Planeación general de las actividades.

Nivel académico	Licenciatura
Asignatura	Química Analítica I (Clave: 1402)
Objetivo de la propuesta	Estimular en los estudiantes la adquisición de conocimientos significativos de Química Analítica I a través de estrategias didácticas *ad hoc* con su estilo de aprendizaje.
Actividades de la propuesta	La propuesta se compone 4 Actividades *ad hoc* a los estilos de aprendizaje identificados, diseñadas para la adquisición de los conocimientos Química Analítica I: equilibrios simples de óxido-reducción, ácido/base, intercambio de partículas y solubilidad.
Duración	Un semestre. Para la realización de cada actividad los docentes asignaron una semana especifica por tema.
Rol del profesor	Facilitadora.
Rol del estudiante	Activo, responsable de su aprendizaje

En este trabajo para el estilo teórico se utilizaron tanto el estudio individual como el de casos, y resaltando ejemplos de cómo se realizan los cálculos necesarios, además se utilizaron ejemplos y preguntas claras en donde se planteaba concretamente que se debía obtener. Para el estilo pragmático se tomaron como base actividades creativas-dinámicas, que fueran motivadoras, esto a través de presentaciones multimedia, entre ellas la gamificación, la cual es una estrategia didáctica que utiliza el juego como herramienta de motivación al aprendizaje. La estrategia en común para ambos estilos es la utilización de TIC, se echó de mano de ellas y se utilizaron vídeos para incentivar la búsqueda de información sobre algún experimento o tema de interés personal.

Las presentaciones digitales se pueden utilizar como recurso para transmitir la información en el aprendizaje remoto (Angulo et al, 2020), se seleccionó la aplicación Genially para la elaboración de todas las actividades, ya que es una opción muy completa en cuanto a la implementación de distintos recursos en un solo lugar, por ejemplo, se pueden añadir imágenes, videos, información y varios cuestionarios a la vez, esto sin la necesidad de ir de un programa a otro, además, es fácil de manejar puesto que muestra con que partes de la presentación se puede interactuar para obtener más información o regresar al panel principal.

Dentro de las actividades realizadas se tomará como ejemplo la número 2: Ácido/base, elaborada como Módulo didáctico en Genially con las siguientes secciones: 1. Presentación con diapositivas del tema Ácido/base con los puntos relevantes. En la Figura 3 se muestran ejemplos las láminas utilizadas para esta unidad, y 2. Cuarto de escape (del inglés Escape Room -ER-), básicamente un cuestionario interactivo gamificado para generar interés en los alumnos. El contenido temático abordado en esta actividad es: Modelo de Bronsted-Lowry, anfolitos, equilibrios químicos, constantes de equilibrio, constantes de acidez, pKa, fuerza de ácidos y bases, escala y cálculos de pH, esto a través de notas, ejemplos de cálculos, videos e imágenes; preguntas teóricas, problemas de cálculo de pH.

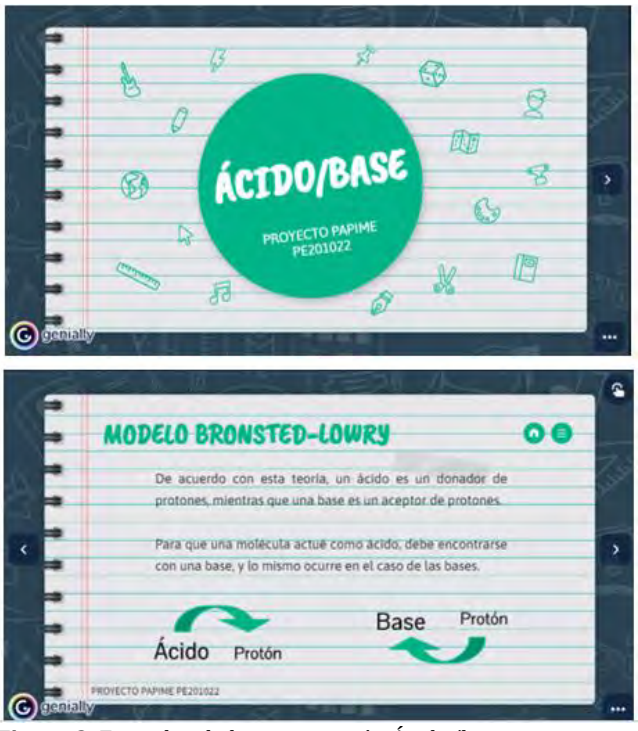


Figura 3. Ejemplos de la presentación Ácido/base

La evaluación del conocimiento adquirido se hizo mediante la obtención de tres compontes de una la clave, cada una se encontraba al final de cada sección del ER terminada satisfactoriamente, al juntarlas se obtenía el código para la recompensa final, por esta razón se consideró un control para evaluar si se había completado la actividad. Solo resolviendo todas las preguntas podían seguir adelante en el cuestionario, de lo contrario era necesario regresar al inicio y volver a empezar.

Tanto en el Grupo A como en el B más del 50% de los estudiantes lograron terminar el ER de forma satisfactoria, después de 2 intentos, solo una persona indicó en la encuesta que no logro pasar de la primera sección.

En lo referente a la aceptación por parte de los estudiantes la opinión general de ambos grupos fue que los recursos fueron interesantes, concisos, informativos y se revisaron más de una vez, y consideraron que el ER difícil. En el Grupo A se tuvieron comentarios como: “La actividad me gustó mucho, pensé que sería pura teoría, pero al momento de presentar problemas pude aplicar los conocimientos obtenidos. Me pareció muy interesante y divertida.”; “Es la primera vez que me ponen una actividad así y realmente fue muy entretenida” y “Me gustó mucho este material, es una manera de repasar muy amena”. Mientras que en el Grupo B algunos comentarios fueron: “Me pareció interesante tanto la presentación y la actividad por pasos

para descifrar la clave, la información presentada fue muy clara y concisa" y "el apartado informativo y visual es excelente".

Tomando en cuenta las opiniones se agregaron más ejemplos de cálculos dentro de la presentación, se siguen proponiendo mejoras como añadir la resolución de los problemas dentro del cuestionario para aclarar dudas.

Fortalezas

Es importante la innovación y la mejora de los métodos de enseñanza-aprendizaje considerando la diversidad de opciones para las clases: en línea, hibridas o presenciales. Los resultados obtenidos muestran que las actividades propuestas contribuyen en la adquisición de los conocimientos y tienen una alta aceptación por parte de los estudiantes. Las fortalezas de los recursos elaborados es generar el interés de los alumnos hacia los distintos temas de la química analítica, lo cual se logró con materiales interactivos, con información clara y concisa, material interesante, entretenido y divertido, que se complementan, y permiten fortalecer y consolidar los aspectos teóricos, visualizar aspectos experimentales y cálculos; pueden emplearse en el estudio en línea, presencial e híbrido, como aprendizaje autogestivo, en grupos de teoría o de laboratorio, en más de un grupo, materias y semestres, emplearse como plantillas, y se pueden revisar tanto en dispositivos móviles como en fijos.

Conclusiones

1. Se identificaron como los estilos de aprendizaje dominantes: el teórico y el pragmático.
2. Las actividades elaboradas se basaron en las estrategias educativas utilizadas en los estilos de aprendizaje predominantes a través de módulos didácticos con TIC.
3. Las actividades propuestas son completamente asequibles de llevarse a cabo de forma presencial, virtual, enseñanza en línea y de manera híbrida.
4. El impacto de las estrategias propuestas en la adquisición de conocimientos de química analítica fue positivo, y permiten fortalecer y consolidar los conocimientos.

Agradecimientos

A la DGAPA de la UNAM por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto PAPIME PE201022.

Referencias

Angulo, C., Marín, M., & Herrera, M. (2020). Presentaciones digitales bajo los formatos Pechakucha e Ignite para el apoyo del aprendizaje remoto. *Academia Journals, 12*, 3, 596 - 600.

Aponte, E., & Pujol, L. (2012). Propiedades psicométricas del cuestionario de estilos de aprendizaje (CHAEA) en estudiantes de carreras técnicas. *Educación y Futuro Digital*, 61-70.

Bandles, R., & Grinder, J. (1982). Frogs into princess: Neuro linguistic programming. Royal Victorian *Institute for the Blind Tertiary Resource Service.*

Belando Montoro, M. R. (2017). Aprendizaje a lo largo de la vida. Conceptos y componentes. *Revista Iberoamericana de educación*, (75), 219-234.

Bruner, J. (1966). Toward a Theory of Instruction. Cambridge, MA: Harvard University Press.

De la Parra Paz, E. (2004). Herencia de vida para tus hijos. Crecimiento integral con técnicas PNL. México: Ed. Grijalbo.

Duque Méndez, N., Rodrígez Marín, P., & Ospina Herrán, A. (2018). Recomendación de Estrategias de Aprendizaje Personalizadas Basadas en el Test de CHAEA. *Scientia et technica,* 222-229.

Escurra, L. M. (2011). Análisis psicométrico del Cuestionario de Honey y Alonso de Estilos de Aprendizaje (CHAEA) con los modelos de la Teoría Clásica de los Test y de Rasch. *Persona, (14*), 71 - 109.

Fleming, N., & Baume, D. (2006). Learning Styles Agein: VAR. King up the right tree! *Educ. Dev.,* 4-7.

García Nájera, J. R. (6 de Enero de 2007). El modelo VarK: instrumento diseñado para identificar estilos de enseñanza-aprendizaje. Obtenido de WMCMF: https://drive.google.com/file/d/0B09ALcQG8dKvRThHSFJkNDM3STg/view

Gardner, H. (1999). Intelligence reframed: Multiple intelligences for the twenty-first century. *New York: Basic Books.*

Hermann, H. (1996). The whole brain business book. New York: McGraw-Hill.

Honey, P., Alonso, C., & Gallego, D. (2007). Los estilos de aprendizaje: Procedimientos de diagnóstico y mejora. Bilbao, España: Mensajero.

Kolb, D., & Fry, R. (1975). Toward an aplied theory of experiental learning, in C. Theories of Group Process. London: John Wiley.

Lago, B., Colvin, L., & Cacheiro, M. (2008). Estilos de aprendizaje y actividades polifásicas: Modelo EAAP. *Estilos de Aprendizaje*, 2(2).

Magaña, M., Pérez, P., & Burelo, J. M. (2016). Resultados del análisis de los estilos de aprendizajes y hábitos de lectura aplicados a los alumnos de la DAIS. *Iberoamericana de Producción Académica y Gestión Educativa.*

Moya, M., Hernández, J., Hernández, J., & Cózar, R. (2009). Un estilo de aprendizaje, una actividad. Diseño de un plan de trabajo para cada estilo. *Estios de Aprendizaje, 2*(4).

SEP. (Diciembre de 2004). Manual de estilos de aprendizaje. Obtenido de Dirección de coordinación académica (DGB): https://fliphtml5.com/opcp/ejjw/basic/101-114

Soloman, B., Felder, R., & Caronila, N. (2012). Index of learning Styles Questionnaire. *Learning,* 1-5.

Verlee, L. (1995). Aprender con todo el cerebro. España: Ed. Martínez Roca.

Zapata-Ros, M. (2015). Teorías y modelos sobre el aprendizaje en entornos conectados y ubicuos. EKS, 16(1), 69-102.

Uso de un simulador de pruebas mecánicas como herramienta didáctica en la carrera de ingeniería química metalúrgica

Avila Avila Yessica Lizbeth, Salas Reyes Enrique Antonio, García Robledo Jaime Francisco

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: lizbethiqm@gmail.com

Recibido:
23/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Simulador,
Ensayos mecanicos,
Herramienta didactica

Keywords:
Simulator,
Mechanical testing,
Teaching tool

RESUMEN

Debido a la emergencia sanitaria que ha afectado al país y a gran parte del mundo la forma de impartir clases se vio afectada; tal es el caso de los laboratorios, los cuales eran impartidos de forma presencial y debido a este cambio en la sociedad fue necesario habilitar herramientas de trabajo que facilitaran el aprendizaje a distancia. El simulador nos ayudó a sustituir el laboratorio presencial con una alternativa virtual y cumplir con el programa de estudio establecido. Se realizó una secuencia didáctica con los estudiantes, donde se usaba el simulador en tiempo real y se corría con la finalidad de familiarizarlos con este tipo de simuladores. Como resultado cada estudiante podía correr el simulador las veces que fuera necesario y revisar los complementos como las normas, los videos y la teoría, que se encuentran en la página donde está el simulador. La herramienta de evaluación se estableció mediante un reporte de las practicas realizadas en el simulador.

ABSTRACT

Due to the health emergency that has affected the country and much of the world the way of teaching has been affected, such is the case of laboratory classes, which are carried out in a face-to-face and due to this change in society it was necessary to enable work tools that facilitate distance learning, the simulator helped us to replace the face-to-face laboratory with virtual alternatives in such a way that it is possible to comply with the established study program. A didactic sequence was carried out where the simulator was presented and ran to the students in real time, in order to familiarize the students with this type of simulator. As a result, each student could run the simulator as many times as necessary and review the supplements such as standards, videos and theory, which are found on the page where the simulator is. The evaluation tool was established through a report of the practices provided by the simulator.

Introducción

El uso de simuladores en la ingeniería proporciona una herramienta muy útil para la enseñanza del comportamiento mecánico de los materiales. Como es bien conocido, el comportamiento mecánico se define como la respuesta de un cuerpo a fuerzas externas. En consecuencia, este cuerpo se puede deformar elástica y plásticamente. Para observar este tipo de deformaciones, tradicionalmente se utilizan tanto la prueba de tensión bajo la norma ASTM E-08 como la de compresión bajo la norma ASTM E-09. Por el contrario, si se requiere conocer cómo se comporta bajo carga dinámicas llevando éste a la fractura, entonces se emplea la prueba Charpy o Izod y, se analiza la superficie de fractura, la cual ayuda a determinar el porcentaje de fractura frágil y dúctil, de acuerdo con la norma ASTM E-23. Así mismo, también es posible observar la fractura bajo esfuerzos de torsión empleando la norma ISO 7800.

El simulador VIRTUAL LABS de resistencia de materiales (Strength of Materials) proporciona un listado de las pruebas mecánicas que se pueden realizar. Cabe resaltar que es de acceso gratuito y para fines educativos. Por lo tanto, es una herramienta bastante útil en la enseñanza de la ingeniería de materiales e ingenierías afines, se puede acceder a través de la liga electrónica https://sm-nitk.vlabs.ac.in/List%20of%20experiments.html. En la figura 1se puede ver el listado de dichas pruebas. Como primer caso, se usa el curso referente al ensayo de tensión. Posteriormente, se toman los casos referentes a los ensayos de compresión, impacto, torsión, doblez y dureza. Para realizar las actividades de simulación, los estudiantes accedieron al simulador mediante su computadora, en primera instancia para familiarizarse con el contenido de la página web, lo cual es de gran importancia para que se puedan desenvolver con fluidez e indaguen en el contenido de esta herramienta gratuita de trabajo.



Figura 1. Lista de experimentos disponibles en la página web de Virtual Labs.

Desarrollo

Actividades didácticas y manejo del simulador

El alumno desarrolló y describió cada uno de los ensayos mecánicos mediante el uso del simulador. Para esto fue importante que se revisara la teoría previa, así como el procedimiento que se describe en la página de VIRTUAL LABS para cada uno de los ensayos mecánicos.

Ensayo de Tensión.

El estudiante debe conocer y comparar las propiedades mecánicas de un acero dulce y un hierro fundido mediante el análisis de una curva ingenieril esfuerzo-deformación, que se obtendrá como resultado de la simulación.

La simulación se realiza mediante una serie de pasos que se describen amigablemente en la página de VIRTUAL LABS, donde se tiene la opción de elegir entre el acero dulce o el hierro fundido, empleando probetas estandarizadas de acorde a las normas ASTM para cada ensayo mecánico. A continuación, se resaltan los puntos más importantes de la simulación:

1.-Dimensiones iniciales.

2.-Colocación e instrumentación. Mediante el simulador se puede colocar e instrumentar de manera adecuada la probeta de tensión en el equipo, como se muestra en la figura

3. Experimentalmente (en un experimento de forma presencial), este paso es muy importante ya que una mala colocación e instrumentación seguramente van a arrojar resultados erróneos. Sin embargo, si se pretendiera ver este tipo de procedimientos erróneos en el simulador no es posible observarlos.

A través del simulador se obtienen las medidas de la probeta mediante la medición del diámetro y la longitud, tal y como se observa en la figura 2. El simulador muestra de una forma muy sencilla cómo se debe realizar la medición real de la probeta con ayuda de un vernier o también llamado calibrador.

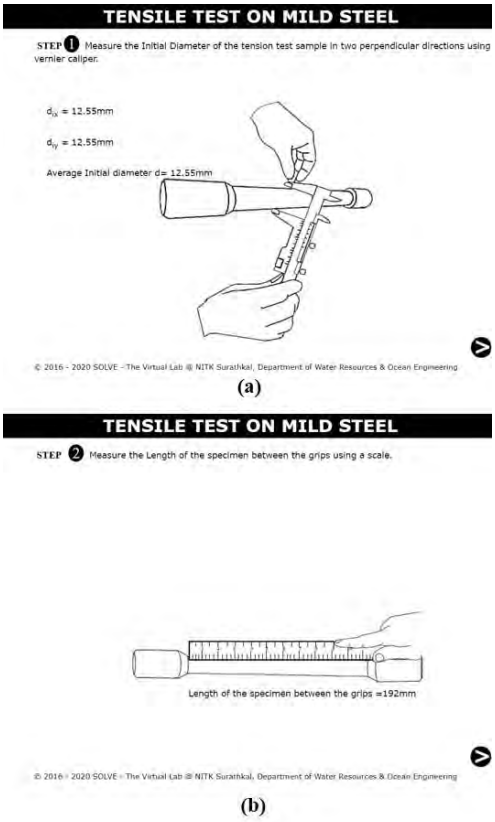


Figura 2. Mediciones en la probeta para el ensayo de tensión: **a)** Diámetro inicial y **b)** Longitud inicial.

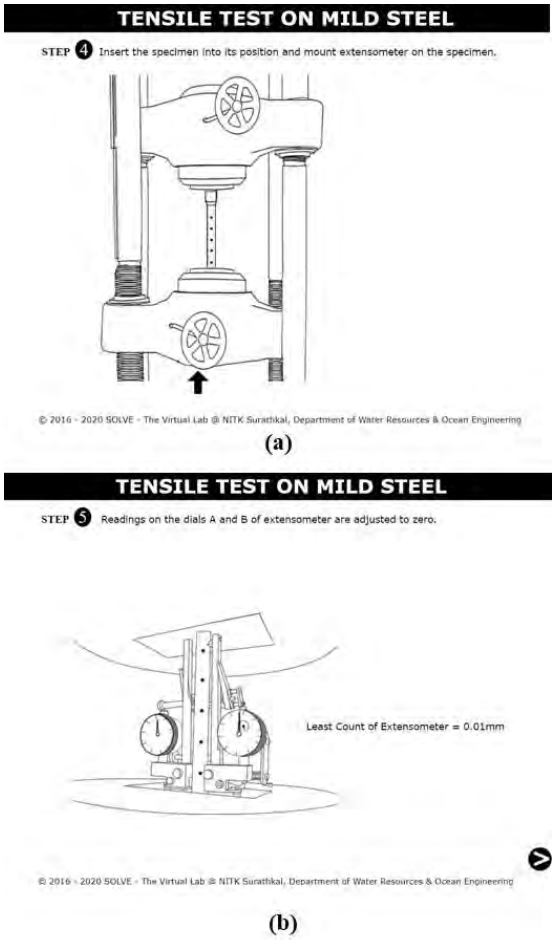


Figura 3. Probeta de tensión:
a) Colocación y b) Instrumentación.

3.-Simulación del ensayo de tensión. El simulador ejecuta el ensayo de tensión permitiendo observar el alargamiento que sufre la probeta como respuesta a la aplicación de la carga, llegando al punto de ruptura como se muestra en la figura 4.

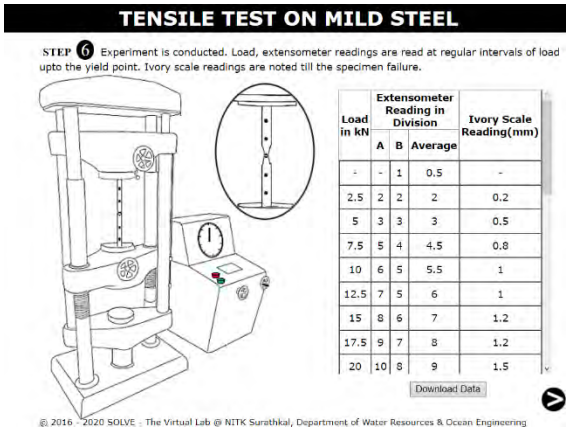


Figura 4. Ejecución del ensayo de tensión

4.-Gráficos obtenidos. Como resultado de la simulación se obtiene la curva esfuerzo-deformación que se observa en la figura 5a, haciendo énfasis en la parte lineal de dicha curva (figura 5b),

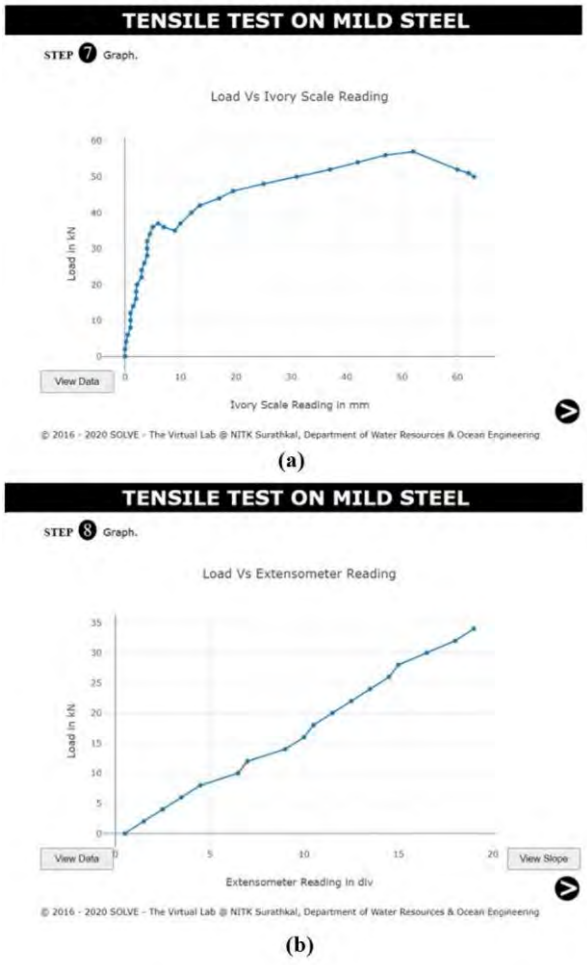


Figura 5. Resultados del ensayo de tensión:
a) Curva esfuerzo-deformación y **b)** Región lineal.

la cual es de suma importancia ya que representa una de las propiedades más importantes del material (módulo de Young).

5.-Dimensiones y propiedades finales. En la parte final de la simulación, se arrojan las dimensiones finales de la probeta, las cuales son importantes para calcular de forma analítica el módulo de elasticidad, el porcentaje de reducción de área, etc. (Figura 6).

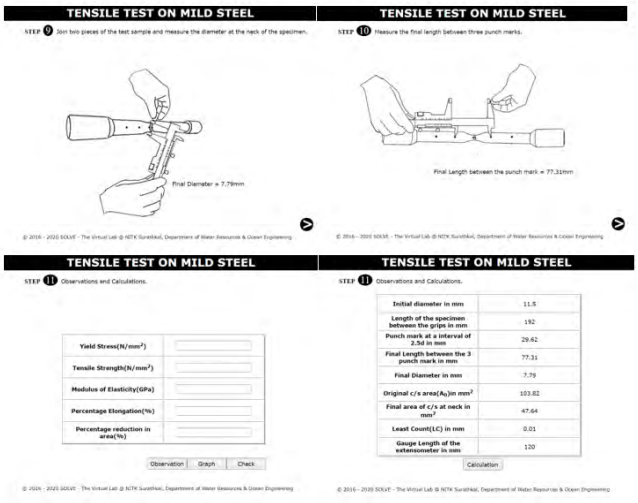


Figura 6. Dimensiones y parámetros finales del ensayo de tensión.

Ensayo de compresión

El estudiante debe conocer, estudiar y comparar las propiedades mecánicas de un acero dulce y un hierro fundido mediante una curva ingenieril esfuerzo-deformación, que se obtendrá como resultado de la simulación del ensayo de compresión.

La simulación se realiza mediante una serie de pasos que se describen en la página de VIRTUAL LABS, donde se tiene la opción de elegir entre el acero dulce o el hierro fundido en ambos casos el procedimiento es el mismo.

1.-Dimensiones iniciales. A través del simulador se obtienen las dimensiones de la probeta de compresión, tanto del diámetro como de la altura inicial, como se observa en la figura 7.

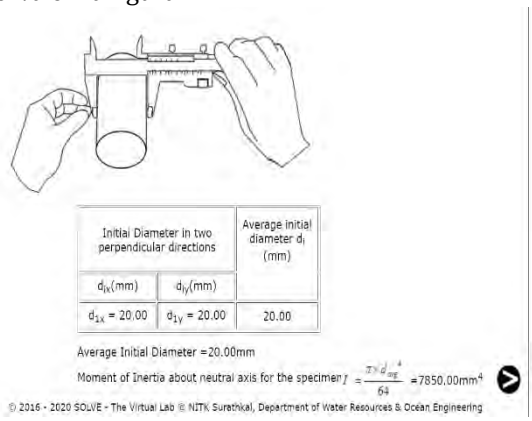


Figura 7. Dimensiones iniciales de la probeta de compresión.

2.-Colocación e instrumentación. Una vez que la probeta se coloca adecuadamente y se instrumenta con un

extensómetro, se procede a la ejecución de la simulación como se muestra en la figura 8. En el laboratorio presencial es muy importante la colocación de la probeta y del lubricante, debido a que se pueden desencadenar defectos como abarrilamiento por la fricción que se genera entre el dado y la pieza, desface de la pieza, etc. Sin embargo, en el simulador no se hace mención del uso de algún lubricante o de la presencia de posibles defectos durante el ensayo.

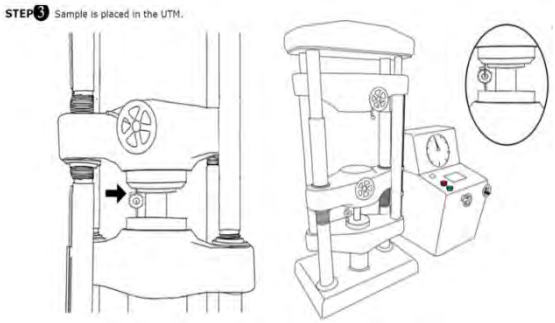


Figura 8. Colocación e instrumentación de la probeta de compresión.

3.-Simulación del ensayo de compresión. El simulador ejecuta la simulación, mostrando una tabla de resultados y la probeta con la fractura después del ensayo, como se muestra en la figura 9, esta simulación es muy visual y de gran ayuda, pero omite ciertos defectos que se pueden presentar en el ensayo como un pandeo de la probeta o el abarrilamiento, además de que no muestra por completo el proceso de compresión.

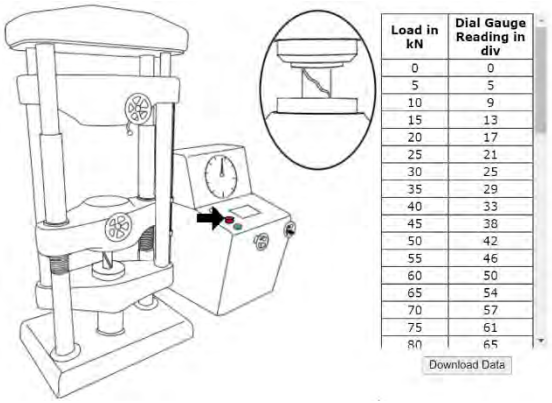


Figura 9. Ejecución de la simulación del ensayo de compresión.

4.-Gráficos obtenidos. Al terminar la simulación se obtiene un gráfico de la carga Vs la lectura de la marcación como se muestra en la figura 10. El manejo de los datos es muy sencillo e intuitivo, ya que cada punto se puede seleccionar en el gráfico y los resultados se pueden comparar de manera analítica y gráfica.

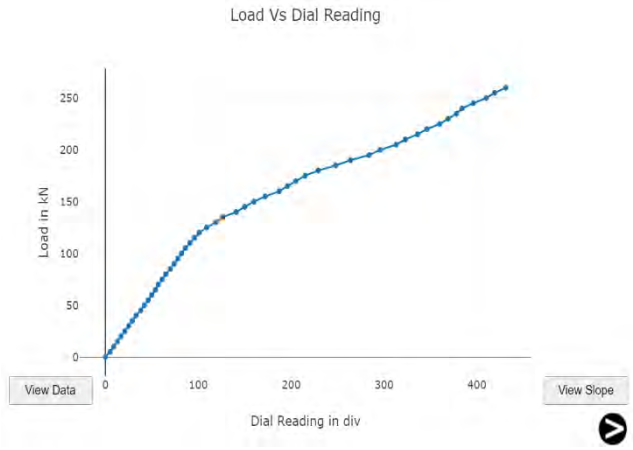


Figura 10. Resultados de la simulación del ensayo de compresión.

Ensayo de impacto

La simulación del ensayo de impacto se puede realizar para el tipo Izod y tipo Charpy, como se observa en la página web de VIRTUAL LABS (figura 11 y 12, respectivamente). El ensayo tipo Charpy es el más empleado en los laboratorios de las universidades, ya que es bastante común y fácil de realizar, además es el que está indicado para el ensayo de metales de acuerdo con la ASTM, por tal motivo se eligió este ensayo para simular.

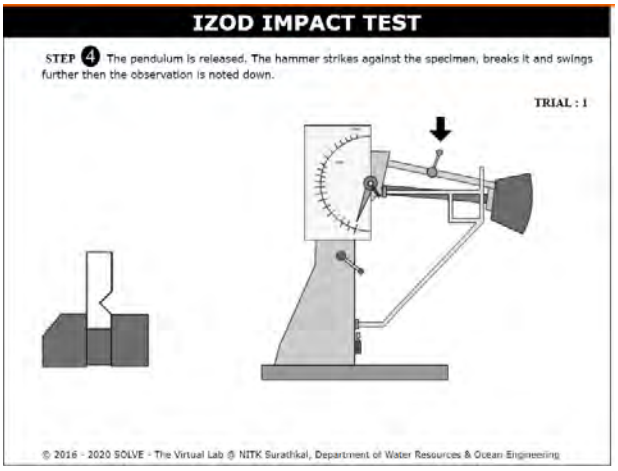


Figura 11. Simulación de la prueba de impacto tipo Izod.

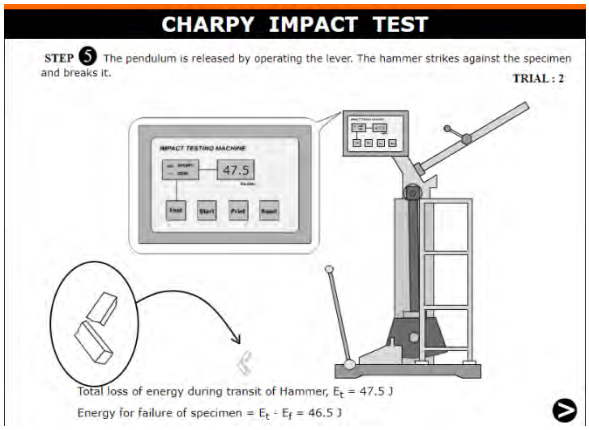


Figura 12. Simulación de la prueba de impacto tipo Charpy.

1.-Medición inicial. El simulador toma la medida de la fricción del aire, la cual se determina dejando caer el péndulo de forma natural y se considera este valor para el ensayo de cada una de las probetas, tal como se muestra en la figura 13.

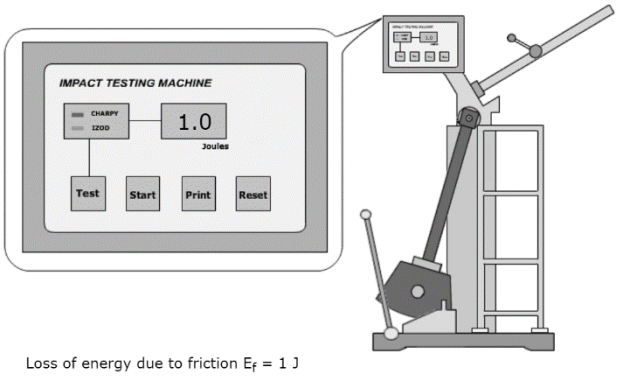


Figura 13. Medición inicial de la fricción del aire.

2.-Material y dimensiones. El simulador da la opción de elegir entre hierro fundido y acero dulce, para fines educativos se eligió el acero dulce debido a la ductilidad del material. Una vez elegido el material, el simulador nos muestra las dimensiones de la probeta como se muestra en la figura 14.

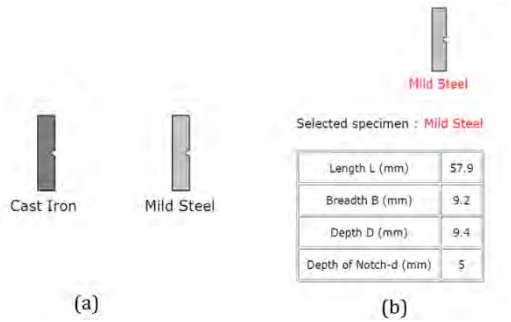


Figura 14. Ensayo de impacto tipo Charpy: **a)** material y **b)** Dimensiones.

3.-Colocación de la probeta. El simulador muestra de una forma bastante clara la colocación de la probeta tipo Charpy en los soportes de la máquina de ensayos, tal como se muestra en la figura 15, muestra la parte clave para este ensayo, consiste en colocar la muesca de la probeta del lado opuesto al impacto, para inducir la fractura.

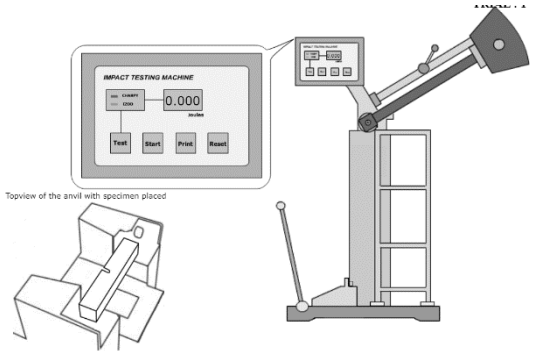


Figura 15. Colocación de la probeta tipo Charpy.

4.-Simulación del ensayo tipo Charpy. El simulador muestra cómo se impacta el péndulo con la probeta, obteniendo así una energía de absorción al impacto que se muestra en la pantalla de la maquina y una probeta fracturada (figura 16), el ensayo se realiza por triplicado; es decir, se repite 3 veces el mismo proceso para el mismo material.

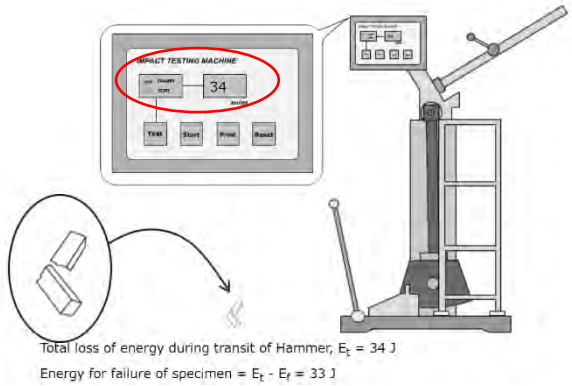


Figura 16. Simulación del ensayo de impacto tipo Charpy.

Resultados obtenidos. Al final de la simulación se obtiene una tabla donde se muestran los resultados de las energías de impacto obtenidas en cada prueba, la energía de fricción del aire y finalmente el promedio (figura 17). Los resultados que arroja el simulador son bastante ejemplificativos con respecto al ensayo; sin embargo, no

se realiza un análisis de fractura de las probetas ensayadas

Trial	Material	Loss of energy due to friction E_f (J)	Total loss of energy during transit of Hammer E_t (J)	Energy for failure of specimen = $E_t - E_f$ (J)	Average of energy for failure of specimen (J)
1	Mild Steel	1	-	-	40.00
2		1	34	33	
3		1	48	47	

Figura 17. Resultados de la simulación de la prueba de impacto tipo Charpy.

Ensayo de torsión

La simulación se realiza mediante una serie de pasos que se describen en la página web de VIRTUAL LABS, donde el material que se ensaya es el acero dulce. En este apartado se resaltarán los puntos más importantes de la simulación.

1.-Dimensiones iniciales. Al igual que en el ensayo de tensión y compresión, el simulador obtiene las dimensiones iniciales de la probeta de torsión empleando un vernier como se observa en la figura 18 y finalmente se realiza una marca a lo largo de la longitud de la probeta.

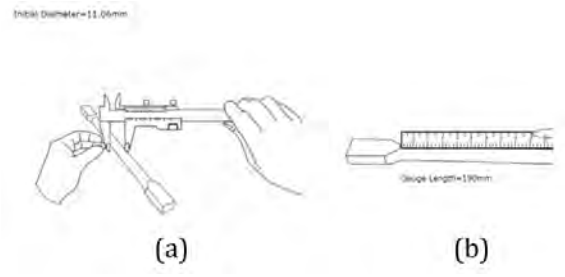


Figura 18. Mediciones en la probeta para el ensayo de torsión: **a)** Diámetro inicial y **b)** Longitud inicial.

2.-Colocación de la probeta. Una vez marcada la probeta, el simulador muestra como colocarla en las mordazas de la máquina de torsión, esta debe estar sujeta de la parte superior e inferior lo cual se realiza con ayuda del maneral que se desplaza hacia arriba y hacia abajo, se encuentra indicado en el círculo rojo de la figura 19.

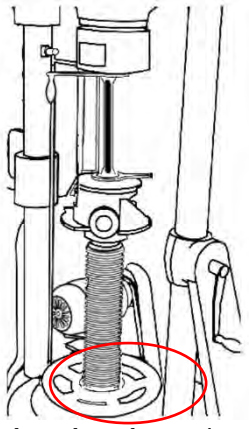


Figura 19. Colocación de la probeta de torsión.

3.-Simulación del ensayo de torsión.

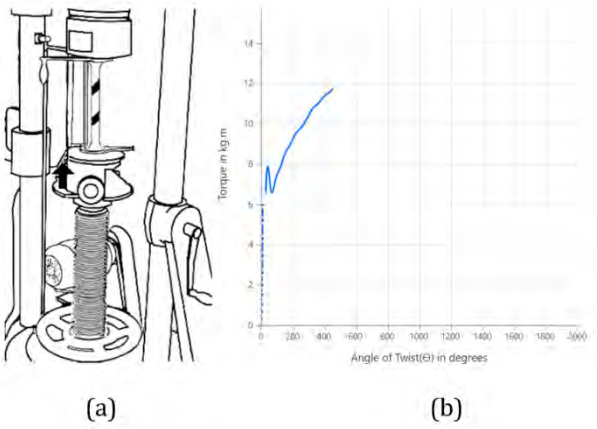


Figura 20. Simulación del ensayo de torsión: **a)** Probeta torsionada y **b)** Evolución del gráfico.

El simulador comienza a correr una vez que se le indique, en dicha simulación muestra el progreso del ensayo, del lado izquierdo de la figura 20 se muestra cómo la probeta comienza a torsionar mientras que del lado derecho se ve la evolución de la gráfica.

4.-Gráficos obtenidos. Los resultados del ensayo de torsión se basan en las medidas tomadas previamente de la probeta y de las marcas realizadas, de este modo se puede determinar el número de roscas que se formaron al torcer la probeta y a su vez el ángulo de giro. El simulador muestra como resultado una curva la cual grafica el torque en función del ángulo de giro en grados, resaltando la parte lineal de la curva como se muestra en la figura 21.

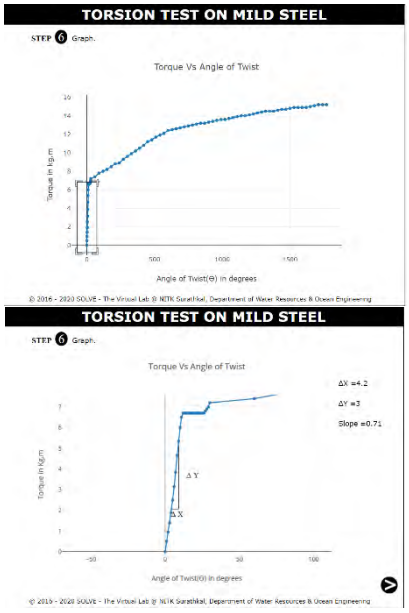
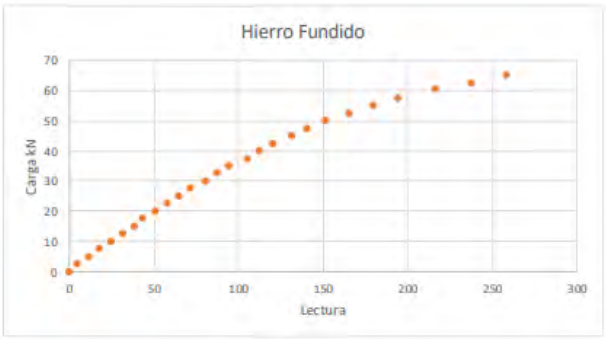


Figura 21. Resultados de la simulación del ensayo de torsión.

Resultados y discusión

Al emplear el simulador VIRTUAL LABS en el curso de comportamiento mecánico los alumnos realizaron las practicas semanalmente de forma individual, teniendo buenos resultados en los reportes entregados, la mayoría de ellos empleó el simulador de forma intuitiva y sin dificultad.

Los reportes entregados detallaban el manejo del simulador y los resultados obtenidos al ejecutar el simulador, dando al estudiante datos para manejar y posteriormente realizar los gráficos. A continuación, se muestran algunos de los gráficos realizados por los estudiantes, al analizar las prácticas de la simulación del ensayo de tensión, los alumnos obtienen de forma similar los gráficos de esfuerzo- deformación (figuras 22 y 23), resaltando que la mayoría de los alumnos grafica los datos de forma correcta y realizan un correcto análisis de lo que implica este ensayo ya que realizaron los cálculos pertinentes para el análisis analítico de este ensayo donde el objetivo era obtener el módulo de Young, esfuerzo máximo, esfuerzo de fluencia, etc.

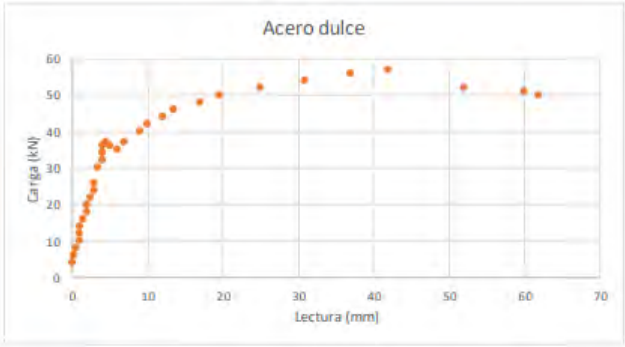


$$m = \frac{50\ kN - 20kN}{175 - 87} = 0.34\ kN$$

$$E = \frac{0.34\ kN(192\ mm)}{0.01(335.236\ mm^2)} = 19.5\ GPa$$

$$\%ee = \left|\frac{21.6\ GPa - 19.5\ GPa}{21.6\ GPa}\right|(100) = 9.7\%$$

Figura 22. Resultados del manejo de datos de la simulación del ensayo tensión para el hierro fundido.



$$m = \frac{7.6\ kN}{4.2\ mm} = 1.81\ kN/mm$$

$$E = \frac{(1.81\ kN/mm)(120\ mm)}{0.01\ (103.82\ mm^2)} = 209.21\ GPa$$

$$\%ee = \left|\frac{209.09\ GPa - 209.21\ GPa}{209.09\ GPa}\right|(100) = 0.1\%$$

Figura 23. Resultados del manejo de datos de la simulación del ensayo tensión para el acero dulce.

En el caso de la simulación del ensayo de compresión los resultados son similares al del ensayo de tensión, dando buenos resultados del manejo del simulador, los alumnos realizaron sin complicaciones los gráficos adecuados, como se muestra en la figura 24. Si bien el simulador ayuda a obtener resultados ejemplificativos no muestra las dificultades que se pueden llegar a presentar durante el ensayo, ni los fenómenos que pueden presentarse en el material al momento del ensayo como son abarrilamiento, pandeo, fracturas, etc.

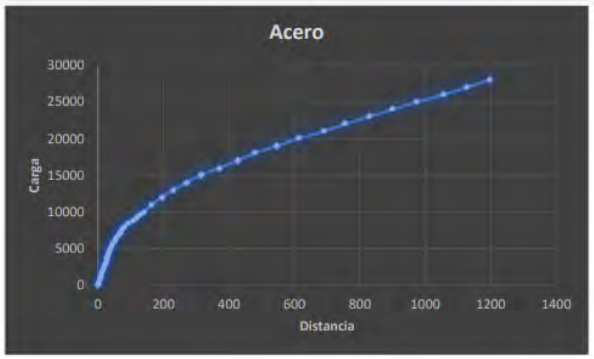


Figura 1 Grafica carga vs distancia Acero

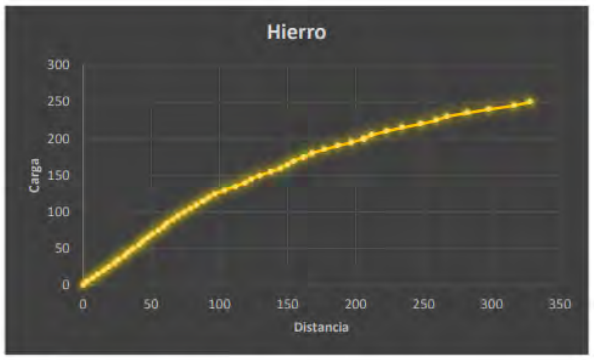


Figura 2 Grafica carga vs distancia Hierro

Figura 24. Resultados del manejo de datos de la simulación del ensayo compresión para el acero dulce y el hierro fundido.

Al realizar la simulación del ensayo de impacto tipo Charpy, los alumnos tuvieron algunas dificultades. Al ser un ensayo donde no se obtuvieron gráficas, se tuvo un análisis erróneo de lo que este ensayo implica. Como se mencionó, el simulador no realiza un análisis de fractura, el cual es de gran importancia ya que puede ayudar a conjuntar los conocimientos adquiridos en este ensayo, así como su aplicación, ya que es de los más importantes en la formación del alumno, mostrando la importancia de la fragilidad o ductilidad de un material

La simulación del ensayo de torsión se llevó a cabo de manera sencilla, la mayoría de los estudiantes no realizaron el manejo de datos, sino que utilizaron los datos que el simulador arroja como lo muestra la figura 25, si bien es válido, un manejo personal de datos enriquecería aún más el aprendizaje del alumno porque ayuda a visualizar lo que pasa con el material a lo largo del ensayo y este aprende a manejar los datos con mayor fluidez.

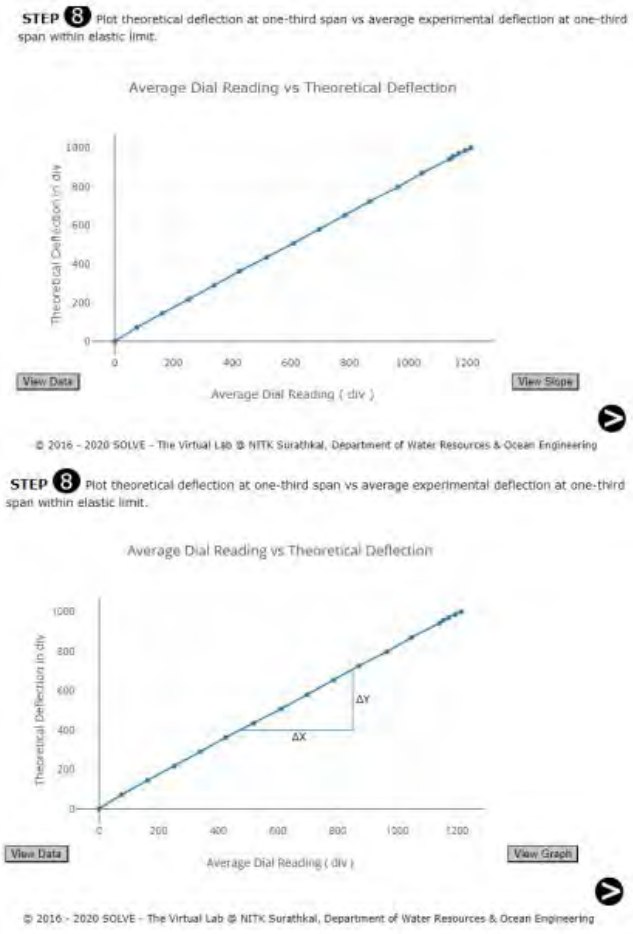


Figura 25. Resultados la simulación del ensayo de torsión.

En general los resultados obtenidos de las simulaciones son buenos, los alumnos reaccionaron de una forma favorable a esta adaptación; sin embargo, no se debe perder de vista que el uso de simuladores no remplaza al laboratorio presencial, sino que, es una herramienta de apoyo para enriquecer el aprendizaje y en este caso para adaptarnos a una educación a distancia, debido a que los alumnos deben vivir la experiencia de estar en un laboratorio para manipular el equipo, material, observar, vivir la parte experimental, y comprender e interpretar las variables que pueden cambiar al ensayar una probeta, en este caso. La parte visual es fundamental en el desarrollo cognitivo del alumno por eso es importante su desarrollo en el laboratorio.

Conclusiones

El simulador ayudó a sustituir temporalmente el laboratorio presencial de manera satisfactoria, ya que los alumnos realizaron las simulaciones de forma sencilla y

concisa y, en la mayoría de los casos llevó a un correcto análisis.

El uso de simuladores representa una gran herramienta para el docente ya que de forma bastante sencilla ayuda a realizar un sinfín de experimentos, subsanando las carencias que en algunos casos se puedan presentar en el laboratorio, como la falta de material, manejo inadecuado del equipo, espacios de trabajo pequeños y falta de infraestructura. Si bien, es una herramienta útil, se considera que se debe complementar con una explicación previa y final en cada práctica, que lleve a un entendimiento completo de las practicas, así como la importancia de realizar este tipo de ensayos.

Los simuladores son una gran herramienta; sin embargo, poseen algunas carencias que probablemente se pueden subsanar con materiales de apoyo como vídeos realizados en el laboratorio presencial, trabajos de investigación, otros simuladores, etc., de este modo se enriquece el manejo de simuladores y aumenta el interés del alumno para trabajar con ellos.

Referencias

G.E. Dieter, Mechanical Metallurgy, SI Metric Edition, McGraw-Hill

F.P. Beer and E.R. Johnston, Mechanics of Material, 3rd Edition, Tata McGraw Hill, New-Delhi, 2007.

ASTM E8/E8M – 11Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials

ASTM E 9 – 89a (Reapproved 2000) Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature

ASTM E23-18 Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials

IS 1717 (2012): Metallic Materials - Wire - Simple Torsion Test, Third Revision, 2012.

https://sm-nitk.vlabs.ac.in/List%20of%20experiments.html

Automatización de los procedimientos para la obtención de constantes experimentales mediante el uso del software Python

Aburto Alcudia Alfredo, Alfaro Fuentes Ricardo*

Facultad de Quí mica. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. C. U. Coyoacan, Ciudad de Mexico C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: ralfarof@quimica.unam.mx ORCID *: 0000-0002-8659-9995

Recibido:
27/junio/2022

Aceptado:
14/diciembre/2022

Palabras clave:
Python,
Automatizacion,
constantes experimentales

Keywords:
Python,
Automation,
Experimental constants

RESUMEN

Actualmente en las asignaturas experimentales en donde se tiene por objetivo el realizar mediciones correctamente es muy importante el uso de modelos matemáticos. Además de sus incertidumbres, todos estos valores permiten a los estudiantes comprender una gran cantidad de fenómenos y con ello la determinación de constantes experimentales, sin embargo, en ocasiones el elevado número de cálculos, causa una serie de inconvenientes ya sea porque no se generan los resultados deseados o por omisiones en las operaciones y/o confusión en los conceptos que se tratan de transmitir. Dado lo anterior, que en este escrito se presenta el uso del programa de cómputo especializado como Python con el fin de realizar una automatización de los procedimientos enfocados a la obtención de constantes experimentales con la que no solo se espera que los alumnos lleguen a un resultado, sino que además les permita tener un documento de apoyo personalizado ya que el formato que utiliza el Script del programa, permite desglosar cada uno de los pasos auxiliando a los estudiantes para una mejor comprensión del procedimiento realizado en el experimento.

ABSTRACT

Currently in the experimental subjects where the objective is to correctly carry out measures, which together with the use of mathematical models and with the determination of their uncertainties allows students to understand a large number of phenomena and thereby obtain experimental constants, however sometimes the high number of calculations, causes a number of inconveniences either because it is not possible to obtain the desired results, omissions in operations and/or confusion in the concepts. That is why in this work the use of specialized computer programs such as Python allows an automation of procedures, with this action it is possible obtain any value, but not is the important because, the program generates a personalized document that serves as a guide to students to understand the various phenomena.

Introducción

Actualmente toda rama de la ciencia está basada en la experimentación sin ésta, no sería posible dimensionar el universo. De ahí la importancia de las asignaturas experimentales en donde se muestra cómo realizar correctamente una medición. El uso de las herramientas matemáticas tales como cuadrados mínimos (la cual permite generar los valores de *m* y *b*, con una mejor precisión y exactitud, debido al cálculo de la correlación entre variables), además de otorgar certeza a los valores permite obtener aquel relacionado con la incertidumbre asociada a *m* y/o *b* calculado; todo esto en su conjunto conforma uno de los pilares fundamentales de la experimentación. Esta metodología de la enseñanza hoy en día se ve complementada con el uso de distintos programas o dispositivos, tales como Mathematica (Alvarado, 2016), Mathlab (MathWorks, 1994) o Arduino (Buksman et al., 2019), que permiten a los estudiantes realizar experimentos de manera eficiente al desarrollar procesos de mayor complejidad. Desde hace algunos años la introducción del software Python (Lemus-Contreras et al., 2022; Rodríguez, 2016), ha permitido tanto a docentes como a alumnos generar algoritmos que permiten la captación de información experimental y procesarla de manera más eficiente, generar parámetros que regularmente requieren de cálculos; lo cual en ocasiones conlleva a tener errores en operaciones, despejes que provocan una pérdida de tiempo debido a la revisión y corrección de los datos. Por ese motivo y para evitar dicho problema es importante proporcionar en las asignaturas básicas de enseñanza experimental (donde los alumnos deben de aprender a realizar los cálculos), mostrarles el uso de Python con Script´s que permita automatizar la obtención de las diversas constantes experimentales de distintos fenómenos en física y/o química, esto con el objetivo de que los estudiantes no solo obtengan un resultado sino que además cuenten con una guía que les permita ver si sus operaciones y procedimientos corresponden con lo esperado.

Desarrollo

El programa "Python" funciona empleando un lenguaje C o C++ como parte fundamental para crear los Script´s que permiten desarrollar una enorme cantidad y diversidad de cálculos (Centro de formación técnica para la industria, 2022). En este trabajo lo que se pretende mostrar es, como el uso de este software con el uso de un algoritmo permite realizar una gran cantidad de cálculos para obtener diversas constantes físicas tales como la densidad, resistividad, gravedad y resistencia. Cada una de ellas obtenidas a través del estudio de sus variables empleando el modelo matemático de cuadrados mínimos (Miranda, 2003), esto sí y solo si presentan un comportamiento lineal, ya que para fenómenos no lineales primero es necesario realizar un cambio de variable que transforme este comportamiento de un fenómeno no lineal a uno lineal. Como parte fundamental a esta serie de operaciones y para que los valores obtenidos tengan un sentido físico, es importante acompañar las mediciones con la determinación de la incertidumbre (Pérez, 2012) ya sea como una medida directa, empleando la incertidumbre combinada (Ecuación 1), o como una medida indirecta usando la Ley de la propagación de la incertidumbre (Ecuación 2).

En este sentido, el elevado número de operaciones realizadas y el uso de diversos conceptos genera mayormente, confusión en los estudiantes, pero también la perdida de sentido en las operaciones o la omisión de cálculos para la obtención de las constantes y su incertidumbre.

$$u_C(x) = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \qquad \text{Ecuación 1.}$$

$$u_C(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\partial f}{\partial x_i}\right]^2 [u_C(x_i)]^2} \qquad \text{Ecuación 2.}$$

En los laboratorios de física de la Facultad de Química de la UNAM se imparte la asignatura de "Laboratorio de Física" cuyo programa tiene como objetivo principal que el estudiante a través de distintos fenómenos comprenda la importancia de las medidas, el uso correcto de modelos matemáticos y la determinación de las incertidumbres. Esta cantidad de conceptos y operaciones provoca justamente que los alumnos pierdan el sentido u objetivo de los experimentos por lo que el desarrollo de Script´s en "Python" permite la automatización de los cálculos obteniendo en pocos segundos las constantes con sus incertidumbres; sin embargo el planteamiento de este trabajo no solo refiere a eliminar los errores que comentan los educandos para que se centren solo en comprender los experimentos y los valores generados; además el programa desglosa cada uno de las operaciones realizadas lo que permite a los alumnos comparar los procesos y visualicen donde presentaron alguna omisión o cálculo distinto al que debían de realizar.

A continuación, se presenta como ejemplo la metodología empleada usando "Python" para la obtención del valor de la gravedad (g) y su incertidumbre asociada con el experimento de péndulo simple al medir el periodo que tarda el movimiento pendular dada una longitud. Los valores de tiempo se obtuvieron usando una fotocompuerta "Pasco" y las longitudes de la cuerda empleando un flexómetro (Manual de prácticas

laboratorio de física, 2017). Para estos cálculos además de "Python" se utiliza la librería Numpy, Pandas y Matplotlib. A continuación, se muestra los pasos a realizar para obtener el valor de "g":

1) Se cargan los datos experimentales en el programa que se ha diseñado (Figura 1)
2) El procesamiento de datos inicial refiere a la generación de tablas en donde se pueden observar promedios, incertidumbres cálculos de cuadrados mínimos y la gráfica del fenómeno, esto se puede revisar la figura 2.
3) El software una vez que ha terminado los cálculos genera las tablas de resultados que de acuerdo al programa se denominan matrices, los resultados se pueden observar en los componentes a, b y c de la figura 3.
4) Además de los resultados el programa permite la construcción de la gráfica del fenómeno, la cual se puede observar en la figura 4.

```
import numpy as np
import math
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
# Paso 1. Solicitud de datos (predeterminados)
# print("Paso 1 y 2. Solicitud de datos experimentales y almacenamiento de datos en matrices")
# Matriz de periodo
mat_0=np.array([[2.160],[2.016],[1.913],[1.772],[1.644],[1.550],[1.450],[1.322],[1.219],[1.122]])
# Matriz de longitud pendular
mat_1=np.array([[2.9497,2.9488, 2.9789, 2.9486, 2.9455],
[2.8565,2.8568, 2.8568, 2.8566, 2.8567],
[2.7765,2.7763, 2.7771, 2.7771, 2.7757],
[2.6770,2.6750, 2.6736, 2.6722, 2.6744],
[2.5698,2.5709, 2.5708, 2.5709, 2.5710],
[2.4965,2.4970, 2.4965, 2.4967, 2.4961],
[2.4325,2.4336, 2.4329, 2.4329, 2.4332],
[2.2989,2.2988, 2.2998, 2.2999, 2.3000],
[2.2109,2.2116, 2.2117, 2.2104, 2.2095],
[2.1253,2.1304, 2.1274, 2.1255, 2.1302]])
# ejmplo de codigo para redondeo mat_1_red = np.round(mat_0,4)
# Muestra al usuario los datos
# print(np.shape(mat_1))
data_mat_0 = pd.DataFrame(mat_0,columns=['Longitud pendular (l)'])
print('Matriz 1. Datos de longitud pendular')
print(data_mat_0)
# Convierte una matriz de numpy en una dataframe de pandas
data_mat_1 = pd.DataFrame(mat_1,columns=['T1 (s)','T2 (s)','T3 (s)','T4 (s)','T5 (s)'])
print('Matriz 2. Datos de periodo')
print(data_mat_1)
```

Figura 1. Carga de datos en el programa "Python".

```
a = mat_1.mean(axis=1)
# a es una matriz de 1x10 que contiene el promedio del periodo por fila
prom_periodo = np.transpose(a).reshape(10,1)
# prom_periodo es una matriz de 10x1 obtenida por la transposicion de a

data_prom_periodo = pd.DataFrame(prom_periodo,columns=['T (s)'])

b = mat_1.std(axis=1)
# b es una matriz de 1x1 que contiene la desviaciÃ³n estÃ¡ndar del periodo por fila
desvest_periodo = np.transpose(b).reshape(10,1)
# imprime la matriz desvest_periodo que es una matriz de 10x1 obtenida por \\
# la transposicion de b, que contiene la desviacion estandar
ua = desvest_periodo/(math.sqrt(5))
# ua es una matriz de 10x1 que contiene la incertidumbre tipo A
ub = (np.ones([10,1]))*0.0001
# ub es una matriz de 10x1 que contiene la incertidumbre tipo B de la fotocompuerta
uc = np.sqrt(ua**2+ub**2)
# uc es una matriz de 10x1 que contiene la incertidumbre combinada

med_tend_cent_incert = np.concatenate((prom_periodo,desvest_periodo,ua,ub,uc),axis=1)
# une los resultados obtenidos y genera una matriz de medidas de tendencia central e incertidu

# Genera un data frame con los titulos de las columnas para la matriz 2
data_mat_2 = pd.DataFrame(med_tend_cent_incert,columns=['T Media (x)','Desviacion estandar','u
print('Matriz 3. Medidas de tendencia central e incertidumbres')
print(data_mat_2)
```

Figura 2. Algoritmos de procesamiento de los datos cargados en el programa "Python".

Matriz 1. Datos de longitud pendular

	longitud pendular (l)
0	2.160
1	2.016
2	1.913
3	1.772
4	1.644
5	1.550
6	1.450
7	1.322
8	1.219
9	1.122

Matriz 2. Datos de periodo

	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)	T4 (s)	T5 (s)
0	2.9497	2.9488	2.9789	2.9486	2.9455
1	2.8565	2.8568	2.8568	2.8566	2.8567
2	2.7765	2.7763	2.7771	2.7771	2.7757
3	2.6770	2.6750	2.6736	2.6722	2.6744
4	2.5698	2.5709	2.5708	2.5709	2.5710
5	2.4965	2.4970	2.4965	2.4967	2.4961
6	2.4325	2.4336	2.4329	2.4329	2.4332
7	2.2989	2.2988	2.2998	2.2999	2.3000
8	2.2109	2.2116	2.2117	2.2104	2.2095
9	2.1253	2.1304	2.1274	2.1255	2.1302

(a)

Matriz 4. Tratamiento previo de datos para metodo de cuadrados minimos

	longitud pendular (l)	T^2	xy	x^2	(y-mx-b)^2
0	2.160	8.727888	18.852239	4.665600	3.999719e-08
1	2.016	8.160621	16.451811	4.064256	3.069877e-04
2	1.913	7.709174	14.747651	3.659569	2.401138e-04
3	1.772	7.152629	12.674459	3.139984	5.791084e-07
4	1.644	6.608396	10.864202	2.702736	5.514280e-04
5	1.550	6.232812	9.660858	2.402500	2.957905e-04
6	1.450	5.919586	8.583400	2.102500	5.748405e-03
7	1.322	5.287608	6.990218	1.747684	1.308244e-03
8	1.219	4.887725	5.958137	1.485961	3.105799e-04
9	1.122	4.527363	5.079701	1.258884	2.582227e-04
10	16.168	65.213803	109.862677	27.229674	9.020391e-03

(b)

Matriz 5. Metodo de cuadrados minimos

	valor
N	10.000000
NSxy	1098.626769
SxSy	1054.376760
NSx^2	272.296740
(Sx)^2	261.404224
Sx^2Sy	1775.750584
SxSxy	1776.259759
m	4.062423
b	-0.046745
Sy	0.033579
Sm	0.032174
Sb	0.053091
valor de g	9.717948
inceridumbre de g	0.076965

(c)

Figura 3. (a) Relación de datos introducidos al programa, (b) Operaciones referentes al método de cuadrados mínimos y (c) Tabla de resultados finales para la obtención del valor de "g" y su incertidumbre.

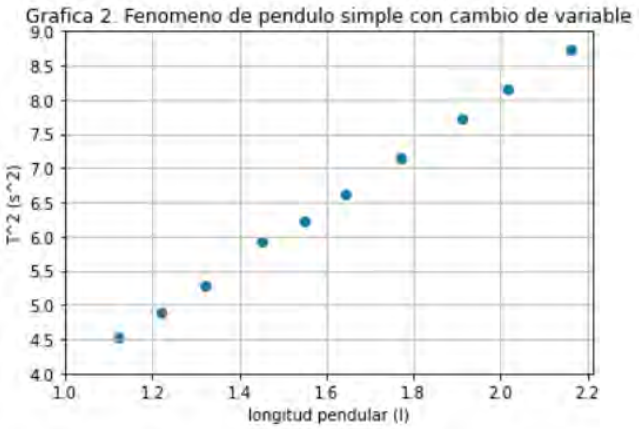


Figura 4. Gráfico generado por el programa "Python" de acuerdo a los datos insertados.

Tal y como se observa en los Esquemas 1 a 4, una vez construido el programa en "Python" solo basta con insertar los datos para que el software realice todos los cálculos necesarios y genere la constante de "g" y su incertidumbre; lo que permitirá al estudiante enfocarse únicamente en los conceptos necesarios para comprender el experimento y generar un informe satisfactorio. Sin embargo, aún y cuando es un objetivo importante el obtener las constantes experimentales, no es el trascendente, ya que, en el laboratorio de física, así como en la mayoría de las asignaturas experimentales una buena parte del aprendizaje es el comprender cada una de los procedimientos. En consecuencia, Python permite que el estudiante tenga un documento de apoyo personalizado, para que él mismo puede ir siguiendo sus cálculos y verificar en cada etapa si los resultados concuerdan o presentan algún cambio, esto facilita la identificación correcta de un resultado, además puntualiza cada uno de los pasos que deben desarrollar en el trabajo experimental. Hasta el momento de un total de nueve prácticas se han desarrollado cuatro programas para la obtención de constantes experimentales que corresponden a la ya referida (gravedad), la resistividad de un material, la densidad de un sólido y la determinación de una resistencia dentro de un circuito.

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha expuesto la importancia tanto de los procedimientos experimentales como el uso de software especializado (Python) ya no solo como una herramienta más, sino como un elemento importante para el desarrollo y comprensión de los experimentos que se realizan en diversas asignaturas o laboratorios. Dado que el programa realiza todos los cálculos evita la generación de errores y el uso eficiente del tiempo; un elemento que hace resaltar el uso de "Python", es la capacidad del programa para generar datos, tablas y gráficos, característica que lo convierte en una guía personalizada coadyuvando a una formación más integral de los estudiantes.

Referencias

Alvarado G. (2016), UstaMathematica. Recuperado el 17 de diciembre del 2022. https://ustamathematica.blogspot.com/2016/10/regresion-lineal-por-minimos-cuadrados.html

Buksman E., Fonseca de Oliveira A. L., Barbierie L., Ferreira C. (2019), Experimentando con Arduino y Scilab: propagación de calor en una barra metálica. Revista Brasileira de Ensino de Física, 1, 1-8. https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0356.

Centro de formación técnica para la industria (2020). Python: qué es, para qué sirve y cómo se programa. Recuperado el 7 de junio del 2022 https://www.cursosaula21.com/que-es-python/

Lemus-Contreras S. A., Pavón-Silva T. B., Hustado M. I., Zarazúa-Aguilar, Y. (2022). Desarrollo de un programa con Python para la determinación de datos cinéticos en reacciones irreversibles de u solo componente en reactores intermitentes. Journal of basic sciences, 8, 11-34.

Manual de Laboratorio de Física (2017), Portal AMyD, Facultad de Química. Recuperado el 7 de junio del 2022. https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=440&section=1

Miranda J. (2003) Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales. Recuperado el 7 de junio del 2022. https://www.fisica.unam.mx › EVALINCERT-2003.

MathWorks (1994). Ajuste por mínimos cuadrados. Recuperado el 17 de diciembre del 2022. https://es.mathworks.com/help/curvefit/least-squares-fitting.html.

Pérez M. M. (2012) Estimación de incertidumbres, Guía GUM, e-medida Revista española de Metrología,113-130. Recuperado el 7 de junio del 2022. https://www.uv.es/meliajl/Docencia/WebComplementarios/GuiaGUM_e_medida.pdf

Rodríguez L., (2016) Phyton programación, Escuela Superior Politécnica del Litoral, versión 2.3. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi5uYaptob8AhWPkWoFHXFoC2AQFnoECA8QAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.fcnm.espol.edu.ec%2Fsites%2Ffcnm.espol.edu.ec%2Ffiles%2FPYTHON_PROGRAMACION_V2_3.pdf&usg=AOvVaw19dy1mNtA4sHB57Qz1smmd

Evaluación de una cinética para una reacción redox usando una pila de Daniels

Luviano Ponce Guillermo Daniel, Ordoñez Alejandro Kevin Jovanni, Reséndiz Rivera Edgar Daniel, Alfaro Fuentes Ricardo

Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. C. U., Coyoacan, Ciudad de Mexico, C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: ralfarof@gmail.com ORCID *: 0000-0002-8659-9995

Recibido:
27/junio/2022

Aceptado:
09/diciembre/2022

Palabras clave:
Cinetica,
reaccion redox,
Pila de Daniels

Keywords:
Kinetics,
redox reaction,
Stack of Daniel's

RESUMEN

La evaluación de los procesos químicos de acuerdo a su cinética por lo general refiere a la determinación de los cambios de concentración y/o de presión dentro de un sistema sin embargo, no es común evaluar a la intensidad de corriente que genera una reacción redox, para este tipo de procesos la "Pila de Daniels" es un caso específico de una celda galvánica en donde el par Cu^{2+}/Zn^{0} produce una reacción espontanea generando una intensidad de corriente, la cual se puede medir con respecto al tiempo. El resultado de este proceso muestra que esta relación de cambio ocurre como una cinética de primer orden, el cual es consistente con el transporte de electrones que ocurre dentro de la reacción.

ABSTRACT

The evaluation of chemical processes according to their kinetics usually refers to the determination of changes of concentration and/or pressure within a system, however it is not common to evaluate this according to the current intensity generated by a redox reaction, in this case the "Daniels Stack" is a specific case of a galvanic cell in which the pair Cu^{2+}/Zn^{0} produces a spontaneous reaction producing in addition a current intensity that was measured with respect to time, finding that this change relationship occurs as a first-order kinetics, which is consistent with the electron transport that occurs within the reaction.

Introducción

En los cursos de química regularmente cuando se revisa el tema de electroquímica, uno de los primeros conceptos que se muestran para ejemplificar a que corresponde un flujo o transporte de cargas es la pila de Daniels, que es un caso específico de una celda galvánica en donde el par redox usado corresponde a las especies Cu^{2+}/Zn^{0} que de acuerdo a sus potenciales químicos produce una reacción espontanea generando las especies Cu^{0}/Zn^{2+}, que refiere a que el cobre se reduce en el electrodo del cátodo, mientras que el zinc se oxida en la terminal del ánodo. El flujo de cargas que ocurre en este proceso espontáneo se puede determinar con el uso de un amperímetro (Chang, 2010), en la Figura 1 se tiene una representación esquemática de la pila recién indicada.

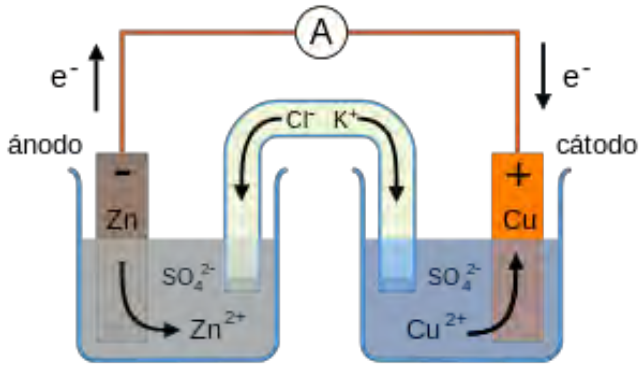


Figura 1. Representación esquemática de la pila de Daniels, (https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_Daniell)

Ahora como tema aparte, esta transferencia o flujo de cargas con respecto al tiempo puede ser equivalente a la evaluación de la cinética del proceso y con ello determinar la rapidez del proceso redox de manera global. En cinética la mayoría de las evaluaciones se realiza determinando los cambios concentración y/o el cambio de presión (Smith, 1991), sin embargo en el caso de una cinética electroquímica es posible determinar la densidad de corriente de intercambio (Requena y Bastida, 2009), por lo que al evaluar la intensidad de corriente de la pila con respecto al tiempo; se pretende mostrar como la disminución de esta intensidad de corriente es equivalente al cambio de concentración o presión para determinar el orden de la reacción así como su constante de rapidez, todo esto a través de un cambio de variable y el uso del método de cuadrados mínimos para determinar los valores antes mencionados, así como sus incertidumbres para dar un sentido real a los valores obtenidos.

Metodología

Para la preparación de la pila de Daniels, primero se prepararon dos disoluciones, una de sulfato de cobre y la segunda de sulfato de zinc, cada una de ellas a una concentración de 0.1M. Por separado cada una de las disoluciones se situó en un vaso de precipitados, a la disolución de sulfato de cobre se colocó una placa de cobre como electrodo (cátodo) y en el caso del vaso con sulfato de zinc se montó una placa de zinc como ánodo, cada uno de los electrodos se conectó a un multimedidor para medir la intensidad de corriente (amperes, A), para cerrar el circuito se dispuso una tira de papel filtro humectada con una disolución de cloruro de potasio, como puente salino, en la figura 2 se puede apreciar el sistema ya montado.

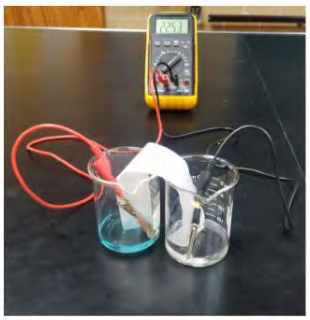


Figura 2. Montaje del experimento de la pila de Daniels, foto tomada en los laboratorios de física de la Facultad de Química.

Dado que el proceso redox es espontaneo en cuanto se cierra el circuito se registran los datos de intensidad con respecto al tiempo, la colecta de datos se realizó a diferentes relaciones de tiempo (10, 20, 30, 60 y 120s).

Resultados y discusión

Los datos registrados de intensidad de corriente con respecto al tiempo se pueden apreciar en la figura3. La información colectada permite apreciar como conforme avanza el tiempo, en la reacción, el flujo de corriente va disminuyendo de una forma no lineal y dado que se está evaluando el progreso de la reacción de acuerdo a su cinética, se puede determinar que no es de orden cero, ya que si lo fuera debería mostrar una tendencia lineal. Una vez establecido que el proceso no es de orden cero se procedió a realizar un cambio de variable sobre la intensidad de corriente aplicando ya sea el logaritmo natural o el inverso a los valores de corriente; estos cambios de variable permiten definir el orden de la cinética ya que si aplicamos el logaritmo y se linealizan los datos con una pendiente negativa, la cinética es de orden uno y si se aplica el inverso y los datos también se

linealizan pero ahora con pendiente positiva la cinética es de orden dos.

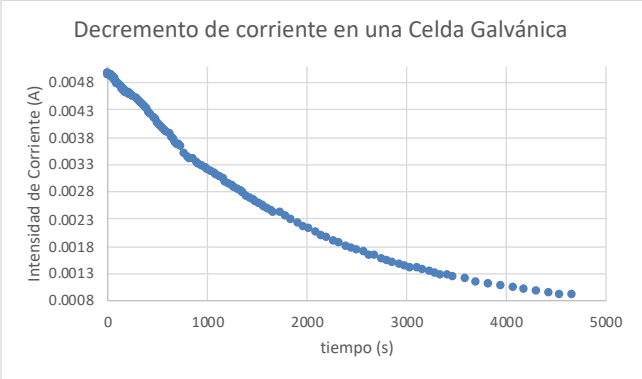


Figura 3. Experimento de la pila de Daniels del decremento de intensidad de corriente.

Para esta metodología se procedió con aplicar el cambio de variable empleando el logaritmo, y lo que se observó en la figura 4 es que los datos se linealizaron presentando una pendiente negativa por lo que se puede deducir que la celda galvánica para la reacción espontanea de Cu^{2+}/Zn^{0} corresponde a una cinética global de orden uno. Los resultados a este proceso son consistentes con el hecho de que cada par redox presentes en la reacción Cu^{2+}/Cu^{0} y Zn^{0}/Zn^{2+}, cada uno de ellos requiere de intercambiar dos electrones lo que permite indicar que la densidad de corriente es la misma en cada uno de los electrodos y por ello se puede apreciar una cinética de orden uno.

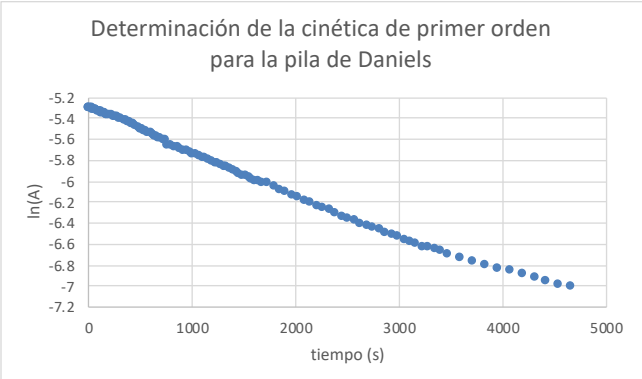


Figura 4. Cambio de variable aplicado al decremento de intensidad de corriente, para determinar una cinética de orden 1.

Determinado el orden de reacción se procede con la obtención del valor de la constante de esta cinética para ello, se empleó el método de cuadrados mínimos aplicando las ecuaciones que se muestran en el Esquema 1, y con las cuales se determinar el valor de la pendiente y su incertidumbre.

$$m = \frac{N\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \quad (1)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \quad (2)$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - mx_i - b)^2}{N-2}} \quad (3)$$

$$S_m = S_y \sqrt{\frac{N}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}} \quad (4)$$

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}} \quad (5)$$

Esquema 1. Método de cuadrados mínimos para la obtención de la pendiente y su incertidumbre

Una vez calculado el valor de la pendiente y su incertidumbre al comparar el modelo matemático de la ecuación de la línea recta con la ecuación de una cinética de primer orden (Esquema 2) se pudo determinar que la constante de la reacción es de $(3.94 \pm 0.03)x10^{-4}\,\frac{A}{s}$

$$\ln(A) = \ln(A_0) + kt \quad (6)$$

$$m = k = 3.94x10^{-4}$$

Esquema 2. Comparación de la ecuación de la cinética de orden uno con la pendiente generada por cuadrados mínimos.

Ya por último se determinó el tiempo de vida media de reacción (Esquema 3) que es de $(29.3 \pm 0.2)m$, en este caso la incertidumbre se realizó empleando la ley de propagación de la incertidumbre. Lo importante en la determinación de este tiempo de vida media es que nos permite ver que la pila de Daniels tiene un tiempo de vida de más de una hora; esta determinación permitió corroborar que se tiene un proceso de primer ya que el tiempo obtenido es consistente con el registro de intensidad de corriente que refiere a la mitad de la concentración.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{3.94x10^{-4}} = 1757\ s = 29.3\ m$$

Esquema 3. Determinación del tiempo de vida media de la reacción redox.

El trabajo experimental se repitió en varias ocasiones y en cada una de ellas mostro ser un proceso reproducible y de acuerdo a una primera revisión bibliográfica y para sorpresa no se encontró reportado este tipo de experimentos en la literatura.

Conclusiones

De acuerdo a los análisis realizados en este trabajo se puede determinar que el fenómeno de una celda galvánica muestra una cinética de primer orden con una constante de $(3.94 \pm 0.03)x10^{-4}\frac{A}{s}$, esto es extremadamente importante ya que permite mostrar que se pueden tener otras alternativas de como determinar los cambios que ocurren dentro de una reacción como es al medir su intensidad de corriente y que esta cinética es consistente con el fenómeno del intercambio de cargas para cada par redox presenta el mismo valor lo que provoca que los cambios tengan una cinética de primer orden. Ya por último con la obtención de la constante uno puede evaluar el cambio de corriente a diferentes relaciones de tiempo, tal y como se obtuvo el valor de tiempo de vida media del proceso que es de $(29.3 \pm 0.2)m$.

Agradecimientos

Agradecemos a los laboratorios de Física de la Facultad de química por el apoyo en la realización de este proyecto.

Referencias

Chang, R. (2010). Química, septima edicion. McGraw-Hill Companies, 765-771.

Requena A., Bastida A, (2009) Química Física, problemas de termodinámica, cinética y de electroquímica, Alfaomega, 191-195.

Smith J. M. (1991), Ingeniería de la cinética quimica, Mc Graw Hall, 61-65.

Wikipedia, La enciclopedia libre (2021), Pila Daniell, recuperado el 15 de diciembre del 2022 de https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_Daniell

Laboratorios virtuales: herramientas complementarias en el laboratorio de química inorgánica

Manivel Chávez Ricardo Adolfo

Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química. Av. J. Mujica, S/N, Morelia, C.P. 58030. Mexico.

Autor para correspondencia: ricardo.manivel@umich.mx ORCID: 0000-0002-9687-9480

Recibido:
28/junio/2022

Aceptado:
28/noviembre/2022

Palabras clave:
Laboratorio virtual, química, aprendizaje

Keywords:
Virtual laboratory, chemistry, learning

RESUMEN

Los laboratorios virtuales son herramientas que permiten, mediante simulaciones interactivas, emular las condiciones de trabajo de un laboratorio real. Presentan ventajas y limitaciones que conviene considerar para obtener su máximo beneficio. El objetivo de este trabajo es conocer la percepción de estudiantes universitarios acerca del uso de laboratorios virtuales durante el curso de laboratorio de Química Inorgánica. Se utilizó una metodología de carácter cualitativo y alcance descriptivo. Como primera etapa se realizó una evaluación de laboratorios virtuales seleccionados. Posteriormente, los estudiantes interactuaron con ellos durante el curso. Finalmente, se aplicó una encuesta para conocer su percepción acerca del uso de estas herramientas. Los resultados muestran que los estudiantes consideran que su uso les permitió mejorar su interés y comprensión, facilitando así su labor durante la práctica presencial. Concluyendo por tanto que el uso de estas herramientas es adecuado para mejorar la calidad educativa en el laboratorio de Química Inorgánica.

ABSTRACT

Virtual laboratories are tools that allows, through interactive simulations, to emulate the working conditions of a real laboratory. They have advantages and limitations that should be considered in order to obtain maximum benefit. The objective of this work is to know the perception of university students about the use of virtual laboratories as tools during the Inorganic Chemistry laboratory course. A methodology of qualitative nature and descriptive scope was used. As a first stage, an evaluation of selected virtual laboratories was carried out. Subsequently, the students interacted with them during the course. Finally, a survey was applied to find out their perception about the use of this tools. Results show that students consider that its used allowed them to improve their interest and understanding, thus facilitating their work during real practice. Concluding that the use of these tools is adequate to improve the educational quality in Chemistry Laboratory.

Introducción

La pandemia originada por COVID-19 provocó la suspensión de toda actividad académica presencial, lo que obligó a implementar nuevas metodologías con herramientas adecuadas para llevar a cabo tanto cursos teóricos como prácticos de laboratorio en un entorno a distancia. Los laboratorios desempeñan un papel fundamental en la formación académica del estudiante ya que es aquí donde ponen en práctica la teoría permitiéndoles además desarrollar habilidades y destrezas propias de su formación (Pabón et al., 2021).

En este sentido, los recursos educativos digitales (RED) se posicionan como herramientas útiles no solo en la educación a distancia, sino también en sistemas presencial e híbrido. Un RED se define como cualquier contenido educativo presentado en formato digital cuyo objetivo es servir de apoyo en el proceso de enseñanza-aprendizaje facilitando la comprensión, apropiación e interpretación de información por el estudiante (Manrique-Losada et al., 2020).

Existen diversos tipos de RED (podcast, aulas virtuales, blogs, wikis, bases de datos, e-books, apps, videos, herramientas y plataformas online, entornos virtuales de aprendizaje, materiales digitales para docentes, entre otros) los cuales pueden ser utilizados en distintos dispositivos electrónicos (smartphone, tableta, laptop). Es recomendable que estos se presenten en diferentes formatos (sonidos, videos, animaciones) para mejorar así la comprensión y motivación del estudiante, facilitando su aprendizaje (Gómez del Campo y Rodríguez, 2020; González et al., 2018).

Sin embargo, el uso por sí solo de estas herramientas no garantiza el aprendizaje significativo ni crítico en el estudiante. Su implementación en el ámbito educativo requiere de: 1) un modelo pedagógico que otorgue sentido al uso de los mismos, es decir, se pretende que los docentes incorporen no el aprendizaje de los RED sino el aprendizaje a través de ellos; 2) contar con una estrategia didáctica adecuada, competencias concretas a desarrollar y problemáticas a solucionar; 3) capacitación continua de los docentes en el uso de estas herramientas y, 4) infraestructura tecnológica para su adecuado funcionamiento en centros educativos (López, 2019; Ruíz, 2020).

Todo RED es susceptible de ser empleado como herramienta dentro del proceso de enseñanza-aprendizaje. Sin embargo, no todos son aptos para emplearse en una misma asignatura o abordar una misma temática, por lo que la evaluación previa a su implementación en el proceso educativo tiene la finalidad de seleccionar aquellos recursos que más se adecuen a los objetivos buscados, identificando además los principales obstáculos para su implementación (Cepeda et al., 2017; Gómez del Campo y Rodríguez, 2020). Existen diversas propuestas (guías/modelos) sobre los aspectos tanto técnicos como pedagógicos a evaluar en un RED (Adame, 2015; García-Barrera, 2016).

Laboratorios virtuales

Los entornos virtuales de aprendizaje se han popularizado enormemente en el ámbito educativo, siendo los laboratorios virtuales (LV) la clase de recurso más utilizado. Un LV se define como un espacio virtual (sitio web o software) en el que, mediante simulaciones interactivas, permite recrear fenómenos/procesos reales bajo condiciones controlables y medibles (Velasco et al., 2013). Existen LV con simulaciones simples, solo permiten visualizar el proceso sin realizar modificaciones al mismo; otras son interactivas, permiten modificar las condiciones del proceso y observar los cambios generados (López y Morcillo, 2007).

De acuerdo con Infante (2014) aunque no existe interacción física con el proceso, la experimentación es comparable con la realidad, siempre y cuando estas simulaciones sean realistas y aporten detalles importantes del fenómeno/proceso a analizar como el trabajar con equipos, materiales e infraestructura similar a la encontrada en un laboratorio real.

Los LV se han empleado en distintas áreas del conocimiento (Física, Química, Biología, Ingeniería, Ciencias de la Comunicación) demostrando ser herramientas útiles en el proceso de enseñanza-aprendizaje al estimular el análisis, síntesis y discriminación de información mediante la comprobación de hipótesis y resolución problemas de forma interactiva, permitiendo al estudiante mejorar la comprensión y desarrollando competencias básicas para la era digital (Donoso-León et al., 2021; Fiad y Galarza, 2015; López y Morcillo, 2007; Zaldívar, 2019).

Como toda herramienta tecnológica los LV poseen ventajas y limitaciones que conviene conocer y evaluar antes de implementarlos en un curso educativo (Tabla 1). Cabe mencionar que su objetivo no es sustituir a los laboratorios presenciales, si no servir como una herramienta de apoyo, complementaria en el desarrollo de los mismos. En el caso particular de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH no se cuenta con estudios relacionados con la implementación, evaluación y/o percepción de estudiantes sobre el uso de LV en la práctica educativa. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es conocer la percepción de estudiantes

universitarios acerca del uso de laboratorios virtuales durante el curso de laboratorio de Química Inorgánica.

Tabla 1. Principales ventajas/ limitaciones de un laboratorio virtual.

Ventajas	Ahorro en tiempo y costos: equipos, materiales, reactivos y recursos (agua, gas, luz).
	Mínimo riesgo de accidentes por exposición a sustancias peligrosas.
	Nulo impacto ambiental por generación de residuos contaminantes
	Fomentan la capacidad de análisis y pensamiento crítico en el estudiante.
	Promueven el trabajo cooperativo y colaborativo entre estudiantes.
	Permiten la repetibilidad y reproducibilidad de los experimentos.
	Permiten recrear procesos difíciles de realizar presencialmente, ya sea por falta de reactivos/equipos o el costo de los mismos.
Limitaciones	Disponibilidad de internet.
	Costo: algunos simuladores no son gratuitos.
	Alfabetización digital del docente/alumno.
	Desconocimiento por el docente de los alcances didácticos.
	Resistencia a su empleo por docentes.
	Al no manipular físicamente equipos e instrumentos de laboratorio, el desarrollo de habilidades procedimentales es limitado.
	Almacenamiento y rendimiento limitados de algunos dispositivos móviles.

Fuente: Infante, (2014) y Velasco et al., (2013).

Metodología

El presente trabajo es una investigación cualitativa, no experimental y de tipo descriptiva. La investigación se dividió en dos etapas. Como primera etapa se realizó una selección y evaluación de LV por los docentes que imparten el curso práctico de laboratorio dentro de la Facultad de Ingeniería Química (FIQ). Dicha evaluación se realizó mediante un instrumento el cual es una adaptación de la norma UNE (Asociación Española de Normalización) 71362:2020 "Calidad de los materiales educativos digitales", la cual contempla parámetros tanto pedagógicos como tecnológicos (Tabla 2) permitiendo valorar si el LV es adecuado de implementar dentro del curso. Los LV seleccionados para esta investigación fueron PhET Interactive Simulations (https://phet.colorado.edu/es/) y Laboratorio virtual (https://labovirtual.blogspot.com). Las razones por las cuales estos LV fueron seleccionados respecto a otros disponibles son: gratuidad, dinámicos, intuitivos, en idioma español, además el empleo conjunto de ambos LV permite abarcar el programa académico de laboratorio de Química Inorgánica.

Tabla 2.- Parámetros considerados en la evaluación de los laboratorios virtuales.

Parámetro	Descripción
Calidad didáctica	Especifica claramente los objetivos didácticos, competencias a desarrollar e instrucciones de uso, así como los receptores a quien va dirigido.
Calidad de contenidos	Presenta información confiable, actualizada y objetiva. Enfatiza ideas claves más significativas.
Capacidad de generar conocimiento	Promueve el aprendizaje significativo, la creatividad e innovación. Estimula el pensamiento crítico y la reflexión.
Diseño y presentación	Tamaño de textos, tablas e imágenes adecuados y ajustables, con contraste adecuado, evitando destellos intensos. Se tiene control de la reproducción de todos los contenidos.
Operabilidad	Su uso es claro, rápido e intuitivo. Se comporta de manera predecible y lógica.
Portabilidad	Puede ser utilizado en distintos dispositivos electrónicos, con o sin conexión a internet.
Formato y diseño	Presenta instrucciones y una organización clara. Contiene múltiples formatos (texto, imagen, audio, video).
Interactividad	Interacción del estudiante con el recurso, contiene actividades diversas, el aprendizaje es dirigido, pudiéndose registrar el progreso en dichas actividades.
Adaptabilidad	Adecuado para diferentes tipos de estudiantes. Se ajusta a su nivel y estilos de aprendizaje. Utiliza diferentes medios para alcanzar los objetivos didácticos.

Tomado y modificado de: Norma UNE 71362, (2020).

Para conocer la percepción de los estudiantes sobre el empleo de los LV durante el curso de laboratorio se aplicó una encuesta tipo Likert (Guerra et al., 2019) conformada por 11 preguntas (etapa dos). Las primeras 9 preguntas están orientadas a evaluar la funcionalidad de los LV y las 2 últimas a registrar la experiencia de uso por parte de los estudiantes (aspectos positivos y negativos, respectivamente).

La muestra se seleccionó por conveniencia integrándose por 60 estudiantes provenientes de 5 grupos diferentes de 2do semestre de la FIQ. Al inicio del curso, se proporcionó a los estudiantes la dirección web de los LV seleccionados, así como también asesoría sobre su funcionamiento e indicaciones generales. Se les informó que debían ingresar y realizar la práctica correspondiente al menos 1 día previo a la sesión

presencial. Lo anterior se repitió con cada una de las 15 prácticas que conforman el programa académico.

Resultados y discusión

Valoración de los laboratorios virtuales

De acuerdo con la norma UNE 71362:2020 "Calidad de los materiales educativos digitales", un RED es de calidad si es eficaz didáctica y tecnológicamente, contribuyendo a mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje. En este sentido, los resultados obtenidos de la valoración hecha a los LV seleccionados (Tabla 3) indican que ambos son adecuados para ser empleados dentro de la práctica docente.

Lara et al., (2022) plantean que el uso de LV son una herramienta útil como complemento del laboratorio presencial para mejorar el rendimiento académico, fomentando el autoaprendizaje, responsabilidad e independencia, estimulando en el estudiante el deseo por aprender e investigar. Sin embargo, no pueden sustituir las habilidades de manipulación de materiales e instrumentos que se obtienen en un laboratorio real de forma que para aprovechar todo su potencial es necesario que se incorporen adecuadamente a la práctica educativa, es decir, que tengan una finalidad y no solo usarlos sin un propósito específico.

Tabla 3. Evaluación de los LV seleccionados de acuerdo a los parámetros contemplados en la norma UNE 71362:2020.

Parámetro	PhET Interactive Simulations	Laboratorio virtual
Calidad didáctica	5	5
Calidad de contenidos	4	4
Capacidad de generar conocimiento	4	4
Diseño y presentación	5	5
Operabilidad	5	4
Portabilidad	4	4
Formato y diseño	4	4
Interactividad	5	5
Adaptabilidad	4	4
Total	40	39

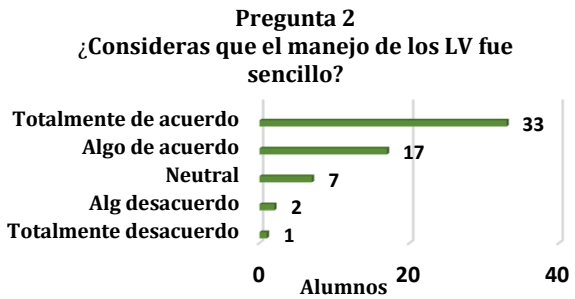
Correspondencia: 1 = deficiente, 2 = debe mejorar, 3 = regular, 4 = aceptable y 5 = excelente. Fuente: elaboración propia.

Se debe considerar además que este tipo de recursos pueden ser modificados o eliminados sin previo aviso de forma que lo recomendable sería se cuente con un simulador propio, el cual pueda ser desarrollado en función de las necesidades específicas del laboratorio.

Evaluación de la percepción de los estudiantes

La percepción de los estudiantes respecto a su experiencia con el manejo de LV dentro del laboratorio de Química Inorgánica fue documentada mediante la aplicación de una encuesta conformada por 11 preguntas tipo Likert. Respecto a la pregunta 1 -¿Qué dispositivo electrónico posees?-, los resultados muestran que el smartphone es el dispositivo más común entre los alumnos (98.3 %), seguido de la laptop (63.3 %), Tablet (6.7 %) mientras que el 5 % cuenta con alguna otra clase de dispositivo (no especificado), respectivamente. En este sentido, una de las grandes ventajas de los LV y en general de los RED, es la posibilidad de utilizarlos desde distintos dispositivos electrónicos permitiendo al estudiante trabajar con ellos en cualquier lugar y tiempo (ubiquidad).

Con relación a las preguntas 2 y 3, el 83.3 % de los alumnos encuestados considera que el manejo de los LV empleados resultó sencillo mientras que, el 86. 7 % considera que las instrucciones proporcionadas para su manejo resultaron claras y adecuadas, respectivamente (Figura 1). Estos aspectos son importantes ya que lo que se pretende es que su utilización no sé convierta en un problema que el estudiante deba solucionar previamente, sino que, como propone García-Valcárcel y Muñoz-Repiso (2016), sean herramientas que proporcionen una motivación extra y faciliten el aprendizaje de los contenidos en entornos interactivos.



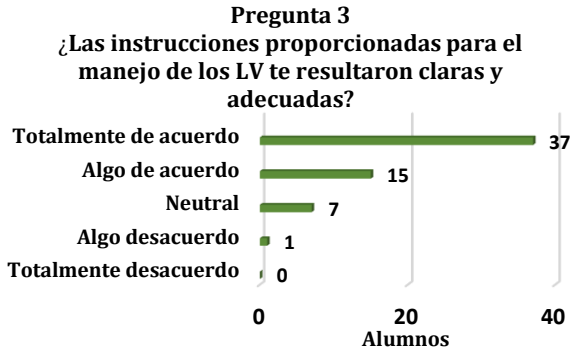
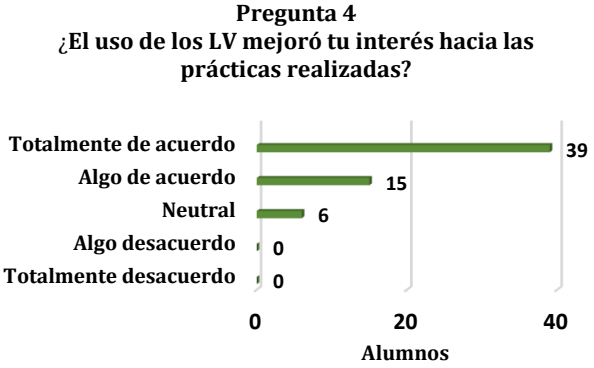


Figura 1. Respuestas obtenidas para las preguntas 2 y 3 respectivamente, en la encuesta aplicada. Elaboración propia.

Por otro lado, el 90 % de los alumnos encuestados considera que el uso previo de los LV mejoró su interés hacia el tema en cada una de las prácticas realizadas (pregunta 4) así como también, les permitió comprender mejor los temas abordados durante las mismas (pregunta 5) (Figura 2). Se debe tener presente que su implementación busca que los estudiantes generen confianza y desarrollen habilidades además de tener mayor participación en el desarrollo del experimento virtual mejorando así su desempeño en el laboratorio presencial (Lara et al., 2022).

Respecto a las preguntas 6, 7 y 8, el 85 % de los alumnos encuestados considera que los LV utilizados son una herramienta útil de aprendizaje, el 73.3 % está de acuerdo en que se empleen LV en laboratorios presenciales de otras asignaturas, mientras que el 66.7 % considera en que su uso no sustituye la práctica presencial (Figura 3). Lo anterior es concordante con Brovelli, Cañas y Bodadilla (2018), quienes presentan una metodología para integrar LV en el proceso educativo y evaluar el rendimiento académico y motivación de alumnos de enseñanza media superior concluyendo que su uso produjo mejoras en los aprendizajes y la motivación de los estudiantes.



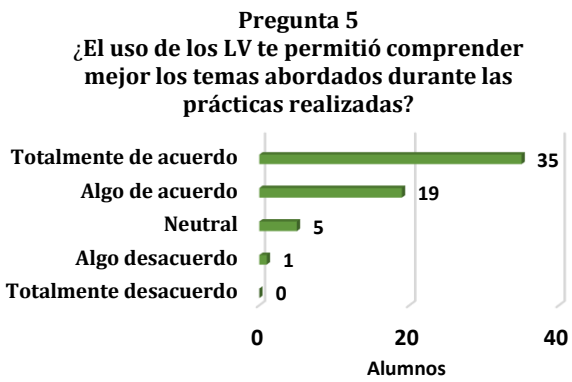
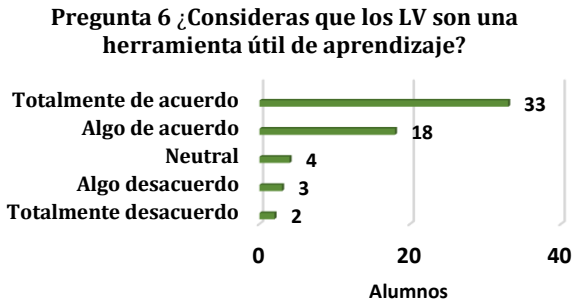
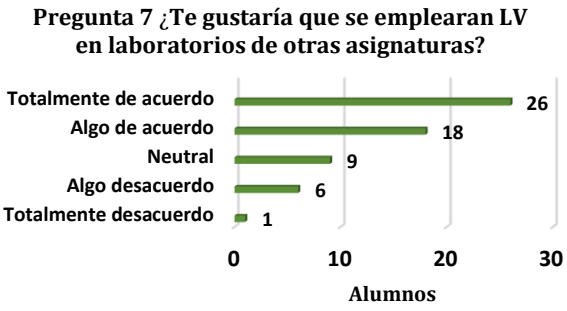


Figura 2. Respuestas obtenidas para las preguntas 4 y 5 respectivamente, en la encuesta aplicada. Elaboración propia.





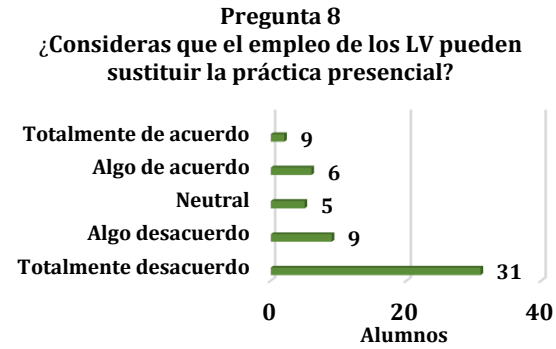


Figura 3. Respuestas obtenidas para las preguntas 6, 7 y 8 respectivamente, en la encuesta aplicada. Elaboración propia.

El tiempo promedio invertido al utilizar estas herramientas fue de 15-20 minutos (pregunta 9). Finalmente, el 83.3 % de los alumnos recomendaría el uso de LV para mejorar el aprendizaje en el laboratorio de Química Inorgánica (pregunta 10), mientras que el 78.3 % está de acuerdo que el uso de LV debe ser previo a la realización de la práctica presencial (pregunta 11). Como plantea Gómez del Campo y Rodríguez, (2018), los RED representan una oportunidad de aprender de manera autónoma, sin embargo, se deben utilizar de manera eficiente y adecuadamente con el fin de conseguir un aprendizaje significativo en el estudiante.

Algunos comentarios hechos por los estudiantes respecto a lo que más les agrado sobre el empleo de los LV (pregunta 12) son los siguientes: fáciles de manejar, capacidad de interacción, posibilidad de repetir los experimentos, retroalimentación de resultados obtenidos, permiten comprender mejor lo que se esperaría en la práctica real, son dinámicos por tanto no son aburridos. En contraparte, algunos comentarios sobre lo que menos les agrado al trabajar con ellos (pregunta 13) fueron: problemas de funcionalidad en algunos dispositivos electrónicos (smartphone y Tablet, principalmente), tiempo limitado para realizar la actividad y fallos de la página web. De acuerdo con Zaldívar (2019) la utilización de estrategias innovadoras, medios y herramientas diferentes a las tradicionales sirven para mantener la estimulación del estudiante lo que conlleva a un mejor aprovechamiento.

Conclusiones

La utilización de recursos educativos digitales plantea nuevas estrategias de enseñanza y aprendizaje cuyo objetivo es facilitar y mejorar el proceso educativo. En este sentido, los LV constituyen una opción interesante y económica para las instituciones educativas, tanto en modalidad presencial como a distancia. Por otro lado, la evaluación de estos recursos es importante ya que permite analizar si son o no adecuados con el modelo didáctico, valorando tanto sus fortalezas como limitaciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación los LV utilizados (PhET Interactive Simulations y Laboratorio Virtual) representan una oportunidad para el fortalecimiento de la calidad educativa en el laboratorio de Química Inorgánica de la FIQ. Respecto a la apreciación por parte de los estudiantes sobre la utilización de estos recursos durante el curso práctico de laboratorio se concluye que son herramientas útiles de aprendizaje ya que les permitió mejorar su interés, facilitar la comprensión de los temas y así mismo mejorar su desempeño durante la realización de la práctica presencial.

Como trabajo futuro se propone la creación de un laboratorio virtual que se adecue a las necesidades propias del laboratorio de Química Inorgánica de la FIQ, teniendo como ventajas ´principales que pueda ser adaptado y/o actualizado en cuanto a su contenido. Además, realizar un análisis cuantitativo donde se evalúe el impacto que tiene el uso de estas herramientas sobre el rendimiento académico y adquisición de conocimiento significativo por parte de los estudiantes.

Referencias

Adame Rodríguez S. I. (2015). Instrumento para evaluar recursos educativos digitales, LORI-AD. Recuperado el 02 de febrero del 2022 de: https://files.sld.cu/redenfermeria/files/2019/02/InstrumentoparaevaluarREA.pdf

Brovelli Sepúlveda F., Cañas Urrutia F., Bobadilla Gómez K. (2018). Herramientas digitales en la enseñanza y aprendizaje de Química en escolares chilenos. *Revista Educación Química*, 29(3): 99-107.

Cepeda Romero O., Gallardo Fernández I. M., Rodríguez Rodríguez J. (2017). La evaluación de materiales didácticos digitales. *Revista Latinoamericana de Tecnología Educativa*, 16(2); 79-95.

Donoso-León C.E., Paredes-Godoy M.M., Gallardo-Donoso L.J., Samaniego-Campoverde A.F. (2021). El laboratorio virtual en el aprendizaje procedimental de Física. *Pol. Con.,* 6(6); 167-181.

Fiad S., Galarza O. (2014). El laboratorio virtual como estrategia para el proceso de enseñanza aprendizaje del concepto del mol. *Formación universitaria*, 8(4): 03-14.

García-Barrera A. (2016). Evaluación de recursos tecnológicos didácticos mediante e-rúbricas. *Revista de Educación a distancia*, 49(13). Recuperado el 20 de febrero del 2022 en: https://www.um.es/ead/red/49/garcia-barrera.pdf

García-Valcárcel Muñoz-Repiso A. (2016). Recursos digitales para la mejora de la enseñanza y el aprendizaje. Universidad de Salamanca. Recuperado marzo 08/2022: https://gredos.usal.es/bitstream/handle/10366/131421/Recursos%20digitales.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Gómez del Campo L., Rodríguez Abitia G. (2018). Evaluación de la efectividad de recursos digitales. Recuperado el 22 de febrero del 2022 de: file:///C:/Users/Rafa/Downloads/EvaluacindeEfectividaddeRecursosEducativosDigitales-Eva.pdf

Gonzáles R. C., Martín G. S., Vega N. A. (2018). Portales educativos: la producción de materiales didácticos digitales. *Revista d´innovación educativa*, 20; 1-9.

Guerra Santana M., Rodríguez Pulido J., Artiles Rodríguez J. (2019). Aprendizaje colaborativo: Experiencia innovadora en el alumnado universitario. *Revista de Estudios y Experiencias en Educación,* 18(36):269-283.

Infante Jiménez Cherlys. (2014). Propuesta pedagógica para el uso de laboratorios virtuales como actividad complementaria en las asignaturas teóricos-prácticas. *Revista Mexicana de Investigación Educativa* 19(62): 917-937.

Lara Ramírez L.E., Pérez Vega M.I., Villalobos Gutiérrez P.T., Villa Cruz V., Orozco López J.O., López Reyes L.J. (2022). Uso de laboratorios virtuales como estrategia didáctica para el aprendizaje activo. *Ciencia Latina Revista Multidisciplinar*; 6(1): 4211-4223.

López Zamora Isabel. (2019). Presencia de las TIC y TAC en el aula para enriquecer los contenidos educativos. *Revista Electrónica sobre Ciencia, Tecnología y Sociedad*, 6(11). Recuperado el 20 de febrero del 2022 de: https://www.ctes.org.mx/index.php/ctes/article/view/689/808

López García M., Morcillo Ortega J.G. (2007). Las TIC en la enseñanza de la Biología en la educación secundaria: los laboratorios virtuales. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 6(3): 562-576.

Manrique-Losada B., Zapata Cárdenas M., Arango Vásquez S. (2020). Entorno virtual para cocrear recursos educativos digitales en la educación superior. *Campus Virtuales*, 9(11), 101-112.

Norma 71362:2020. (2020). Calidad de los materiales educativos digitales. Ministerio de Educación y Formación Profesional. Instituto Nacional de Tecnologías Educativas y de Formación del Profesorado. Recuperado el 10 de marzo del 2022 de: https://intef.es/recursos-educativos/educacion-digital-de-calidad/une-71362/

Pabón Rúa J.D., Cardona Zapata M.E., López Ríos S., Arias Gil V., Jiménez Gómez J. (2021). Recursos educativos digitales en los trabajos prácticos de laboratorio en Física. *Revista Tecné, episteme y didaxis*, número extraordinario.

Ruíz-Rojas L. (2020). How to be a virtual tutor applying educational methodologies and teaching strategies supported by digital tools and resources. *Education in the Knowledge Society*, 26(1): 1-15.

Velasco Pérez A., Arellano Pimentel A., Martínez J., Velazco Pérez S. (2013). Laboratorios virtuales: alternativa en la educación. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana.* 25(2). Recuperado el 15 de febrero del 2022 de: https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol26num2/articulos/laboratorios.html#:~:text=Un%20laboratorio%20virtual%20tiene%20una,experimentos%20cada%20vez%20m%C3%A1s%20complejos

Zaldívar-Colado A. (2019). Laboratorios reales versus laboratorios virtuales en las carreras de ciencias de la computación. *Revista de investigación educativa de la REDIECH*; 10(18): 9-22.

Análisis del proyecto emergente de enseñanza remota de los laboratorios integradores de ingeniería biológica

de la Cruz Gutiérrez Brenda Corina[1], García-Pérez Teresa[2], Vigueras–Ramírez Gabriel[2], Hernández Guerrero Maribel[2*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Licenciatura en Ingeniería Biológica, División de Ciencias Naturales e Ingeniería. Av. Vasco de Quiroga 4871, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Procesos y Tecnología, División de Ciencias Naturales e Ingeniería. Av. Vasco de Quiroga No. 4871. Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.

*Autor para correspondencia: mhernandez@cua.uam.mx ORCID *: 0000-0001-8690-143X

Recibido:
12/06/2022

Aceptado:
29/noviembre/2022

Palabras clave:
Contenidos temáticos, contingencia sanitaria, transversalidad

Keywords:
Syllabus, health contingency, curricular transversality

RESUMEN

La profundización del conocimiento es fundamental para el desarrollo de habilidades en la formación académica. En este trabajo se analizaron documentos de cinco laboratorios integradores de la Licenciatura en Ingeniería Biológica. El análisis abarcó información de clases en modalidad presencial y remota. Se identificaron los conocimientos puestos en práctica y su transversalidad en la curricula. Los resultados mostraron que en la modalidad remota se logró cubrir hasta 77% de los contenidos frente al 100% en modalidad presencial. Se identificaron 33 conocimientos que se desarrollan en clases presenciales, de los cuales se cubrieron solamente el 72% en modalidad remota. Estos conocimientos fueron transversales en ambas modalidades de enseñanza brindando habilidades importantes al alumnado para su campo laboral y académico.

ABSTRACT

Knowledge deepening is essential for the development of skills throughout the academic studies. In this work documents from five integrating laboratories courses were analyzed. The analysis covered information from face-to-face and remote classes. The knowledge put into practice and its transversality to higher courses was identified. The results showed that in the remote classes it was possible to cover up to 77% of the contents compared to 100% in face-to-face teaching. 33 skills that are developed in face-to-face classes were identified, of which only 72% were covered in remote teaching. The knowledge that was developed was transversal in both teaching modalities, providing important skills to students for their academic studies and for professional growth.

Introducción

La Licenciatura en Ingeniería Biológica (LIB) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa (UAMC) se centra en la interacción entre las ciencias de la ingeniería y las ciencias naturales. Tiene la finalidad de implementar procesos útiles para la sociedad usando materiales y sistemas biológicos. En su plan de estudios, se cursan diferentes asignaturas (Unidades de Enseñanza Aprendizaje, UEA) tanto teóricas como prácticas y se integran conocimientos y tecnologías para resolver diversos problemas (Plan de estudios LIB, 2017).

Este plan de estudios se alinea al modelo constructivista de la UAMC, el cual está centrado en el alumnado. En este modelo, el profesorado tiene el rol de guía y facilitador en el proceso de enseñanza-aprendizaje diseñando experiencias que deriven en aprendizajes significativos, dominio de habilidades, competencias y desarrollo de valores, actitudes y aptitudes en el alumnado (García Franco et al., 2015; Ortiz Granja, 2015). El plan de la licenciatura está conformado por tres bloques: tronco común, formación básica y formación profesional. Las UEA de los tres bloques corresponden a 513 créditos.

El tronco común, que comprende cuatro UEA (32 créditos), permite al alumnado tener una formación inicial para el desarrollo de habilidades matemáticas y verbales. Así mismo, se da una introducción a la sustentabilidad; uno de los ejes rectores y de responsabilidad en el modelo educativo de la UAMC (García et al., 2015).

La formación básica (196 créditos), conformada por 23 UEA, brinda una introducción a los campos de desarrollo de la Ingeniería Biológica y da las bases teóricas y metodológicas de áreas como la biología, física, química, y matemáticas. En este bloque además se fortalecen las capacidades de abstracción, análisis y síntesis.

Por otra parte, el bloque de formación profesional (285 créditos mínimos) comprende 21 UEA obligatorias enfocadas a las ramas de la ingeniería, que tienen por objetivo desarrollar habilidades propias del campo profesional científico y técnico de la Ingeniería Biológica. Además, dentro de este bloque se cursan UEA optativas de movilidad (nacional o internacional) así como optativas divisionales, interdivisionales y de orientación (Plan de estudios LIB, 2017).

En los dos bloques; de formación básica y profesional, se cursan cinco laboratorios completamente prácticos e integradores cuyo objetivo es aplicar los conocimientos teóricos adquiridos en varias UEA (Tabla 1) e integrarlos en la realización de experimentos y proyectos para la resolución de problemas. Con ello se garantiza que el alumnado sea capaz de reforzar e integrar conocimientos, dominar y perfeccionar habilidades técnicas y saberes procedimentales y aplicar las habilidades de planeación, diseño, ejecución y análisis de experimentos en diversas áreas. Además, se fomentan aptitudes para el trabajo en equipo. Con todo ello se garantiza el desarrollo de habilidades tanto disciplinares como transversales y cumplir con los atributos de egreso de la Ingeniería Biológica.

A partir del segundo trimestre y como parte de la formación básica, se cursan dos de los laboratorios integradores; Laboratorio de Ciencias I (LCI) y Laboratorio de Ciencias II (LCII), enfocados a las ciencias naturales. En estas UEA, se desarrollan diferentes habilidades y herramientas para el trabajo experimental, así como conocimientos que forman la base de los tres laboratorios integradores subsecuentes del bloque de formación profesional; Laboratorio de Ciencias III (LCIII), Laboratorio de Ingeniería I (LInI) y Laboratorio de Ingeniería II (LInII).

Los programas de las UEA de laboratorios de la LIB fueron diseñados para ser impartidos en la modalidad presencial en las instalaciones de los laboratorios en los que se puede hacer uso de equipos, materiales, reactivos y simuladores. Sin embargo, ante la pandemia y la enfermedad de coronavirus asociada a esta; COVID-19, se buscaron soluciones como la implementación del Proyecto Emergente de Enseñanza Remota (PEER) de la UAM para dar continuidad a la enseñanza durante la contingencia sanitaria. Dicho programa comprendió las actividades desde el trimestre 20-Invierno (01 de abril del 2020) y culminó en el trimestre 21-Primavera (22 de octubre de 2021) (Informe Ejecutivo PEER, 2020, UNESCO, 2021).

El nuevo proyecto de enseñanza fue para el personal docente y alumnado una gran oportunidad y reto para incentivar el aprendizaje significativo y autónomo a distancia. Para el caso específico de las UEA de laboratorios, se buscó adaptar conceptos y herramientas que permitieran implementar los experimentos de laboratorio en un ambiente de aprendizaje práctico en casa, haciendo uso de sustancias comerciales y de materiales de vidrio y otros caseros que sustituyeron de alguna manera a los materiales de laboratorio. Se usaron aplicaciones móviles que permitieron obtener resultados similares a equipos de laboratorio con cierto grado de precisión, y con ello poder cumplir con los objetivos de los programas de estudio (García-Pérez et al., 2022).

Este trabajo tiene por objetivo analizar y comparar los conocimientos puestos en práctica en los cinco laboratorios integradores de la LIB de manera presencial y remota, permitiendo detectar los conocimientos desarrollados, su profundización y aplicación, y estudiar su transversalidad a lo largo de la formación experimental del alumnado. Este estudio también ha representado una oportunidad de análisis para detectar los conocimientos que no se cubrieron de forma idónea en el modelo remoto para que a través de cursos puedan remediarse. Y destaca la importancia de incorporar las herramientas y TICs que se utilizaron en la pandemia en las planeaciones del profesorado, enfatizando en la oportunidad de continuar aprovechándose para el alcance de los objetivos de estudio de cada UEA.

Metodología

Para analizar los conocimientos puestos en práctica en los cinco laboratorios integradores se realizó una recopilación de los protocolos e informes de laboratorio de las prácticas llevadas a cabo en las modalidades de enseñanza presencial y remota. Se estudiaron y analizaron las prácticas realizadas de manera presencial, a partir del trimestre 17-I (del 16 de enero al 07 de abril del 2017) al trimestre 19-O (16 de diciembre del 2019 al 20 de marzo del 2020) y de manera remota a partir del trimestre 20-I (01 de abril al 26 de junio del 2020) al 21-P (02 de agosto al 22 de octubre de 2021). Una vez recopilados, los diferentes protocolos e informes se codificaron y clasificaron en categorías (Jara, 2018) de acuerdo con la UEA correspondiente; LCI, LCII, LCIII, LInI y LInII y con el contenido sintético (Programas de estudios de la LIB, 2017) tomando en cuenta los temas cubiertos y las prácticas realizadas (Tabla 1). Se analizó si los protocolos implementados abordaron los contenidos establecidos en los programas tanto en la presencialidad como en el esquema remoto.

Tabla 1. Número de prácticas en modalidad presencial y bajo modalidad PEER, en los Laboratorios de Ciencias e Ingeniería de la LIB.

UEA	Bloque de formación	Seriación	Trimestre	Temas en el programa	Temas cubiertos		Prácticas realizadas	
					P*	R**	P*	R**
LCI	Básica	Ninguna	II	8	8	5	10	6
LCII	Básica	Autorización: dos de tres UEA-Laboratorio de Ciencias I, Química Orgánica, Bioquímica I. Deseable: Estar cursando Bioquímica.	IV	4	4	2	6	7
LCIII	Profesional	Autorización: dos de tres UEA y un laboratorio. Termodinámica, Técnicas Instrumentales Modernas, Fisicoquímica. Indispensable: Laboratorio de Ciencias I o Laboratorio de Ciencias II.	VII	7	7	6	7	10
LInI	Profesional	Diseño y análisis de experimentos. Deseable: tener conocimientos de flujo de fluidos y transferencia de calor y masa.	VIII	6	6	5	11	9
LInII	Profesional	Autorización: Bioreactores I, Biorreactores II y procesos de separación. Puede ser cursando dos.	XI	6	6	6	11	7
Total				31	31	24	45	39

*Esquema presencial (P), **esquema remoto PEER (R).

Se identificaron los diferentes conocimientos puestos en práctica de acuerdo con los temas del contenido sintético haciendo énfasis en los fundamentos y técnicas utilizadas en cada laboratorio. Además, se realizó una descodificación de textos (Saldaña, 2016) mediante la cual se revisaron los objetivos y metodologías de cada práctica para garantizar que el conocimiento descrito fue puesto en práctica. Finalmente se realizó un análisis para identificar los conocimientos puestos en práctica en cada laboratorio de acuerdo con el nivel de avance en el plan de estudios. Con base al análisis de los protocolos e informes se determinó la transversalidad de cada conocimiento a lo largo de los bloques de formación determinando la frecuencia de uso en cada práctica.

Resultados y discusión

Las prácticas llevadas a cabo en la LIB durante la pandemia por COVID-19 plantearon adaptaciones a protocolos experimentales con el fin de obtener resultados eficientes y eficaces desde casa (García-Pérez et al, 2022). La Tabla 1 presenta el número de temas cubiertos, así como el número total de prácticas por curso en las modalidades presencial y remota. Para los periodos estudiados y para ambas modalidades, en total, se compilaron 84 prácticas que fueron realizadas en los cinco laboratorios integradores.

Tabla 2. Prácticas realizadas en el LCI en las modalidades presencial y remota.

Tema del contenido sintético	Prácticas realizadas en la modalidad presencial (P) o remota (R)	
Introducción al trabajo experimental	P	Introducción al trabajo experimental de laboratorio.
	R	Introducción al trabajo experimental de laboratorio.
Manejo de datos experimentales	P	Manejo de datos (teórico).
	R	
Comportamiento ácido-base.	P	Comportamiento ácido-base.
	R	
Disoluciones	P	Preparación de disoluciones y diluciones.
	R	Preparación de disoluciones y diluciones – no cuantitativa.
Valoración de disoluciones	P	Titulación ácido-base.
	R	***No se cubrió.***
Cultivo de microorganismos	P	Preparación de medios para el cultivo de microorganismos.
	R	Teórico.
Microscopía óptica	P	Microscopía óptica para la observación de estructuras celulares.
	R	Teórico.
Curva de calibración	P	Elaboración de una curva patrón. Espectrofotómetro UV-vis.
	R	Uso y evaluación de un fotocolorímetro casero y absorbancia en disoluciones y diluciones. Construcción de una curva patrón a partir de un estándar disponible en casa.
Otras	P	Enlaces químicos: propiedades que derivan del enlace químico. Densidad y área.
	R	Demostrativa: Evaluación de la conductividad de materiales a través de un circuito eléctrico conectado a un foco de tungsteno (propiedades que derivan del enlace químico).

Para el esquema remoto se lograron hacer solo 39 prácticas comparado con 45 del esquema presencial. En general, lograron cubrirse 24 de 31 temas de los contenidos sintéticos (77.4 %). Y aunque no todos los temas fueron cubiertos con prácticas, se utilizaron herramientas como videos, laboratorios virtuales, aplicaciones móviles, así como sesiones demostrativas de experimentación en vivo y diseño de protocolos experimentales. También se utilizaron datos experimentales de generaciones previas para experimentos que por el uso de equipo especializado no pudieron cubrirse de manera práctica. En la implementación de las clases experimentales bajo el PEER también se garantizó cubrir los objetivos del

modelo educativo de la UAMC; aprender a aprender, aprender a pensar y aprender a ser, mediante estrategias formativas que implican la resolución de problemas e investigación para integrar y aplicar conocimientos, técnicas y métodos para la práctica profesional (García-Pérez et al, 2022).

En la presencialidad se cubrieron todos los contenidos del programa (Tabla 2), sin embargo, para el LCI, en modalidad PEER, tres de ocho temas del programa no pudieron ser cubiertos con sesiones experimentales. Se redujo el número de prácticas de diez a seis debido a las limitaciones en la disponibilidad de reactivos y equipo de laboratorio o por consideraciones de seguridad. En la modalidad remota no fue posible realizar las prácticas de reacción de neutralización para la valoración de disoluciones, preparación de medios nutritivos para el cultivo de microorganismos de ambientes diversos, ni la de microscopía (Tabla 2). Cabe mencionar, que este laboratorio fue el primero en adaptarse de lo presencial a lo remoto y fue impartido en la fase más aguda de la contingencia sanitaria, dentro del periodo en el cual todas las actividades no esenciales fueron detenidas, por lo que la disponibilidad de materiales fue muy limitada. Se cuidó también en todos los casos que los experimentos no generaran residuos tóxicos o biológicos que comprometieran la seguridad del alumnado y sus familias por lo que, por ejemplo, se prefirió no trabajar con microorganismos y su cultivo. En el esquema remoto el tema de disoluciones se desarrolló de manera teórica y práctica, aunque no cuantitativa por la limitación de materiales y equipos para pesado y medición de volúmenes. Adicionalmente, se realizó un experimento demostrativo para evaluar la conductividad de materiales construyendo un circuito eléctrico conectado a un foco de tungsteno para profundizar en temas de química, como el estudio de las propiedades que derivan del enlace químico, y de física con la construcción de un circuito eléctrico y el estudio de su funcionamiento.

En el LCII se retoman la mayoría de los conocimientos desarrollados en el LCI, excepto titulación, preparación de cultivos y observación por microscopía óptica, además de aprender y desarrollar nuevos conocimientos como estereoquímica, síntesis y purificación de compuestos, reacciones de sustitución y determinación de propiedades de biomoléculas.

Para el LCII se llevaron a cabo seis prácticas en el modelo presencial y siete de manera remota. En este último esquema, se cubrieron dos de cuatro temas del programa. No se cubrieron los temas de estereoquímica y de reacciones de sustitución por falta de disponibilidad de reactivos y equipos. La síntesis y purificación de compuestos fue estudiada parcialmente a través de la extracción de cafeína y su purificación por sublimación para la obtención de cristales. También se analizaron las propiedades de biomoléculas a través de la precipitación de caseína con ácidos débiles disponibles en casa y cuantificación de proteínas con el método de Biuret en un laboratorio virtual. Se logró aplicar técnicas como cromatografía en papel, gis y columna. Además, se retomó el tema de disoluciones y diluciones del LCI, se estudió la saturación de oxígeno en la sangre a través de oximetría y de manera teórica con resultados de generaciones previas, se analizó la hidrólisis de anhídrido acético por conductimetría con énfasis en la cinética química.

En el LCIII se busca la integración de los conocimientos adquiridos previamente en los dos laboratorios de ciencias; LCI y LCII. Además, se analizan experimentalmente temas como purificación de proteínas por columna, electroforesis en gel, calor latente y sensible, tensión superficial, sistemas coloidales, cinética enzimática y oxígeno disuelto como indicador de actividad enzimática. Es importante mencionar que los conocimientos de cinética enzimática estudiados en este laboratorio integrador forman parte del fundamento para la ingeniería de un biorreactor. Para este LCIII al igual que en el LCII se realizaron más prácticas en el modelo remoto que en el presencial. Fueron siete presenciales y diez en modalidad remota. En el esquema remoto, la práctica de purificación de proteínas fue sustituida por cromatografía en papel, gis y columna debido a la disponibilidad de materiales (Tabla 3).

El alumnado diseñó una cámara para electroforesis en gel utilizando una matriz hecha con gelatina para la separación de pigmentos.

Tabla 3. Contenido sintético del LCII y prácticas realizadas en las modalidades presencial y remota (PEER). (Obtenida de Programas de Estudio de las UEA, 2017 y protocolos e informes de laboratorio).

Tema del contenido sintético		Prácticas realizadas en la modalidad presencial (P) o remota (R)
Estereoquímica	P	Determinación de la concentración de sacarosa en refresco incoloro empleando polarimetría.
	R	***No se cubrió.***
Síntesis y purificación de compuestos	P	Obtención de salicilato de metilo por esterificación del ácido salicílico con n-hexano y diclorometano.
	R	Obtención de cafeína mediante el método de cristalización y su caracterización por HPLC (virtual demostrativo) y cromatografía en papel.
Reacciones de sustitución	P	Obtención de salicilato de metilo por esterificación del ácido salicílico con n-hexano y diclorometano.
	R	***No se cubrió.***
Determinación de propiedades de biomoléculas	P	Cuantificación de proteína de leche y suero de albúmina bovina (BSA).
	P	Extracción y precipitación de ADN de células epiteliales bucales y de Fragaria por annanasa.
	R	Precipitación de caseína de leche acidificando con vinagre o limón.
	R	Cuantificación de proteína por método de Biuret (Laboratorio virtual Labster).
Otras	P	Actividad invertasa de un extracto enzimático de *S. cerevisiae*.
	R	Cromatografía en papel, gis y columna.
	R	Disoluciones y diluciones de diclofenaco.
	R	Método de oximetría: saturación de oxígeno en sangre.
	R	Hidrólisis de anhídrido acético (conductimetría).

Se diseñó y evaluó un calorímetro para determinar el calor de fusión del hielo con un termómetro casero. Se analizaron sistemas coloidales usando desinfectante de frutas y verduras con partículas de plata y diferentes bebidas. El tema de cinética enzimática se desarrolló de manera teórica y usando un laboratorio virtual. También se solicitó al alumnado el diseño de un protocolo experimental para analizar actividad enzimática. La práctica de determinación de oxígeno disuelto se sustituyó por un método para estudiar la saturación de oxígeno en sangre usando un oxímetro comercial. Se obtuvieron cristales de cafeína y se analizó agua de jamaica con un fotocolorímetro. Finalmente, también se cuantificaron proteínas a partir de una curva estándar y el método de Biuret con un laboratorio virtual. Sin embargo, no se cubrió el tema de tensión superficial.

En los laboratorios de Ingeniería I y II se asegura la integración, profundización y transversalización de los conocimientos de los laboratorios de ciencias, además de poner en práctica temas de Transferencia de Calor y Masa, Flujo de Fluidos y Diseño y Análisis de Experimentos, Ingeniería de Biorreactores I y II y Procesos de Separación. En estos laboratorios de ingeniería el alumnado también trabaja en equipos para proponer y desarrollar proyectos diseñando protocolos experimentales que pueden cubrir uno o varios temas del programa de estudio.

Tabla 4. Contenido sintético del LCIII y prácticas realizadas en las modalidades presencial y remota (PEER) (Obtenida de Programas de Estudio de las UEA, 2017 y protocolos e informes de laboratorio).

Tema del contenido sintético		Prácticas realizadas en la modalidad presencial (P) o remota (R)
Purificación de proteínas por columna	P	Separación de hemoglobina y vitamina B12 por cromatografía de exclusión molecular.
	R	Cromatografía en papel, gis y columna.
Electroforesis	P	Electroforesis de proteínas en condiciones desnaturalizantes SDS-PAGE de leche y hemoglobinas.
	R	Electroforesis en gel para separación de pigmentos usando una matriz de gelatina.
Calor latente y sensible	P	Construcción y evaluación de un calorímetro y determinación del calor de fusión de hielo.
	R	Construcción y evaluación de un calorímetro y determinación del calor de fusión de hielo.
Tensión superficial	P	Tensión superficial y ángulo de contacto, gota pendiente.
	R	***No se cubrió.***
Sistemas coloidales	P	Coloides y efecto Tyndall (nanopartículas de plata).
	R	Coloides y efecto Tyndall con soluciones caseras (desinfectante de frutas – partículas de plata- y otras).
Cinética enzimática	P	Determinación de actividad invertasa de *S. cerevisiae*.
	R	Cinética enzimática (Laboratorio virtual Labster y teoría). Diseño de un protocolo experimental para determinar actividad enzimática.
Oxígeno disuelto como indicador de actividad enzimática	R	Determinación de oxígeno disuelto en agua.
	R	Método de oximetría: saturación de oxígeno en la sangre.
Otras	P	Cuantificación de proteínas (curva estándar, métodos de Bradford y Lowry).
	R	Obtención de cristales de cafeína. Técnicas cromatográficas (cromatografía en papel, gis y columna). Fotocolorimetría de agua de jamaica. Extracción e identificación de pigmentos mediante cromatografía en papel y gis de las hojas de *Spinacia oleracea* (espinaca). Cuantificación de proteínas (curva estándar, método de Biuret por Labster).

Durante el PEER, se realizaron nueve prácticas para LInI comparadas con once del esquema presencial.

Uno de los seis temas del programa; convección forzada no se pudo cubrir. Se reforzaron los conceptos de propiedades mecánicas de fluidos estudiando fluidos Newtonianos y no Newtonianos con salsa tipo cátsup y maizena con agua, entre otros (Tabla 5).

Tema del contenido sintético		Prácticas realizadas en la modalidad presencial (P) o remota (R)
Propiedades mecánicas de fluidos	P	Determinación de la viscosidad dinámica de fluidos newtonianos y no newtonianos.
	R	Estudio de la viscosidad de fluidos Newtonianos y no Newtonianos.
Movimiento de fluidos	P	Eficiencia de una bomba.
	R	Descarga de un tanque abierto.
Coeficientes de difusión térmica y másica	P	Difusión molecular de líquidos a través de un sólido poroso.
	R	Difusividad de colorante vegetal a dos diferentes concentraciones y temperaturas (Ley de Fick). Difusión de una solución salina en hidrogel con coordenadas esféricas.
Convección forzada	P	Determinación del coeficiente de transferencia de masa del naftaleno en aire en el proceso de sublimación.
	R	***No se cubrió.***
Coeficientes globales de transferencia de calor y masa	P	Determinación del coeficiente de transferencia de masa del naftaleno en aire en el proceso de sublimación. Conducción de calor en paredes compuestas. Construcción y prueba de un intercambiador de calor a contracorriente en un proceso de enfriamiento.
	R	Diseño de un calorímetro y determinación de la transferencia de energía.
Operaciones unitarias: destilación, humidificación y secado	P	Destilación en columna empacada. Secado en charolas.
	R	*Proyectos Fracción de humedad en el secado de manzana Granny Smith mediante horno de bandejas. Elaboración de un filtro de barrera y determinación de sus constantes de filtración. Destilación casera simple de licor de agave para reducir su concentración de etanol. Secado de plátano con un deshidratador solar casero de una charola.
Otras	P	Extracción y cuantificación de betacianina mediante el proceso de lixiviación. Determinación de perfiles de temperatura y obtención del coeficiente de conductividad térmica (K) de un cuerpo sólido.

Tabla 5. Contenido sintético del LInI y prácticas realizadas en las modalidades presencial y remota PEER (Obtenida de Programas de Estudio de las UEA, 2017 y protocolos e informes de laboratorio).

El tema de movimiento de fluidos se cubrió estudiando la descarga de un tanque abierto usando contenedores de 20L para medir el volumen de descarga a ciertos tiempos. Para el tema de coeficientes de difusión térmica y másica se midió la difusividad de un colorante vegetal a dos diferentes concentraciones y temperaturas usando la ley de Fick. También se estudió la difusión de una solución salina con colorante en coordenadas esféricas en esferas de hidrogel hechas con grenetina haciendo cortes transversales a diferentes tiempos. Para cubrir parcialmente el tema de coeficientes globales de transferencia de calor y masa, se construyó un calorímetro de coraza para la determinación de la transferencia de energía, se hizo el balance de energía dentro y fuera de casa. Las operaciones unitarias estudiadas en este LInI se cubrieron a través de proyectos en los que todo el grupo debía estudiar los mismos temas y estuvieron enfocados en la determinación de la fracción de humedad en el secado de manzana (Granny Smith), también se diseñó un filtro de barrera y se determinaron sus constantes de filtración. Se llevó a cabo una destilación casera simple de licor de agave para reducir su concentración de etanol. Y finalmente también se estudió el secado de plátano con un deshidratador solar de charola diseñado en casa.

Para el LInII llevado de manera remota, se hicieron siete prácticas comparado con once que se realizan en la modalidad presencial. Para el caso de este curso, todos los temas del programa pudieron ser cubiertos de manera práctica o teórica mediante el análisis de datos de generaciones previas o el diseño de protocolos de experimentación. Se estudió la cinética enzimática de una catalasa en tejidos vegetales (chayote, papa y zanahoria) y animales (hígado de pollo y res) (Tabla 6).

Los temas de operación de reactor por lotes y continuo se cubrieron mediante el diseño y construcción de filtros empacados con materiales domésticos para tratamiento de aguas grises para determinar tiempos de residencia en lotes y en continuo.

También se analizaron datos de sistemas experimentales (fotobiorreactor) de cursos previos. Operación de reactores en tanque agitado, flujo pistón y empacados se estudió determinando tiempos de residencia para reactores con y sin empaque y de tanque agitado con un marcador de color. En este caso se utilizó un espectrofotómetro casero como técnica de estímulo-respuesta para determinar el flujo en el reactor en continuo. Para cubrir el tema de técnicas de inmovilización de enzimas y microorganismos se solicitó al alumnado proponer un protocolo de inmovilización de enzimas. Se analizaron datos de un fotobiorreactor de cursos previos para estudiar el tema de operación y caracterización de reactores heterogéneos. Y finalmente, se obtuvieron cristales aciculares de ácido acetilsalicílico a partir de una disolución de aspirina y agua para cubrir el tema de separaciones.

Tabla 6. Contenido sintético del LInII y prácticas realizadas en las modalidades presencial y remota PEER (Obtenida de Programas de Estudio de las UEA, 2017 y protocolos e informes de laboratorio).

Tema del contenido sintético		Prácticas realizadas en la modalidad presencial (P) o remota (R)
Cinética enzimática y microbiana	P	Cinética de crecimiento microbiano. Proyectos en donde los alumnos proponen el estudio de un reactor ya sea en modo de operación por lotes o continuo. Temas como fermentaciones alcohólicas (efecto de agitación, temperatura, sustrato), fotobiorreactores.
	R	Cinética de la enzima catalasa de tejidos vegetales (chayote, papa y zanahoria) y animales (hígado de pollo y res) por descomposición de H_2O_2.
Operación de reactor por lotes y continuo	P	Proyecto trimestral de determinación del tiempo de residencia para reactores en continuo (fotobiorreactor). Operación de un biorreactor de tanque en lote y lote alimentado (fermentaciones). Proyectos en donde los alumnos proponen el estudio de un reactor ya sea en modo de operación por lotes o continuo. Temas como fermentaciones alcohólicas (efecto de agitación, temperatura, sustrato), fotobiorreactores.
	R	Análisis de datos de sistemas experimentales de cursos previos (análisis de un fotobiorreactor). Filtros empacados con materiales domésticos para tratamiento de aguas grises para determinar el tiempo de residencia de agua en lote y continuo.
Operación de reactores en tanque agitado, flujo pistón y empacados	P	Determinación de tiempo de residencia para los tres diferentes tipos de sistemas por conductividad.
	R	Determinación de tiempo de residencia para reactores empacados y flujo pistón con marcador de color. Evaluación del tiempo de retención de un reactor de tanque agitado a través del uso de un trazador de color.
Técnicas de inmovilización de enzimas y microorganismos	P	Inmovilización de *Saccharomyces cerevisiae* en esferas de alginato de sodio.
	R	Revisión de artículos y materiales para la inmovilización. Propuesta de protocolo de inmovilización de enzimas.
Operación y caracterización de reactores heterogéneos	P	Proyectos de implementación de un fotobiorreactor. Construcción de un humedal. Fermentación alcohólica.
	R	Análisis de datos de un fotobiorreactor de cursos previos.
Técnicas de separación de productos biológicos.	P	Destilación alcohólica (de fermentación en estado líquido, inmovilización de microorganismos y células en suspensión)
	R	Obtención de cristales aciculares de ácido acetilsalicílico a partir de una disolución de aspirina y agua.
Otras	R	Construcción de filtro empacado con materiales domésticos para el tratamiento de aguas grises.

Conocimientos prácticos desarrollados en las UEA de laboratorios integradores de la LIB

Las Tablas 7 y 8 presentan los conocimientos puestos en práctica en los laboratorios integradores de la LIB en las modalidades presencial y remota. En total se identificaron 33 conocimientos diferentes que en lo general se desarrollan en los laboratorios presenciales.

Tabla 7. Conocimientos puestos en práctica en los laboratorios integradores de la LIB en modalidad presencial.

No.	Laboratorio Modalidad Presencial / Conocimiento	LCI	LCII	LCIII	LInI	LInII
1	Manejo de datos experimentales	■	■	■		■
2	Comportamiento ácido-base	■	■	■		■
3	Preparación de disoluciones y diluciones	■	■	■	■	■
4	Uso de potenciómetro	■		■		■
5	Valoración de disoluciones (Titulación volumétrica)	■				■
6	Cultivo de microorganismos	■				■
7	Microscopía óptica	■				■
8	Curva de calibración	■	■	■		■
9	Estereoquímica		■			
10	Enlace químico y conductividad	■	■			■
11	Espectrofotometría	■	■	■		■
12	Síntesis de un compuesto y su purificación		■	■	■	■
13	Reacciones de sustitución		■			
14	Determinación de propiedades de biomoléculas		■	■	■	■
15	Polarimetría		■			
16	Cromatografía (TLC, columna, SEC)		■	■		
17	Electroforesis			■		
18	Calorimetría			■	■	
19	Tensión superficial			■		
20	Sistemas coloidales			■		
21	Cinética enzimática		■	■		■
22	Determinación de oxígeno disuelto como indicador			■		
23	Propiedades mecánicas de fluidos				■	
24	Movimiento de fluidos				■	
25	Coeficientes de difusión térmica y másica				■	
26	Convección forzada				■	
27	Coeficientes globales de transferencia de calor y masa				■	
28	Estudio de la eficiencia de una bomba				■	
29	Operaciones unitarias: destilación, humidificación y secado				■	■
30	Cinética microbiana					■
31	Operación de un biorreactor					■
32	Técnicas de inmovilización de microorganismos o enzimas					■
33	Técnicas de separación de un producto biológico			■		■

De las tablas 7 y 8, se puede observar que los protocolos implementados en la modalidad presencial cubren conocimientos comunes a todos los laboratorios tales como manejo de datos experimentales, así como uso de técnicas básicas como la preparación de disoluciones y diluciones.

En orden de transversalidad de conocimientos a lo largo de los laboratorios continúan los de comportamiento ácido-base, curva de calibración, métodos como la espectrofotometría. Esto se traduce en conocimientos que se refuerzan y utilizan a lo largo de la formación de la Ingeniería Biológica. El uso del potenciómetro, el concepto de enlace químico y conductividad eléctrica y la cinética enzimática se cubren en al menos tres de los cinco laboratorios mientras que la valoración de disoluciones, la cromatografía, la calorimetría, las operaciones unitarias en general y las técnicas de separación de productos biológicos se usan solo en dos de algunos de los cinco laboratorios. Este es el caso también para cultivo de microorganismos y la microscopía óptica que se tocan en dos laboratorios integradores, sin embargo, estos conocimientos también son desarrollados en la UEA teórico-práctica de microbiología y algunos de los proyectos propuestos por el alumnado en los laboratorios de ingeniería pueden requerir su uso.

Un total de once conocimientos (1-11) se desarrollan en el Laboratorio de Ciencias I. El LCII utiliza los conocimientos 1-3 del LCI y brinda 10 nuevos conocimientos (8-16 y 21), el LCIII utiliza los conocimientos 1-4 de LCI, los conocimientos 8, 11, 12, 14, 16 y 21 del LCII y desarrolla 18 a 20, 22 y 33. En el caso de LInI se retoman conocimientos 1 y 3 del LCI, 12 y 14 del LCII, 18 del LCIII y se desarrollan nuevos saberes (23 a 29). En el LInII se retoman los conocimientos 1 a 8 del LCI, 10 a 12, 14, 21 y 33 del LCII, 29 del LInI y se desarrollan del 30 al 32. Esto implica que al menos 18 de los 33 conocimientos totales (54%) se utilizan en ese último laboratorio integrador.

Los conocimientos que son menos transversales pero que brindan conceptos básicos de la formación en ciencias para la Ingeniería Biológica son: estereoquímica, reacciones de sustitución, polarimetría, tensión superficial y coloides. La electroforesis se cubre solo en el LCIII por lo que se sugiere tratar de reforzar este tema importante para la Ingeniería Biológica en algunos de los laboratorios posteriores o incluso introducir el tema desde los laboratorios previos. Este es el mismo caso para la determinación de oxígeno disuelto como indicador que se cubre sólo en un laboratorio, aunque algunos proyectos de LInII pueden utilizarlo para el estudio de los biorreactores en donde el tema cobra relevancia. Aquellos conocimientos referentes a las propiedades mecánicas de fluidos y transferencia de calor y masa (23-28) se cubren solo en el LInI y también forman la base para la operación de biorreactores estudiada en el LInII. El de cinética microbiana se cubre sólo en LInII sin embargo, también es complementario a la UEA teórico-práctica de microbiología. Por último, la inmovilización de enzimas o microorganismos se estudia solo en el último laboratorio, pero se puede cubrir de manera teórica en UEA como Estructura Molecular de Biomateriales y en Ingeniería de Biorreactores II.

En la presencialidad se retomaron y utilizaron más conocimientos que en lo remoto, sin embargo, se debe tomar en cuenta que, en los laboratorios de ingeniería, el alumnado propone los protocolos de algunas prácticas pudiendo utilizar otros conocimientos por lo que en cada generación previa o futura a las del periodo analizado en este trabajo puede existir una diferencia en lo reportado. A partir del análisis de este estudio, se observó que en modalidad PEER no se cubrieron nueve de los 33 conocimientos (27%) por limitación de equipos, reactivos o por consideraciones de seguridad (Figura 1).

Tabla 8. Conocimientos puestos en práctica en los laboratorios integradores de la LIB en modalidad remota.

No.	Laboratorio Modalidad Remota Conocimiento	LCI	LCII	LCIII	LInI	LInII
1	Manejo de datos experimentales	■	■	■	■	■
2	Comportamiento ácido-base	■				
3	Preparación de diluciones y disoluciones	■	■	■	■	■
4	Uso de potenciómetro					
5	Valoración de disoluciones (Titulación)					
6	Cultivo de microorganismos					
7	Microscopía óptica					
8	Curva de calibración	■	■	■	■	■
9	Estereoquímica					
10	Enlace químico y conductividad		■			
11	Fotocolorimetría/espectrofotometría	■	■	■		■
12	Síntesis de un compuesto/purificación		■	■		■
13	Reacciones de sustitución		■			
14	Determinación de propiedades de biomoléculas		■			
15	Polarimetría					
16	Cromatografía (TLC, columna, SEC)		■	■		
17	Electroforesis			■		
18	Calorimetría			■	■	
19	Tensión superficial					
20	Sistemas coloidales			■		
21	Cinética enzimática			■		■
22	Determinación de oxígeno disuelto como indicador			■		
23	Propiedades mecánicas de fluidos				■	
24	Movimiento de fluidos				■	
25	Coeficientes de difusión térmica y másica				■	
26	Convección forzada					
27	Coeficientes globales de transferencia de calor y masa				■	
28	Determinación de la eficiencia de una bomba				■	
29	Operaciones unitarias: destilación, humidificación y secado				■	■
30	Cinética microbiana					■
31	Operación de un biorreactor					■
32	Técnicas de inmovilización de enzimas					
33	Técnicas de separación de un producto biológico		■	■		■

Se implementaron y adaptaron otras prácticas donde el uso de herramientas digitales fue una clave importante para poder cubrir los temas de los programas, como es el caso de la construcción de un espectrofotómetro casero que hace uso de una aplicación móvil, o la práctica de electroforesis utilizando gelatina como matriz polimérica, en donde el estudio de las sustancias y sus propiedades fue fundamental para poder saber qué material utilizar como matriz polimérica. Lo mismo que para la construcción de una cámara de electroforesis y un calorímetro, donde se utilizaron ampliamente los conocimientos de física, sobre todo para poder establecer el voltaje adecuado en la cámara y lograr la separación de los pigmentos y para estudiar la transferencia de calor. Para el caso de los LCII y LCIII incluso se realizaron más prácticas, comparado con la presencialidad, para poder brindar otras habilidades que podían desarrollarse desde casa. En palabras del alumnado se menciona: *"estas prácticas fueron más complejas que en la presencialidad ya que incluían conceptos -aunque básicos- del VI, VIII y IX trimestres de UEA como Técnicas Instrumentales Modernas, Operaciones Unitarias y Procesos de Separación."*

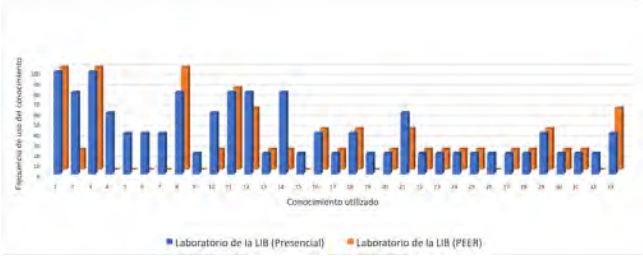


Figura 1. Representación esquemática de los conocimientos utilizados en modalidad presencial y remota en los laboratorios integradores de la LIB.

Los conocimientos que no pudieron desarrollarse por limitación de equipo, reactivos o por seguridad fueron uso de potenciómetro, valoración de disoluciones (titulación), cultivo de microorganismos, microscopía óptica, estereoquímica, polarimetría, tensión superficial, convección forzada y técnicas de inmovilización de enzimas, por lo que podemos sugerir que se diseñen cursos presenciales remediales o prácticas integradoras para que el alumnado pueda obtener y reforzar estos conocimientos y habilidades.

Para la modalidad remota, la transversalidad de temas para los cinco laboratorios continuó siendo mayoritariamente para manejo de datos, disoluciones y diluciones y curva de calibración. En orden de transversalidad después de estos, se encontraron la fotocolorimetría, la síntesis y purificación de compuestos y técnicas de separación. Este último se utilizó en un laboratorio más comparado con la presencialidad. Sin embargo, cabe mencionar que en el caso del modelo remoto las separaciones se enfocaron para sustancias generales y no para productos biológicos en específico por lo que se requerirían también prácticas para reforzar este conocimiento. Los saberes procedimentales de cromatografía, calorimetría y operaciones unitarias se cubrieron, al igual que en la presencialidad, en dos de los laboratorios. Mientras que el de cinética enzimática se cubrió solo en dos laboratorios a diferencia de la presencialidad en donde se usó en tres. Comportamiento ácido-base se usó solo en un laboratorio mientras que en la presencialidad se desarrolla en cuatro. Enlace químico y conductividad se puso en práctica en un laboratorio en el esquema remoto y en tres en la presencialidad. Reacciones de sustitución, electroforesis, sistemas coloidales, determinación de oxígeno, las propiedades mecánicas de fluidos (23 a 25 y 27-28), cinética microbiana y operaciones unitarias al igual que en la presencialidad se cubrieron solo en uno de los cinco laboratorios.

Conclusiones

Se encontró que en ambas modalidades se profundiza en los conocimientos conforme se avanza en el plan de estudios y se van adquiriendo nuevos conocimientos que complementan los ya alcanzados en UEA previas. También se observó que el conocimiento que se desarrolla en los diferentes laboratorios integradores es transversal entre estos, permitiendo al alumnado ir avanzando en cada uno de los temas, relacionando lo nuevo con lo ya visto. Por lo anterior, es importante que el alumnado tome conciencia acerca de la importancia y relación que guardan los diferentes contenidos de las UEA del plan de estudios de la licenciatura y que los docentes sean sensibles a la importancia de cubrir todos los contenidos de los programas de estudio y mantener el uso de las herramientas y TICs que se utilizaron en la pandemia para el alcance de los objetivos de estudio.

Del análisis realizado, se concluye que durante el PEER, en la modalidad remota, se lograron cubrir la mayoría de los temas y conocimientos que el alumnado adquiere en las experiencias prácticas en el modelo presencial. Sin embargo, es importante destacar que aquellos temas y conocimientos que no se cubrieron de manera idónea en la modalidad remota deben ser retomados en cursos remediales o en experimentos extra dentro de las clases presenciales. La revisión de todos los contenidos en la forma en que están diseñados brinda al alumnado habilidades indispensables para su campo laboral y académico y la falta de estos puede repercutir en su desempeño tanto en la parte académica como en la profesional.

Agradecimientos

Agradecimiento a los profesores del Departamento de Procesos y Tecnología Mtro. Miguel Sergio Hernández Jiménez, Dr. Juan Carlos Ruiz Bucio y al alumnado de la licenciatura en Ingeniería Biológica por proporcionar la información de los protocolos e informes de sus clases.

Referencias

García Franco, A., García Nájera, A., Aparicio Platas, F., Tristán López, F., Olsen, M., Moreno Olivos, T., Rodríguez Lucatero, C., Solano, E., Espinosa Meneses, M., Ramey, J., Hernández Zamora, G., Fabre Chávez, V., Fresán Orozco, M. (2015). El Modelo Educativo de la UAM Cuajimalpa, 10 años de vida. 1ª Ed. UAM-Cuajimalpa, pp. 15-19.

García Pérez, T., Vigueras Ramírez, G., Hernández Guerrero, M. (s.f.). Implementación de UEA Experimentales de la Licenciatura en Ingeniería Biológica ante la Contingencia por SARS-CoV-2. En Prácticas Educativas durante la Pandemia por Covid-19: Innovación Docente en la Universidad Autónoma. 1ª Ed. UAM-Cuajimalpa, en prensa.

Informe Ejecutivo PEER. (2020). Seguimiento y Evaluación del Proyecto Emergente de Enseñanza Remota (peer) en el trimestre 20-I. Comisión de Diagnóstico y Estrategia para la Docencia en la Contingencia (COCED). 1ª Ed. UAM-Cuajimalpa, pp. 10-17.

Jara Holliday, O. (2018). La sistematización de experiencias: práctica y teoría para otros mundos posibles. 1ª Ed. Centro Internacional de Educación y Desarrollo Humano-CINDE, pp. 133-164.

Plan de Estudios de la LIB. (2017). pp. 1-10. México. Recuperado el 12 de junio del 2022, de http://dcni.cua.uam.mx/docs/Ingenieria_Biologica/LIB_nuevos_programas_julio%202017/Plan_de_estudios_LIB_sellado.pdf

UNESCO. (2021). COVID-19: reopening and reimagining universities, survey on higher education through UNESCO National Commissions. Recuperado el 12 de junio del 2022, de https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000378174.locale=en

Ortiz Granja, Dorys (2015). El constructivismo como teoría y método de enseñanza. Sophia: colección de Filosofía de la Educación, 19 (2), pp. 93-110. Ecuador. Recuperado el 12 de junio del 2022, de https://www.redalyc.org/pdf/4418/441846096005.pdf

Saldaña, J. (2016). The Coding Manual for Qualitative Researchers. 2ª Ed. Sage, pp. 9-14

Análisis comparativo de acciones de nivelación académica de conocimientos previos de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN, en México

Aguirre Jones Martha Patricia*

Instituto Politecnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Formacion Basica. Unidad Profesional Adolfo Lopez Mateos (UPALM), Edificio 6 1er. Piso, Col. Zacatenco. Deleg. Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico. C.P. 07738. Mexico.

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
29/junio/2022

Aceptado:
27/diciembre/2022

Palabras clave:
Estrategias,
conceptos matematicos,
ingenierías

Keywords:
Strategies,
mathematical concepts,
engineering

RESUMEN

Debido a los deficientes resultados obtenidos en los exámenes de diagnóstico aplicados en línea desde el 2013 a los alumnos de nuevo ingreso a las carreras que se imparten en ESIQIE, se realizaron tres acciones diferentes con el objetivo de regularizar los antecedentes matemáticos de estos jóvenes, ya que son necesarios para iniciar su formación profesional. Se presenta el análisis comparativo de los resultados obtenidos con las estrategias de nivelación académica aplicadas en estudiantes de los grupos oficiales de tres carreras diferentes, de forma simultánea con el curso formal de Precálculo; bajo la premisa de que la revisión teórica y la ejercitación de conceptos matemáticos previos es la estrategia que más favorece la nivelación cognoscitiva y mejora los niveles del índice de aprobación del curso formal. El estudio longitudinal se realizó desde el 2016 al 2019 con todos los grupos de la autora, con resultados alentadores en cada semestre.

ABSTRACT

Due to the deficient results obtained in the diagnostic exams online applied since 2013 to new admitted students to the careers taught at ESIQIE, three different actions were carried out with the aim of regularizing the mathematical background of these young people, since that are necessary to start their professional training. The comparative analysis of the results obtained with the academic leveling strategies applied in students of the official groups of three different careers is presented, simultaneously with the formal course of Precalculus; under the premise that the theoretical review and the exercise of previous mathematical concepts is the strategy that most favors cognitive leveling and improves levels of the approval rate of the formal course. The longitudinal study was carried out from 2016 to 2019 with all the author's groups, with encouraging results in each semester.

Introducción

El fenómeno educativo de la masificación en la educación superior ha sido abordado desde hace varios años como (Rodríguez, 1978), (Esteban Gallo, 2005) e (Iturreta, 2014) y por varios investigadores más, quienes han estudiado este fenómeno desde diversas perspectivas y en el aspecto de evaluación, un análisis en Latinoamérica es presentado por (Sobrinho, 2005) de manera general. Este fenómeno ha presentado diversos retos a los profesores del nivel de educación superior y México no es la excepción; pues muchas de las actividades propias del proceso educativo han visto afectada su ejecución y calidad, como la atención personalizada, la revisión de tareas; y sobretodo la evaluación. Al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial, las actividades propias de la educación se multiplican y la atención del docente se enfoca más en la *calificación* de tareas, pero no necesariamente en *evaluar* el aprendizaje demostrado por el estudiante. De hecho, el inicio de todo curso formal en una Institución de Educación Superior (IES) en México, comienza con las actividades de evaluación diagnóstica de los antecedentes necesarios y esto se convierte en una fuerte carga para el docente; en especial en los primeros semestres, 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 a la educación superior como el Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México y en especial a las carreras de ingeniería; presenta una alta heterogeneidad. Es importante señalar que, en la convocatoria para el examen de admisión a esta institución, no se presentan limitaciones para los aspirantes en cuanto al tipo de bachillerato deseable para estudiar alguna carrera y esto demuestra la apertura y equidad en las oportunidades de estudio que esta casa de estudios ofrece a los egresados del nivel medio superior. Sin embargo, esta apertura puede ser un riesgo para el aspirante; ya que, si los egresados del nivel medio superior rechazan la opción de elegir alguna de las áreas de especialidad de bachillerato acorde a la carrera profesional que desea cursar; está en riesgo de carecer de conocimientos y habilidades básicas necesarias para iniciar su formación profesional de forma apropiada, como se menciona en (Aguirre, 2021). Es un hecho que no todos los egresados del nivel de educación media superior, presentan el nivel académico necesario y deseable para ingresar a alguna IES del país, y para ser alumno del IPN, el requerimiento es aún más alto.

Se ha observado en los últimos 7 años, 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 y en especial en conceptos previos de Matemáticas; por lo que la actividad de examen de diagnóstico cobra especial relevancia. Es necesario que el docente tenga una idea lo más cercana posible del nivel de antecedentes matemáticos que presentan sus estudiantes recién aceptados a los cursos formales y por ello, el diseño de estos exámenes es de importancia para realizar el sondeo inicial de dichos conceptos. Como señala (Oscar, 2005), el objetivo de este análisis diagnóstico es adecuar las acciones y/o estrategias del proceso de enseñanza – aprendizaje para hacer más eficaz el hecho educativo, teniendo en cuenta las condiciones iniciales del alumno y por ello, la interpretación de las puntuaciones obtenidas por los estudiantes en este tipo de exámenes, debe ir más allá del dato obtenido, para indagar la forma en qué llegó a él e identificar sus debilidades.

De hecho, los resultados obtenidos en estos exámenes de diagnóstico en alumnos de nuevo ingreso a las carreras que se imparten en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) desde el 2014 y que han sido documentados para estudios muestrales en (Aguirre, 2017) y en (Aguirre, 2015) para estudios poblacionales; arrojaron datos muy desfavorables. Un concentrado de estas puntuaciones promedio se presenta en la Tabla 1

Tabla 1. Concentrado de puntuaciones promedio del examen de diagnóstico de conocimientos previos de Matemáticas, en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE.

SEMESTRE/AÑO	TIPO DE ESTUDIO/ NÚMERO DE ALUMNOS	PUNTUACIÓN PROMEDIO
Agosto – Diciembre 2018	Grupos oficiales/160	36.71/66
Enero – Junio 2018	Grupos oficiales/ 57	27.90/66
Agosto – Diciembre 2017	Poblacional/ 939	29.12/66
Enero – Junio 2017	Poblacional/ 275	23.12/66
Agosto – Diciembre 2016	Grupos oficiales/ 71	24.51/66
Agosto – Diciembre 2015	Poblacional/ 754	25.2/66
Agosto – Diciembre 2014	Poblacional/ 893	24.32/66
Enero – Junio 2014	Muestral/ 316	22.85/66
Agosto – Diciembre 2013	Muestral/ 176	23.92/66
Enero – Junio 2013	Muestral/ 87	29.72/66

Fuente: Datos obtenidos de las bases de datos del proyecto ESIQIE – Virtual, propiedad de la autora.

Como se puede apreciar, en todas las aplicaciones realizadas desde el 2013 y hasta el 2017, el promedio de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes fue menor a 33 puntos para conocimientos previos de Matemáticas, lo que refleja siempre una calificación reprobatoria en todos los semestres. Ante estos datos, era de esperarse que se planearan acciones para la nivelación académica de estos estudiantes; sin embargo, estas decisiones no llegaron por parte de los funcionarios

de las administraciones en turno y sólo se entregaron los datos recabados al colegio de profesores de la Academia de Matemáticas Básicas (AMB) del Departamento de Formación Básica (DFB) para que ellos tomaran las decisiones que consideraran pertinentes para esta realidad.

Por lo anterior, saltan varias interrogantes: ¿será necesario generar acciones nivelación y recuperación académica para que los jóvenes recién aceptados consoliden sus conocimientos previos *antes* del curso formal?, o bien, ¿cuáles serán las estrategias más adecuadas para que el alumno realice su nivelación académica *al mismo tiempo* que lleva su curso formal?, otra pregunta sería, ¿es apropiado dejar *toda la responsabilidad al estudiante* de nivelar sus conocimientos previos de la materia?, o, ¿será necesario *la supervisión del docente* en la nivelación de conocimientos previos al mismo tiempo del curso formal?. Dada la dinámica tradicional que prevalece en la ESIQIE; muchos de los docentes del DFB y de la AMB, consideran estas actividades innecesarias y se deja al alumno toda la responsabilidad de conocer, manejar y repasar los temas previos a los contenidos oficiales o bien; se confía en el hecho de que el examen de admisión selecciona a los mejores candidatos posibles para estudiar en el IPN; y se ha podido constatar a lo largo de 7 años, que esta premisa dista mucho de ser totalmente real.

Los alumnos de nuevo ingreso a esta escuela, cursan la unidad de aprendizaje de Precálculo en el primer semestre, cuyos contenidos temáticos en realidad son un grupo de conceptos básicos ya estudiados en los niveles educativos previos y que son necesarios para iniciar el estudio de las Matemáticas de una ingeniería; por lo que, desde su creación en el 2010, se esperaba que dicha materia presentara una oportunidad de consolidación matemática para los estudiantes, con un tránsito ligero y fluido. Sin embargo, el alto índice de reprobación que esta materia ha presentado en los últimos 10 años, es un indicador preocupante, pues se ha comprobado que el nivel real de antecedentes matemáticos dista mucho de ser el mínimo deseable. Sin embargo, estas deficiencias se pueden convertir en un área de oportunidad para investigar sobre las razones de estas desviaciones.

Por lo anteriormente expuesto y considerando las recomendaciones de (Celorio, s/f) en el sentido de sacar conclusiones y recomendaciones que permitan la reorientación y la eventual mejora de la actividad educativa, dentro de la planeación didáctica del curso formal de la materia de Precálculo cobra especial relevancia la incorporación de acciones y/o estrategias para nivelar los conocimientos previos de estos alumnos y que su diseño tenga una inserción puntual, acorde con los temas de la unidad de aprendizaje; ya que existen conceptos teóricos que tendrán aplicación directa a lo largo del curso y que no necesariamente podrán ser considerados dentro de las acciones de recuperación, como el caso de las operaciones con números reales, criterios de divisibilidad y operaciones con radicales, por mencionar tres de los ejemplos más representativos. Además, de acuerdo a (Celorio, s/f) la incorporación de estas acciones tiene la finalidad de cumplir con uno de los objetivos operativos de la evaluación como es el de afianzar los logros de los alumnos y consolidar los resultados positivos de todos los actores del acto educativo.

De mismo modo, (Urzúa, 2016) y (Aguirre, 2016) señalan que es importante considerar acciones y/o estrategias y/o cursos de nivelación académica como un grupo de acciones que incluyen conocimientos y habilidades básicas de ciencias básicas, con la finalidad de entrenar y consolidar el bagaje cognoscitivo del alumno antes de ingresar a una universidad o un curso de educación superior para la apropiada inserción escolar, mejorar el aprendizaje del estudiante, dotarlo de habilidades para el estudio – que no se enseñan en cursos formales – y para evitar la deserción escolar y considerando esto, se tomó la decisión de aplicar un grupo de estrategias para subsanar las deficiencias detectadas en los exámenes de diagnóstico ya mencionados, evaluar su impacto directo en el índice de aprobación de la materia y conducir al estudiante a la toma de conciencia de su debilidades conceptuales matemáticas. Especial mención merece el hecho de que, acorde con cifras oficiales del DGE de la ESIQIE, el 95 % de los alumnos que son dados de baja de esta escuela, se debe a no haber acreditado la unidad de aprendizaje de Precálculo en un período de 4 a 6 semestres después de haberla cursado por primera vez; lo que muestra el grado de dificultad que representa para los alumnos manejar esta materia.

Ahora bien, ante la abrumadora evidencia del deficiente nivel de conocimientos previos que han demostrado los alumnos de nuevo ingreso en la ESIQIE durante varios años, se tomó la decisión de aplicar una serie de acciones y/o estrategias de nivelación con los alumnos oficialmente inscritos de la materia de Precálculo, en los grupos de la autora; con la intención de nivelar sus deficiencias conceptuales en Matemáticas, promover su recuperación académica individual y mostrar al alumno, la necesidad de relacionar los fundamentos teóricos de la materia formal con los procedimientos matemáticos que se realizan en el estudio de esta disciplina. Similar a las acciones realizadas en otras universidades como lo señala (Morales, 2009) es importante partir de una

evaluación diagnóstica, diseñar acciones acordes al nivel de conocimientos que se desea lograr para lograr la asimilación del nuevo conocimiento que se presenta y facilitar el análisis matemático que se busca en los temas oficiales de la materia. También se consideró realizar un curso de regularización antes de iniciar el curso formal como se señala en (García, 2017); sin embargo, tanto el elevado número de alumnos por atender y las limitaciones de espacio físico para su realización, fueron las razones por la que se declinó esta propuesta y se decidió la realización de tres estrategias de nivelación académica sobre los temas que presentaron debilidad en los exámenes de diagnóstico. Se trabajó bajo el supuesto de que la realización de estas estrategias a lo largo de los ciclos escolares oficiales, elevaría el índice de aprobación del curso formal.

Metodología

Se desarrolló un estudio del tipo: piloto, ya que no se ha realizado antes dentro de la AMB en el DFB de la ESIQIE, transversal para la aplicación de los exámenes de diagnóstico en la primera semana de cada semestre; longitudinal porque las estrategias se llevaron a cabo a lo largo de las 14 o 15 semanas de cada semestre; de campo, ya que se trabajaron con las evidencias elaboradas por los estudiantes y las calificaciones finales del curso oficial de cada uno de los alumnos participantes; muestral, porque solo se trabajó con los grupos oficiales de la autora y descriptivo, porque se enlistan los resultados comparativos de las tres estrategias aplicadas. Las variables que se trabajaron fueron: a) estrategias de nivelación académica, que es de tipo cualitativo y b) índice de aprobación del curso formal, que es de tipo cuantitativo y con el objetivo central de identificar la estrategia con mejores resultados en el índice de aprobación del curso formal. El estudio se realizó desde el 2016 al 2019 en ambos semestres y a continuación se desglosan las opciones que se diseñaron en cada periodo escolar:

Estrategia 1.- En los ciclos escolares Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2016, se aplicaron los exámenes de diagnóstico en línea a los grupos oficiales de la autora en la primera semana de clases. Al término del examen, los sustentantes recibieron sus puntuaciones y realizaron la revisión de aciertos y errores; en la siguiente semana de clases, se entregó el listado de los temas que se evaluaron en cada uno de los 66 reactivos para el que alumno tuviera conocimiento de ello. La estrategia consistió en: solicitar a los alumnos que realizaran *resúmenes teóricos* en sus cuadernos de notas, de cada uno de los conceptos previos en los que presentaron puntuaciones reprobatorias, ya que eran necesarios para los temas oficiales del programa de la materia. Es importante señalar que todos los grupos participantes en este estudio, estuvieron conformados por alumnos de nuevo ingreso asignados a la autora por parte de la AMB y el DFB, sin importar la carrera que estudian los alumnos.

Estrategia 2.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2017, se aplicaron nuevamente los exámenes de diagnóstico en línea a los grupos oficiales de la autora en la primera semana de clases. Al término del examen, los sustentantes recibieron sus puntuaciones y realizaron la revisión de aciertos y errores; en la siguiente semana de clases, se entregó el listado de los temas que se evaluaron en cada uno de los 66 reactivos para el que alumno tuviera conocimiento de ello. La nueva estrategia consistió en: solicitar a los alumnos que realizaran una *bitácora de repaso* con al menos 5 ejemplos de ejercicios de los conceptos previos que habían obtenido puntuaciones reprobatorias y que son necesarios para los temas oficiales del programa de la materia. Se solicitó a los alumnos que la bitácora de repaso se realizara en un cuaderno diferente al cuaderno de la materia o en hojas extra, para no mezclar con las notas de clase del curso formal. Se dio libertad al estudiante de consultar cualquier fuente documental para obtener los ejercicios que tenía que realizar, pero cuidando la citación apropiada conforme a las normas de APA. Se recomendó a los estudiantes, llevar esta bitácora todas las clases oficiales para que la pudieran consultar en el momento que fuera necesario y despejar dudas de antecedentes matemáticos. Es importante señalar que todos los grupos participantes en este estudio, estuvieron conformados por alumnos de nuevo ingreso asignados a la autora por parte de la AMB y el DFB, sin importar la carrera que estudian los alumnos.

Estrategia 3.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2018 y Enero – Junio del 2019, se realizó la aplicación de los exámenes de diagnóstico en línea a los grupos oficiales de la autora en la primera semana de clases. Otra vez, al término del examen los sustentantes recibieron sus puntuaciones y realizaron la revisión de aciertos y errores; en la siguiente semana de clases, se entregó el listado de los temas que se evaluaron en cada uno de los 66 reactivos para el que alumno tuviera conocimiento de ello. La tercera estrategia consistió en: solicitar a los estudiantes realizar un *resumen teórico y bitácora de repaso* con 5 ejemplos de cada uno de los antecedentes matemáticos que se requerían para cada uno de los temas oficiales de la materia. En esta ocasión, tanto el resumen como los ejemplos resueltos se debían elaborar en el mismo cuaderno de notas que se usaba en el curso formal; se dosificaron los temas de conocimientos previos, de acuerdo al tema oficial que se

presentaría en el parcial y se indicó la obligatoriedad de presentar los resúmenes y las bitácoras de repaso, como requisito para acceder a las clases oficiales. También se hizo énfasis en el nivel de profundidad de los resúmenes teóricos, así como del nivel de complejidad los ejemplos de los temas repasados. Es importante señalar que todos los grupos participantes en este estudio, estuvieron conformados por alumnos de nuevo ingreso asignados a la autora por parte de la AMB y el DFB, sin importar la carrera que estudian los alumnos.

Resultados y discusión

Los resultados que se obtuvieron en las tres estrategias de recuperación académica, se presentan a continuación:

Estrategia 1.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2016, después de que el alumno recibió sus resultados de las puntuaciones del examen de diagnóstico en línea de Matemáticas, se llevó a cabo una sesión de análisis de resultados con cada uno de los grupos participantes para identificar los temas que presentaron debilidades en las puntuaciones, para que el alumno tomara conciencia de estos conceptos y el nivel educativo en el que debió haberlos estudiado y aprendido. Muchos de los alumnos señalaron que varios de esos temas no los habían estudiado en el nivel de educación media superior o que fueron abordados con un nivel muy básico e incluso desconocían el nombre teórico correcto del o los temas que habían reprobado. La realización de los *resúmenes teóricos* en sus cuadernos de notas a lo largo de los semestres por parte de los alumnos tuvo una entrega del 40 % y en muchos de los casos, no se presentó la información completa para repasar el tema con la profundidad necesaria para el curso formal. El contenido de los temas teóricos era insuficiente o presentaba definiciones básicas y los ejemplos fueron insuficientes; con lo que se demuestra que el joven de recién ingreso, no demuestra buenos hábitos de estudio o simplemente, no sabe estudiar Matemáticas. El índice de aprobación fue del 40 %. En la tabla 2 se presentan los resultados de cada semestre y cada grupo:

Tabla 2. Concentrado de índice de aprobación para el año 2016.

Semestre	Grupo	Porcentaje de aprobación curso formal [1]
Febrero - Junio 2016	1MM11	76.9
	1MM12	53.5
	1IM7	38.5
Agosto – Diciembre 2016	1MM11	96.4
	1IM12	90.6
	1IV8	52.1

Fuente: Elaboración de la autora. (1) obtenido de las actas oficiales de la ESIQIE.

Estrategia 2.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2017, al igual que en los semestres anteriores, después de que el alumno recibió sus resultados de las puntuaciones del examen de diagnóstico en línea de Matemáticas, se llevó a cabo una sesión de análisis de resultados con cada uno de los grupos participantes para identificar los temas que presentaron debilidades para que el alumno tomara conciencia de estos conceptos. Como ya se mencionó, se solicitó a los alumnos que realizaran *una bitácora de repaso* en un cuaderno extra, la autora hizo hincapié en la información específica que el alumno requería repasar para mejorar sus conocimientos previos y en la elaboración de los 5 ejemplos para afianzar y recordar las habilidades matemáticas en los procedimientos correspondientes, pues se requerían para cada tema oficial del programa de la materia. Al igual que en la estrategia 1, muchos de los alumnos señalaron que varios de los temas en los que habían fallado, no los habían estudiado en el nivel de educación media superior o que fueron abordados con un nivel muy básico e incluso desconocían el nombre teórico correcto del o los temas que habían reprobado. El uso de la bitácora como un auxiliar en las clases formales tuvo un éxito parcial ya que sólo el 60 % de los alumnos cumplieron con las entregas y los temas oficiales no se lograron abordar en el nivel de profundidad que se requería en el programa oficial de la materia. El índice de aprobación se elevó al 50 %. En la tabla 3 se presentan los resultados de cada semestre y cada grupo:

Tabla 3. Concentrado de índice de aprobación para el año 2017

Semestre	Grupo	Porcentaje de aprobación curso formal [1]
Febrero - Junio 2017	1IM7	41.7
	1MM12	58.6
	1MM11	66.7
Agosto – Diciembre 2017	1IM5	80.7
	1IV2	68.0
	1MM11	80.0

Fuente: Elaboración de la autora. (1) obtenido de las actas oficiales de la ESIQIE.

Estrategia 3.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2018 y Enero – Junio 2019, se retomaron

las aplicaciones de los exámenes diagnósticos en línea y después de que el alumno recibió sus resultados de las puntuaciones, se llevó a cabo una sesión de análisis de resultados con cada uno de los grupos participantes para identificar los temas que presentaron debilidades, para que el alumno tomara conciencia de estos conceptos.

En esta tercera opción, se solicitó a los alumnos que realizaran *resúmenes teóricos y bitácora de repaso* con ejemplos suficientes, en sus cuadernos de notas a lo largo del semestre y se hizo hincapié en la importancia de la elaboración de varios ejemplos para refrescar y nivelar sus conocimientos previos sobre estos temas. Similar a las estrategias previas, varios de los alumnos señalaron que muchos de los temas en los que habían errado, no los habían estudiado en el nivel de educación media superior o que fueron abordados con un nivel muy básico e incluso desconocían el nombre teórico correcto del o los temas que habían reprobado. A diferencia de las dos estrategias anteriores, el 90 % de los alumnos cumplieron con la realización de los resúmenes teóricos y las bitácoras de repaso con las especificaciones indicadas y ellos mismos, apreciaron la importancia de repasar los conceptos teóricos para mejorar la comprensión de los contenidos oficiales de la materia. El abordaje de los temas oficiales mejoró ampliamente, se logró mejorar el nivel de profundidad en los conocimientos de los temas del curso y se lograron realizar ejercicios del nivel de complejidad que indica el programa oficial de la materia. Esto favoreció el índice de aprobación y se elevó alrededor del 70 % en este semestre y además, los alumnos de los grupos participantes indicaron que la elaboración conjunta de ejercicios aplicados de los temas teóricos, les permitió una mejor comprensión de los temas de la materia. Sin embargo, también señalaron que esta labor les tomó mucho tiempo de trabajo individual y autónomo antes de las clases y que aumentó su carga de estudio con los ejercicios propios del tema oficial. En la tabla 4 se presentan los resultados de cada semestre y cada grupo:

Tabla 4. Concentrado de índice de aprobación para el año 2018.

Semestre	Grupo	Porcentaje de aprobación curso formal[1]
Febrero - Junio 2018	1MM12	92.0
	1MV11	93.3
	1IV3	88.0
Agosto – Diciembre 2018	1MM11	82
	1MV11	54.5
	1IM13	77.8

Fuente: Elaboración de la autora. (1) obtenido de las actas oficiales de la ESIQIE.

Es importante señalar que las tres estrategias propuestas, fueron aplicadas a todos los grupos de la autora, sin importar la carrera ni el turno a la que pertenecen los grupos atendidos, lo que demuestra que los resultados obtenidos dependen en gran medida del trabajo constante y permanente del grupo y del alumno, de su interés por mejorar y la toma de conciencia que sus niveles de conceptos matemáticos previos, no eran los apropiados para iniciar su formación profesional en una carrera de ingeniería.

Conclusiones

Los resultados presentados en estas estrategias académicas tienen aspectos alentadores. En el año 2016, se consideró pertinente que el alumno asumiera la responsabilidad de nivelar por iniciativa propia sus conocimientos previos de Matemáticas, considerando que es un joven comprometido con su aprendizaje y capaz de usar el aprendizaje autónomo como herramienta para sus logros académicos. Lamentablemente, los resultados presentados por estos jóvenes, no permitieron un avance apreciable en el objetivo de su nivelación académica en la materia; demostraron serias debilidades en la elaboración de resúmenes que les permitieran adquirir o recordar conceptos previos que se supone ya estudiaron en los niveles educativos anteriores y el abordaje de los temas oficiales del curso formal fue de nivel básico. También es importante hacer notar que existe mucha disparidad en el % de aprobación entre todos los grupos que se atendieron, lo que refleja que la dinámica propia de los grupos, es un factor incidente en su rendimiento escolar.

En el año 2017, se modificó la estrategia de elaboración de los resúmenes y se optó por la elaboración de una bitácora de repaso y se hizo énfasis por parte de la autora, en el contenido específico que el alumno debería de repasar y/o aprender para que tuviera las bases conceptuales necesarias para el estudio de los temas oficiales de la materia, como, por ejemplo: repasar todos los casos de Factorización y no sólo los cuatro casos más conocidos. Además, el alumno realizó de manera paralela las actividades propias de los contenidos temáticos oficiales de la materia y eso le permitió establecer las relaciones conceptuales necesarias entre sus conocimientos previos y los conceptos abordados en las clases oficiales, con resultados favorables y mejorar el índice de aprobación de la materia. Como ejemplo exitoso de esta segunda estrategia, se puede mencionar que para el primer examen parcial; los alumnos realizaron ejercicios de todos los casos posibles del tema de Factorización, como el antecedente necesario para fomentar el aprendizaje del tema de Operaciones con Fracciones Algebraicas y con ello, lograron aprobar los

reactivos de este tema que se presentaron en los exámenes departamentales, sin contratiempos.

En el año 2018 y 2019 se observó que el ajuste que se realizó para la tercera estrategia sobre que el docente puntualizara el contenido específico de los resúmenes teóricos junto con la bitácora de repaso, permitió obtener mejores resultados que se reflejaron en la mejoría del índice de aprobación de la materia ya indicada ya que se presentó una mejora sustancial en el índice de aprobación de la materia, en la entrega de las bitácoras y los alumnos lograron establecer las relaciones entre los temas teóricos con los procedimientos matemáticos en la resolución de problemas con mayor claridad y seguridad. Otro resultado cualitativo que se presentó, fue la disposición del alumno a realizar actividades de nivelación académica dirigidas, manejo de literatura propia de la materia y de mayor nivel de conocimientos para lograr, por ejemplo: la comprensión de conocimientos básicos para el análisis de funciones de diversos tipos que se abordan en el programa oficial de la materia y comprender que los fenómenos naturales pueden ser analizados desde una función matemática.

Es importante señalar que el esfuerzo, dedicación y trabajo realizado por los alumnos que han participado en la aplicación de estas estrategias ha sido muy encomiable. La labor de convencimiento del docente hacia el alumno sobre la necesidad de regularizar sus conocimientos previos, después de que el alumno obtiene sus puntuaciones en el examen de diagnóstico; confirma las recomendaciones de la teoría de la evaluación sobre la importancia del diseño cuidadoso y preciso de los temas que se requieren evaluar en una prueba objetiva.

Es importante señalar que el esfuerzo, dedicación y trabajo realizado por los alumnos que han participado en la aplicación de estas estrategias ha sido muy encomiable, sin importar los resultados obtenidos. La labor de convencimiento del docente hacia el alumno sobre la necesidad de regularizar sus conocimientos previos, después de que el alumno obtiene sus puntuaciones en el examen de diagnóstico; confirma las recomendaciones de la teoría de la evaluación sobre la importancia del diseño cuidadoso y preciso de los temas que se requieren evaluar en una prueba objetiva.

Es importante señalar, que al inicio de cada semestre se percibe en el alumno un alto grado de resistencia para realizar el trabajo paralelo de recuperación académica junto con los temas oficiales del curso, pero cuando los buenos resultados llegan después del primer examen parcial; las peticiones de los estudiantes de mantener las estrategias que se diseñaron y trabajaron, se presentaron de manera espontánea y al final de curso, ellos mismos valoran favorablemente la utilidad de este trabajo, al momento de acreditar el curso forma y conscientes de que su aprendizaje mejoró notablemente. La idea original del diseño de estas estrategias fue tomar acciones concretas para ayudar al estudiante a subsanar sus debilidades académicas, con una compañía dirigida y trabajo permanente; y no dejarlo en el abandono escolar. Esto implica poner en el campo del aula, la concepción filosófica que tenga cada docente de la enseñanza y tratar de adaptar los lineamientos más altos del Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, que indica acompañar al alumno durante todo su trayecto de formación profesional

Otro aspecto cualitativo que se presentó a lo largo de estos años y con la aplicación continua de estas estrategias, fue la petición de los alumnos de contar con un solo documento que incluyera los ejercicios de repaso de los antecedentes matemáticos y los ejemplos de los temas oficiales de la materia; ya que la consulta de diversas fuentes documentales implicaba acudir a las bibliotecas de la institución y el número de libros no era suficiente para la tarea que tenían que realizar. Además, estas estrategias propuestas desarrollaron en el alumno las habilidades para el estudio independiente y autónomo o bien, la formación de grupos de trabajo, la gestión del tiempo para estudio y repaso, discriminar entre fuentes documentales confiables y valorar el trabajo de acompañamiento de la profesora titular en la reflexión consciente de la aplicación de conocimientos previos en el aprendizaje de conceptos de mayor nivel conceptual dentro de su formación profesional. Finalmente, los resultados presentados en el índice de aprobación en todos los semestres en que se aplicaron las estrategias, se consideran muy satisfactorios y en algunos grupos son *relevantes*, sobre todo para una materia de Matemáticas, en carreras de ingeniería en el IPN; pues de manera tradicional, se considera que esta área de estudio y muy complicada para todos los alumnos de esta casa de estudios.

Sin embargo, los resultados obtenidos hasta la fecha, estimula a la autora a seguir mejorando las estrategias usadas y llegar a diseñar una metodología propia, con miras a mantener el apoyo académico del alumno, estimular el aprendizaje significativo de los estudiantes, incluir diversas herramientas computacionales, uso de plataformas informáticas, desterrar errores conceptuales que los jóvenes adquieren en niveles educativos previos y mostrar que el estudio de las Matemáticas en una ingeniería del IPN, puede ser una muy agradable actividad.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia y Rangel Zamudio, Luis Ignacio. Uso de MOODLE para agilizar la evaluación diagnóstica de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. Memorias SOMECE 2015. Disponible en línea: http://somece2015.unam.mx/anterior.html

Aguirre Jones, Martha Patricia, Rangel Zamudio, Luis Ignacio y Zamora Celis, Blanca. Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre. Revista Tendencias en Docencia e Investigación Química. Año 3. Número 3. UAM – Azcapotzalco. 2017.

Aguirre Jones, Martha Patricia. Deseo estudiar una ingeniería, ¿estaré listo? Plaza y Valdez. México. 2021. 200 pp.

Aguirre Larrain, Francisca, Díaz Poblete Alejandra y Quense Arbazúa, María de los Ángeles. Nivelación de competencias básicas y acompañamiento integral para estudiantes de primer año destacados en contexto de la UNAB. Ponencia de la Sexta Conferencia Latinoamericana sobre el abandono en la educación superior. 2016

Celorio, Gema y López de Munain, Alicia (coords.). Diccionario de Educación para el Desarrollo. Editorial Hegoa. España. Comunidad Económica Europea.

Diccionario de Ciencias de la Educación. Mesanza López, Jesús (coord.). 14ª. Reimpresión Santillana. México. 1431 pp.

Estaban Gallo, Marcos. Masificación de la educación superior: una reflexión acerca de sus causas y contradicciones. Facultad de Ciencias Económicas y Sociales. UNMDP. FACES, año 11, No. 22, enero/abril 2005. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://nulan.mdp.edu.ar/135/1/FACES_n22_49-64.pdf.

García, M. (2017). Propuesta de aula taller en el Curso de Nivelación para el ingreso a Ingeniería. Trabajo final integrador. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación. En Memoria Académica. Recuperado en 14 de Diciembre del 2022, de: http://www.memoria.fahce.unlp.edu.ar/tesis/te.1532/te.1532.pdf

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

Iturreta Olivares, Sandra. Educación superior: su masificación y efectos en la satisfacción profesional y la cohesión social. Argumentos (Méx.) vol.27 no.76 México sep./dic. 2014. Recuperado el 22 de Junio del 2014 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57952014000300004.

Morales Urbina, Esther María. (2009). Los conocimientos previos y su importancia para la comprensión del lenguaje matemático en la educación superior. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, *13*(52), 211-222. Recuperado en 09 de Diciembre de 2022, de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212009000300004&lng=es&tlng=es

Oscar Picardo Joao, Escobar Baños, Juan Carlos, Valmore Pacheco Caroza, Rolando. Diccionario Enciclopédico de Ciencias de la Educación. Editorial N. San Salvador, El Salvador. 2005. 400p.

Peralta, Ccama Hipólito. Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre 2006. Bolivia. 186 pp. Disponible en línea:
https://books.google.com.mx/books?isbn=9995410354 consultado el 10 de Febrero del 2015.

Rodríguez, Jaime. Concepto de masificación: su importancia y perspectivas para el análisis de la educación superior. UN. CEPAL. Oficina de Buenos Aires. PNUD. UNESCO. 1978-10-20. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://repositorio.cepal.org/handle/11362/28562

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

Sánchez Cereso, S. Diccionario de las Ciencias de la Educación. 14ª. reimp. Santillana. Madrid, España. 2000. 1165 pp.

Urzúa, Sergio, Micin, Sonia y Carreño, Beatriz. Caracterización, nivelación y acompañamiento académico para estudiantes de ingreso a la educación superior. Centro de Investigación para la Educación Superior. Santiago Ediciones Universidad de San Sebastián. 2016.

Procesos de Evaluación Educativa

Análisis de la practicidad de los formatos de entrega del portafolio de evidencias de una materia humanística en la carrera de ingeniería química. Caso ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*

Instituto Politecnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Formacion Basica. Unidad Profesional Adolfo Lopez Mateos (UPALM), Edificio 6 1er. Piso, Col. Zacatenco. Deleg. Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico. C.P. 07738. Mexico.

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
21/junio/2022

Aceptado:
27/diciembre/2022

Palabras clave:
Practicidad,
portafolio evidencias,
materia socio–
humanística,
ingeniería química

Keywords:
Practicality,
portfolio of evidence,
socio-humanistic subject,
chemical engineering

RESUMEN

Se presenta un estudio longitudinal del análisis de la practicidad de los formatos de entrega del portafolio de evidencias de la materia Comunicación Oral y Escrita que se imparte en la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE del IPN, en México, a lo largo de 10 años. Su inclusión desde el 2010, surgió dentro del marco de la flexibilización de planes y programas de estudio que realizó esta casa de estudios; con una re-estructuración de tipo socio – humanístico e incorporación de la evaluación cualitativa; como los cambios más sensibles en su concepción pedagógica e institucional. Incorporar este término en la materia para valorar el aprendizaje del alumno, significó cambios importantes en su planeación didáctica, en la dinámica del aula y en la forma de presentar las evidencias o productos. Experimentar diversas opciones para la entrega de éstas, fue para facilitar la revisión y evaluación, verificar los avances del alumno y entregar las calificaciones, en tiempo y forma.

ABSTRACT

A longitudinal study of the analysis of the practicality of the delivery formats of the evidence portfolio of the subject Oral and Written Communication is presented, which is taught in the Industrial Chemical Engineering career of the ESIQIE of the IPN, in Mexico, throughout 10 years. Its inclusion since 2010, arose within the framework of the flexibility of study plans and programs carried out by this house of studies; with a re-structuring of a socio-humanistic type and incorporation of qualitative evaluation; as the most sensitive changes in its pedagogical and institutional conception. Incorporating this term in the subject to assess student learning meant important changes in their didactic planning, in the dynamics of the classroom and in the way of presenting the evidence or products. Experiencing various options for the delivery of these, was to facilitate the review and evaluation, verify the progress of the student and deliver the grades, in a timely manner.

Introducción

Uno de los retos más importantes a los que se han enfrentado en los últimos 10 años las Instituciones de Educación Superior (IES) en México, es la revisión de sus planes y programas de estudio de las carreras profesionales que ofertan a la sociedad. En México, la Secretaría de Educación Pública (SEP, Acuerdo número 279) indica que esta labor se realiza cada 5 años y en estas instituciones se designa una comisión para la revisión y diseño curricular de éstos, considerando lineamientos internacionales, nacionales y de la propia filosofía de las IES, buscando conjugar estas acciones con la acreditación de las carreras profesionales que imparten. Para realizar esta tarea, es importante la evaluación crítica de los planes y programas vigentes para mantener su vigencia, validez y confiabilidad como lo señala (Roldán, 2004); para identificar los aciertos, las fallas y realizar las actualizaciones necesarias para estar en sintonía con el desarrollo científico y tecnológico local, nacional e internacional. Esta evaluación tiene como objetivo primordial, mantener la pertinencia de los planes de estudio y modernizar aquellos aspectos que permitan mantener vigentes las soluciones que estas carreras ofrecen ante las demandas socio–culturales del país.

Para otro lado, la Secretaría de Educación Pública (SEP, 2010) promovió un cambio curricular para migrar la educación tradicional en las IES del país, hacia al Enfoque Basado en Competencias (EBC) pero esta modificación ha tenido fuertes implicaciones tanto administrativas como académicas en el nivel de educación superior y en el Instituto Politécnico Nacional (IPN), los efectos han sido apreciables. El IPN es una de las máximas casas de estudio en este nivel educativo, conocida por el prestigio de la alta calidad académica de sus egresados y en especial; en las carreras de ingenierías, pero también es poseedora de una amplia experiencia en educación presencial tradicionalista. Los cambios promovidos por esta modernización de los planes de estudio para cambiar de modelos de educación rígidos a modelos de educación flexibles, reformar los nombres de las materias para convertirlas en unidades de aprendizaje y actualización de contenidos curriculares; crearon una fuerte resistencia al cambio solicitado y más, por el impacto en aspectos administrativos y académicos que se visualizaban.

Entre las modificaciones administrativas que se presentaron, se pueden mencionar aspectos como: el cambio de nombre de las materias para que se visualice el contenido de la materia; la re-ubicación de las mismas en semestres posteriores o incluso su desaparición y el más importante; se presentó en la reducción de horas para impartir las asignaturas frente a grupo. Con estos movimientos, los docentes se vieron en la obligación de atender una mayor cantidad de grupos para cubrir el número de horas indicadas en sus plazas administrativas y con ello, el aumento del número de alumnos por atender, trabajos y/o tareas para revisar e incorporar la evaluación de los alumnos a los aspectos cualitativos, se multiplicaron. Dentro de las modificaciones académicas se pueden mencionar: el reto de impartir la misma cantidad de temas considerados para cada materia en menor tiempo; actualizar los contenidos de las materias y la creación o re-adaptación de otras más, modernizar la bibliografía, materiales de trabajo, problemarios y/o prácticas, para mantener la calidad académica que tenían los planes de estudios anteriores.

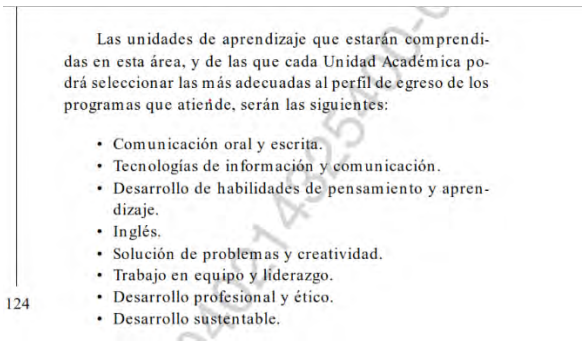
Este EBC, considera el concepto de competencia como el eje central de su propuesta y de acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, cuyas siglas son (UNESCO), el término es considerado como el conjunto de comportamientos socio-afectivos y habilidades cognoscitivas, psicológicas, sensoriales y motoras que permiten llevar a cabo adecuadamente un desempeño, una función, una actividad o una tarea (OCDE, 2002) y por ello, es necesario realizar un análisis profundo de los retos que representa evaluar los comportamientos y habilidades inherentes para demostrar que una persona ha logrado la competencia propuesta. Del mismo modo, la definición que señala la Dirección General de Educación Superior para el Magisterio (DGESuM) sobre este término, la define como como la posibilidad de movilizar e integrar diversos saberes y recursos cognitivos cuando se enfrenta una situación-problema inédita, para lo cual la persona requiere mostrar la capacidad de resolver problemas complejos y abiertos, en distintos escenarios y momentos. Por ello, las competencias presentan diversas características como: ser holísticas e integradoras; estar en desarrollo permanente; se concretan en diferentes contextos de intervención y evaluación; se encuentran en un proceso permanente de reflexión y crítica; varían en su nivel de logro y desarrollo y operan un cambio en la transposición didáctica (DGESuM, 2012).

Es importante señalar que el EBC es una propuesta centrada en el aprendizaje y que se consideró dentro de la Reforma Académica Integral plasmada en el Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, propuesta presentada desde el 2004 para esta institución. En ella, se indicó que la educación que ofrezca esta casa de estudios, deberá estar centrada en la formación integral del estudiante y fomentar el aprendizaje, privilegiando el

aprendizaje para toda la vida y para el ejercicio profesional exitoso en ámbitos nacionales en internacionales (IPN, 2004). Del mismo modo, en este documento se plantea la formación docente centrada en las estrategias de enseñanza basadas en el aprendizaje, señalando que se tendrán que modificar los enfoques tradicionales de trabajo en el aula para dirigirlos hacia el impulso de la calidad y compromiso social (IPN, 2004). Estas directrices implican un cambio de la concepción filosófica de la educación que se imparte en esta casa de estudios para migrar de la enseñanza centrada en la actividad del docente hacia las actividades que realizará el alumno, con la dirección del profesor, para fortalecer y demostrar sus aprendizajes.

Para lograr lo anterior, esta Reforma Académica solicita que las actividades de los docentes se dirijan a la planeación y diseño de experiencias de aprendizaje más que en la transmisión de contenidos en el aula de clase y el trabajo de la academia se fortalezca permanentemente para lograr la formación integral y de alta calidad científica, tecnológica y humanística que combine equilibradamente conocimientos, habilidades, actitudes y valores (IPN, 2004) y para ello, se requiere que los profesores definan las competencias que los alumnos deberán demostrar al finalizar los cursos de cada una de las unidades de aprendizaje que impartan. Para reforzar lo anterior, en este documento institucional se propone la creación de diferentes y múltiples espacios de aprendizaje más allá del aula y la clase tradicional, con proyectos de investigación, de colaboración, de trabajo en equipo, de vinculación con el entorno social, etc. (IPN, 2004) y para dar cuenta de los avances y logros en este tipo de espacios, se requiere de contar con herramientas de evaluación cualitativa además de la cuantitativa, para visualizar: avances, retos, retrocesos, tropiezos, zonas de oportunidad y logros reales en el aprendizaje. Es por ello, que la opción del portafolio de evidencias se convierte en una alternativa real para este tipo de evaluación y guiar a los estudiantes en sus logros individuales y colectivos, complementando la evaluación cuantitativa.

Para llevar a cabo estos fines, en el (IPN, 2004) se incluyó el Área de Formación Institucional dentro del diseño de los planes de estudio de las carreras del nivel superior, para proporcionar conocimientos y desarrollar competencias básicas en los alumnos para ser la base para el desarrollo de los estudios de profesional asociado y licenciatura (IPN, 2004) y dentro de este bloque de unidades de aprendizaje, se propuso en primer lugar, la unidad de Comunicación Oral y Escrita, como se aprecia en la Figura 1. En el mismo documento se indica, que serán las unidades académicas quienes decidan el nivel de profundidad y amplitud del dominio de las competencias básicas que se consideren que contribuyen a la construcción del perfil de egreso que los programas académicos ofrecen (IPN, 2004) y en trabajo conjunto con los cuerpos colegiados, serán las academias quienes decidan las bases pedagógicas en términos de planeación y evaluación, que conduzcan al logro de los objetivos planteados en este documento.



Las unidades de aprendizaje que estarán comprendidas en esta área, y de las que cada Unidad Académica podrá seleccionar las más adecuadas al perfil de egreso de los programas que atiende, serán las siguientes:

- Comunicación oral y escrita.
- Tecnologías de información y comunicación.
- Desarrollo de habilidades de pensamiento y aprendizaje.
- Inglés.
- Solución de problemas y creatividad.
- Trabajo en equipo y liderazgo.
- Desarrollo profesional y ético.
- Desarrollo sustentable.

124

Figura 1. Comunicación Oral y Escrita dentro del área de formación institucional. Fuente: IPN, MEI, 2004. Pág. 124

Para cumplir con estos lineamientos, los docentes del IPN tuvieron que incorporar a su práctica docente el concepto de evaluación cualitativa como el complemento necesario de la práctica docente tradicional y así, cumplir con los objetivos de una educación integral y humanística en sus egresados.

Esta incorporación implicó para todos los miembros del área socio - humanística, conocer nuevas estrategias e instrumentos de evaluación, pero ahora centrada en el aprendizaje del alumno; además, de las pruebas objetivas que tradicionalmente se aplicaban – y se siguen aplicando – para evaluar el dominio de conocimientos teóricos. Toda esta innovación educativa en la práctica docente en el IPN tuvo fuertes resistencias al cambio en un porcentaje muy amplio de la planta de profesores. Por un lado, aquellos profesores con mayor antigüedad no deseaban salir de sus prácticas docentes tradicionales y aquellos maestros más jóvenes, no contaban o no cuentan con la formación psico – pedagógica para desempeñar las nuevas actividades docentes plasmadas en el MEI. Para una planta docente eminentemente tradicionalista, se presentaba el reto de evaluar, o mejor dicho *valorar* los logros y aprendizajes de los estudiantes y, diseñar actividades de aprendizaje que reflejen estos avances, no fue una tarea fácil para muchos de ellos.

Una idea que se considera central en este documento es señalar que los docentes que vivenciaron esta Reforma Académica del IPN, tuvieron el reto de tener conciencia y claridad que en el perfil de egreso de cada licenciatura se señalan las competencias profesionales que el joven deberá demostrar y consideran conocimientos,

habilidades, actitudes y valores para la realización de tareas propias de la carrera profesional que se cursa. Por lo anterior, es necesario ampliar el esquema de evaluación que tradicionalmente se ha llevado a cabo para contar con evidencias que confirmen el desarrollo de habilidades y/o capacidades; la aprehensión de valores y demostrar actitudes que distingan a los egresados politécnicos.

Incorporar nuevos enfoques pedagógicos y sumergirse en el ámbito de la evaluación cualitativa, representó muchas horas de formación psico – pedagógica para muchos docentes que sí asumieron el reto planteado en el MEI, pero esta capacitación está fuera de las acciones formativas del IPN; pues de manera tradicional, se ha dado preferencia a las acciones de formación técnica y no educativa. Por ello, la apropiación del conocimiento sobre este tema, el diseño de actividades de aprendizaje con tendencia cualitativa y aplicación de diversos instrumentos de evaluación, tomó mucho tiempo de asimilación e incorporación a la práctica docente y debido a la amplitud que estos términos presentan, la homogeneidad en las actividades de aprendizaje con acuerdo colegiado de profesores, son muy diversas.

Considerando la experiencia docente previa y la formación de posgrado de la autora, se tomó la decisión de contemplar al Portafolio de Evidencias (PE) como el instrumento de evaluación cualitativa con mejores posibilidades de inclusión en la unidad de aprendizaje Comunicación Oral y Escrita. Un factor de suma importancia para esta unidad de aprendizaje es que está contemplada en la formación de ingenieros químicos y por lo tanto, el perfil del docente que la imparta y su experiencia profesional en el campo profesional, son dos de los aspectos fundamentales que deberán regir este diseño de actividades. La Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del IPN es la encargada de impartir la carrera de Ingeniería Química desde hace 85 años y goza de un alto prestigio educativo en la formación de profesionales en esta área, y conscientes de este alto compromiso por mantener la excelencia que sus egresados han ostentado desde hace más de ocho décadas; en la modernización y flexibilización de los planes de estudio de sus tres carreras; se incluyó la materia mencionada para ser impartida en el primer semestre.

Debido a esto, se conceptualizó al PE como la recolección, colección, acervo de productos, documentos y /o evidencias, seleccionadas de manera intencionada por el docente y desarrollados y elaborados por el propio alumno, sobre los temas oficiales del programa oficial de la materia, para iniciar la incorporación de una nueva forma de evaluar a la unidad de aprendizaje señalada. Es pertinente mencionar que esta forma de evaluación cualitativa se complementa con las pruebas objetivas de enfoque cuantitativo que se deben aplicar, conforme a lo indicado en el Reglamento de Evaluación (RE) vigente en el IPN, lo que constituye una fortaleza de la enseñanza que se imparte en esta casa de estudios al considerar un esquema de evaluación integral y amplio para el estudiante.

Otro aspecto importante que se tuvo que enfrentar, fue el rechazo generalizado de los docentes de mayor experiencia docente ante estos cambios, por considerarlos carentes de seriedad y muy subjetivos. Sin embargo, en ciertas carreras de ingeniería como la Civil, la Eléctrica y sobre todo en la licenciatura de Arquitectura que se imparten en el IPN, la elaboración de portafolios de evidencias para mostrar los proyectos realizados, las ideas innovadoras y la creatividad en estos ámbitos y son una actividad obligada para estos profesionales a lo largo de su formación escolar.

Además, existen diversos estudios científicos que se han desarrollado sobre los beneficios y ventajas que esta forma de trabajo presenta en el nivel superior como lo demuestra la experiencia de (Santiago, 2021) al usar el portafolio en la materia de estructura de datos en la carrera de sistemas computacionales en la BUAP para mostrar los avances de los estudiantes de esta carrera a lo largo del ciclo escolar, con buenos resultados tanto cualitativos como cuantitativos. Del mismo, se puede mencionar la experiencia que documenta (I. de J.,2016) quienes señalan que el gusto por alumnos de diversas carreras de ingeniería en el Instituto Tecnológico Superior de Progreso en Yucatán así como que la mayor experiencia del docente aumenta el convencimiento del alumno en el uso de esta herramienta de evaluación, entre otros aspectos relevantes. Incluso, existen propuestas para considerar el PE como una forma de titulación como lo señala (Dino, 2017) en el nivel de educación superior en las escuelas normales, como una muestra del alcance y los beneficios que tiene esta forma de evaluación del aprendizaje de los estudiantes.

Para el diseño de esta herramienta, se consideró incorporar algunas características deseables del mismo como son: ser periódico para mostrar los avances del alumno a lo largo del ciclo escolar; ser diversificado y variado en los tipos de evidencias para reforzar los conocimientos teóricos del programa de estudios vigente; incluir diversas actividades que involucren los estilos de aprendizaje en el alumno además de incluir los conocimientos previos para consolidarlos. Otra característica importante y distintiva que se consideró en el diseño del PE desde el inicio, fue incluir el término "*tarea – reto*". Dada la experiencia docente de la autora

impartiendo materias humanísticas, se ha observado que las entregas de tareas o productos de trabajo de clase presentan debilidades como: ser sólo hojas con texto copiado textualmente o imágenes repetitivas o descripciones pobres y sin contexto; que obedecen a una deficiente planeación del PE. Por evitar estas desviaciones y promover la concentración, la reflexión crítica y la aplicación práctica de los conceptos plasmados en el programa de la materia; se decidió que la mayoría de las actividades que se incluyeran en el PE, presentaran un grado de reto para el estudiante y así, evidenciar la aplicación directa de los conocimientos abordados en las clases teóricas y visualizar los avances en el aprendizaje de ellos.

Metodología

El estudio que se presenta es de tipo: longitudinal, ya que se ha llevado a cabo desde el 2010 y hasta el 2019; de campo, ya que se ha trabajado directamente con las evidencias del PE de cada alumno y de cada grupo que ha atendido la autora; piloto, ya que nunca se han realizado este tipo de estudios dentro de la academia que aloja la materia; muestral, ya que se atendieron una parte de los grupos oficiales de primer año, que fueron asignados a la autora; descriptivo, ya que el objetivo del estudio es describir la practicidad en los formatos de entrega del PE en cada parcial y al final del semestre, bajo diferentes formatos de entrega; cuasi-experimental, ya que los grupos fueron formados por la Subdirección de Servicios Escolares (SEE) de la ESIQIE y no por la autora de este documento. La pregunta de investigación que dirigió este trabajo fue: ¿cuál es el formato de entrega del PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita que presenta mejor practicidad en su manejo y muestra los avances en los aprendizajes de los alumnos?, que tuvo como objetivo principal analizar la practicidad que presentaron tres diferentes opciones de formato de entrega del PE para la materia Comunicación Oral y Escrita y valorar su uso como herramienta de valoración, dentro de la evaluación cualitativa.

Los trabajos de la unidad de aprendizaje Comunicación Oral y Escrita, bajo el enfoque del EBC; se iniciaron a partir del 2010 bajo el nuevo plan de estudios que ya consideraba características de modelo flexible. En los ciclos escolares de este año y hasta el 2019, se consideraron entre 13 y 15 semanas efectivas de clases, dependiendo del semestre escolar y se incorporó el uso del PE, como un acuerdo de la Academia de Integración Básica (AIB), a la que pertenece. Los docentes de este colegio, dejaron en libertad de cátedra del docente de cada grupo, definir el número y tipo de evidencias y/o trabajos a considerar para este instrumento, pero con un peso específico de la calificación de cada parcial y total de la unidad de aprendizaje, dentro del esquema de evaluación continua. Se tomó el acuerdo de que la fecha de entrega para la actividad fuera en días anteriores a la semana de los exámenes parciales escritos y la forma de entrega de este material, se dejó a la decisión de cada docente.

Bajo estos lineamientos de academia, la autora diseño una actividad de aprendizaje para cada una de las 15 semanas de clase, en estricto apego a los temas oficiales considerados en el plan de estudio vigente para la materia ya mencionada y realizando la planeación didáctica bajo las competencias generales y específicas de la asignatura, las competencias básicas señaladas en el área de formación institucional y del perfil de egreso de las carreras que se imparten en la ESIQIE. Con ello, se creó un documento específico – en papel y digital– que se entregó a los alumnos en la primera semana de clases, donde se presentan los objetivos, desarrollo, codificación para cada evidencia, formato de entrega y forma de evaluación para cada una de las actividades con conforman el PE como se aprecia en la Figura 2

No.	Tarea – Reto
	PRIMER PARCIAL
TR – 1	Realizar un mapa conceptual que represente todos los elementos del concepto de comunicación. Deberá ser realizado con el software CmapTools que se puede descargar de forma gratuita de la Internet en la siguiente liga: http://cmaptools.uptodown.com/windows
TR – 2	Elaborar un mapa mental que presente al menos 3 ejemplos de cada una de las barreras del concepto de comunicación. Puede ser realizado mediante dibujos propios o imágenes descargadas de la Internet o bien, con alguno de los programas que se encuentran en la liga: https://www.maestrodelacomputacion.net/programas-para-crear-mapas-conceptuales-y-mentales/
TR – 3	Realizar una propuesta de 20 palabras que presenten significado metalingüístico, similares a las que se vieron en clase. Escribe su significado y una oración simple con cada una de ellas.
TR – 4	Presenta una tabla similar a la vista en clase con 10 palabras base, propias de la carrera de ingeniería química y colocar las palabras correctas para cada uno de los giros lingüísticos. Las palabras base deberán ser diferentes a las que se presentaron en clase.
TR – 5	Elabora una tabla de 20 palabras propias de la carrera de ingeniería química, identifica la sílaba tónica en cada una de ellas, coloca el acento que corresponda en cada caso y clasifica cada palabra, de acuerdo a la clasificación por sílaba tónica.
TR – 6	Presenta una tabla que muestra al menos 20 palabras propias de la carrera de ingeniería química, identifica los prefijos y sufijos en cada una de ellas y escribe el significado de la palabra basado, en estas raíces griegas y/o latinas.

Figura 2. Evidencias o tareas – reto que conforman el PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita. Fuente: elaboración propia

En el apartado de formato de entrega de este documento, se incorporaron lineamientos de sustentabilidad, ya que se invitó a los alumnos a usar hojas de re-uso, evitar el uso de papel nuevo para imprimir las evidencias y, además, se estimuló la observancia de las normas del aparato crítico y normas de APA. Se acordó con los alumnos de cada ciclo escolar, que la entrega del PE de cada parcial, sería el último día de clases antes de la semana de los exámenes parciales escritos, en el formato de entrega indicado por la profesora titular del grupo. Dentro del diseño del PE, se dejó abierta la elaboración de evidencias a mano alzada como dibujos, uso de colores y técnicas grafico – plásticas que el alumno conociera; se reforzó el uso de conocimientos previos como

organizadores gráficos y el uso de recomendaciones teóricas sobre el uso apropiado del lenguaje y se entregaron documentos impresos y/o digitales de apoyo para la elaboración del mismo. Con respecto al formato de entrega para el PE, se consideraron 3 opciones de presentación que se detallan a continuación:

Opción 1.- A partir del 2012 y hasta el 2014, se inició con entrega en hojas de papel de re-uso y folder de color específico para cada uno de los grupos de la profesora titular, incluyendo portada institucional y diversos lineamientos de forma que se entregaron al alumno en la primera semana de clases.

Opción 2.- A partir del 2015 y hasta el 2016, se consideraron los lineamientos del MEI sobre la incorporación de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC's) y el formato de entrega, cambió al uso de *discos flexibles* de 3 ½ pulgadas para ser leídos en computadora; donde se solicitó a los alumnos generar en el disco flexible, una carpeta por cada uno de los parciales del curso y ahí colocar el archivo digital con todas las evidencias de cada parcial y con nombre específico, elaborado en procesador de textos y finalmente, en la etiqueta externa, se colocó: nombre completo del alumno, grupo, materia y nombre del profesor. También se solicitó al alumno, asegurar que su disco flexible estuviera libre de virus informáticos o de lo contrario, NO se revisaría su entrega.

Opción 3.- A partir del 2017 y hasta el 2019, se mantuvo el lineamiento del MEI sobre la incorporación de las TIC pero ahora el formato de entrega cambió al uso de *discos compactos* (CD) re-escribibles; donde se solicitó a los alumnos generar en el disco compacto, una carpeta por cada uno de los parciales del curso y ahí colocar el archivo digital, en procesador de textos con todas las evidencias de cada parcial y finalmente, en la etiqueta externa, se colocó: nombre completo del alumno, grupo, materia y nombre del profesor. También se solicitó al alumno, asegurar que su disco compacto estuviera libre de virus informáticos o de lo contrario, NO se revisaría su entrega.

Se considera importante señalar, que derivado de los cambios administrativos de la flexibilización del plan de estudios del 2010 y la incorporación del EBC a las actividades docentes del IPN; la materia original de Técnicas de Comunicación, cambió de 5 a 3 horas frente a grupo y por ello, la autora atiende de 2 a 3 grupos de la nueva unidad de aprendizaje Comunicación Oral y Escrita, con al menos 35 alumnos por grupo, lo que implica la revisión de 1,575 evidencias de aprendizaje en cada ciclo escolar, considerando que todos los alumnos realizaron entregas en tiempo y forma y que cada PE, presenta todas las evidencias solicitadas.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en las 3 opciones de presentación, la entrega del PE y la practicidad de las entregas, se detalla en las siguientes tablas para mencionar ventajas y desventajas:

Opción 1.- A partir del 2012 y hasta el 2014, se inició con entrega en papel de re-uso y folder de color específico para cada uno de los grupos de la profesora titular del grupo. Con esta propuesta, se obtuvieron resultados muy aceptables tanto para las entregas como en el cumplimiento del formato para todos los grupos que se atendieron en los 6 ciclos escolares, que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la entrega del PE en la opción 1.

Ventajas	Desventajas
1.- Existió alta uniformidad en la estructura del PE como una carpeta de trabajo	1.- Se dificultó la revisión de algunas evidencias cuando el alumno las realizó a mano, debido a que su letra era poco legible
2.- En un 90 % las evidencias presentaron la codificación solicitada por la profesora titular del grupo	2.- La entrega de los PE en papel, implica contar con espacio físico para su almacenamiento y organización para su revisión
3.- En un 90 %, las evidencias se presentaron en papel de re-uso, cumpliendo así con medidas sustentables.	
4.- En un 90 %, las evidencias cumplieron con los lineamientos para entrega de trabajos proporcionado por la profesora titular del grupo	
5.- La profesora titular del grupo colocó en cada PE, la lista de cotejo con la que se evaluó cada una de las evidencias de cada parcial	
6.- La revisión de cada una de las evidencias ocupó menos de 1 minuto, bajo una revisión cualitativa	
7.- La retroalimentación para cada una de las evidencias se realizó de manera directa y personalizada	
8.- La profesora titular del curso colocó la calificación total de PE, convenida con cada uno de los grupos al inicio del curso	
9.- La profesora titular de curso devolvió a cada estudiante su PE, posterior a la entrega del alumno	
10.- Se realizó una retroalimentación global con cada uno de los grupos atendidos para que las desviaciones y/o errores que se presentaron, se subsanaran para las próximas entregas	

Fuente: Elaboración propia.

La revisión de cada una de las evidencias que entregaron los alumnos en cada parcial con la opción 1, se colocó en papel, en cada uno los PE, como se presenta en la figura 3

Opción 2.- A partir del 2015 y hasta el 2016, el formato de entrega cambió al uso de *discos flexibles* de 3 ½ pulgadas para ser leídos en computadora y las ventajas y desventajas que se presentaron, se presentan en tabla 2:

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la entrega del PE disco flexible.

Ventajas	Desventajas
1.- Existió un 90 % de uniformidad en la entrega del PE en 1 disco flexible	1.- Al verificar que los discos flexibles NO tuvieran virus informáticos, la máquina del docente presentó riesgos de infección
2.- En un 90 %, los discos flexibles presentaron la organización de las carpetas solicitada	2.- La computadora del docente requirió de contar con un antivirus seguro y eficiente
3.- En un 90 %, las evidencias se entregaron en archivo digital respectivo y en el software solicitado	3.- Contar con antivirus en la computadora del docente, NO siempre se cumplió por parte de la escuela
4.- En un 90 %, las evidencias cumplieron con los lineamientos para entrega de trabajos proporcionado por la profesora titular del grupo	4.- Se requería que el funcionamiento del lector de discos flexible fuera eficiente y cuando presentó problemas, NO fue posible encontrar la refacción
5.- La profesora titular del grupo colocó en cada carpeta del PE, la lista de cotejo, en formato digital, con la que se evaluó cada una de las evidencias de cada parcial	5.- La apertura de los archivos digitales del alumno NO siempre se realizó con éxito
6.- La revisión de cada una de las evidencias ocupó menos de 1 minuto, bajo una revisión cualitativa	6.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y copia mal su archivo, NO se puede abrir NI leer.
7.- La retroalimentación para cada una de las evidencias se realizó de manera directa y usando el mismo archivo digital del alumno y personalizada	7.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y NO ajusta cada una de las evidencias en una sola hoja, la revisión se complica
8.- La profesora titular del curso colocó la calificación total de PE en la lista de cotejo, convenida con cada uno de los grupos al inicio del curso	8.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y NO coloca el nombre específico para su archivo, se dificultó la revisión
9.- Se eliminó la dificultad de la revisión de algunas evidencias cuando el alumno las realizó a mano; si su letra era poco legible, porque el procesador de textos subsanó este contratiempo	9.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y copia su archivo al disco sin cerrar la aplicación con la que lo elaboró, NO se pudo abrir NI leer.
10.- La entrega de los PE en disco flexible, facilitó su almacenamiento y organización para su revisión, al requerir menos espacio físico que las entregas en papel	10.- Colocar el archivo digital de la lista de cotejo en el disco flexible del alumno, presentó problemas de escritura, cuando el alumno cerró la sesión del disco
11.- La profesora titular de curso devolvió a cada estudiante su PE, posterior a la entrega del alumno	
12.- Se realizó una retroalimentación global con cada uno de los grupos atendidos para que las desviaciones y/o errores que se presentaron, se subsanaran para las próximas entregas	

Fuente: Elaboración propia.

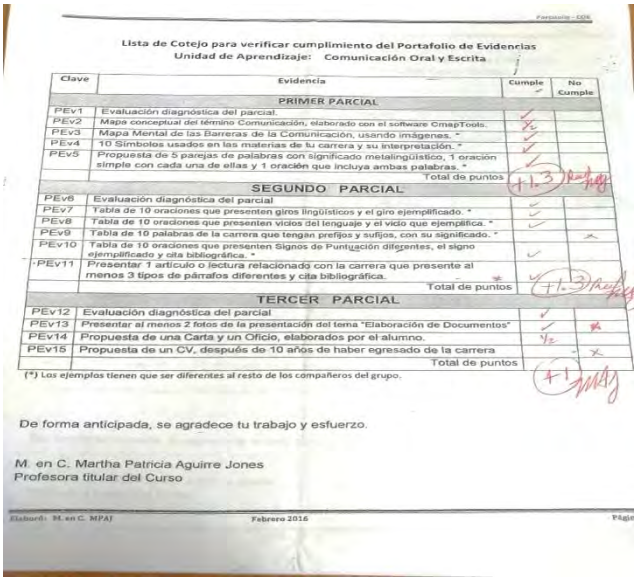
Opción 3.- A partir del 2017 y hasta el 2019, el formato de entrega cambió al uso de *discos compactos* (CD) re-escribibles y las ventajas y desventajas que se presentaron con este formato de entrega se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de la entrega del PE en disco compacto (CD) re-escribible.

Ventajas	Desventajas
1.- Existió alta uniformidad en la entrega del PE en 1 disco compacto	1.- Al verificar que los discos compactos NO tuvieran virus informáticos, la máquina del docente presentó riesgos de infección
2.- En un 80 %, los discos compactos presentaron la organización de las carpetas solicitada	2.- La computadora del docente requirió de contar con un antivirus seguro y eficiente
3.- En un 90 %, las evidencias se entregaron en archivo digital respectivo y en el software solicitado	3.- Contar con antivirus en la computadora del docente, NO siempre se logró por parte de la escuela
4.- En un 90 %, las evidencias cumplieron con los lineamientos para entrega de trabajos proporcionado por la profesora titular del grupo	4.- Se requería que el funcionamiento del lector de discos compacto de la computadora del docente fuera eficiente
5.- La profesora titular del grupo colocó en cada carpeta del PE, la lista de cotejo, en formato digital, con la que se evaluaron cada una de las evidencias de cada parcial	5.- La lectura del disco compacto del alumno, NO siempre se realizó con éxito. Si la lectura del disco NO fue exitosa, la apertura de los archivos digitales del alumno NO se realizó con éxito
6.- La revisión de cada una de las evidencias ocupó menos de 1 minuto, bajo una revisión cualitativa	6.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y copia mal su archivo, NO se pudo abrir NI leer.
7.- La retroalimentación para cada una de las evidencias se realizó de manera directa y usando el mismo archivo digital del alumno	7.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y NO ajusta cada una de las evidencias en una sola hoja, la revisión se complica
8.- La profesora titular del curso colocó la calificación total de PE en la lista de cotejo, convenida con cada uno de los grupos al inicio del curso	8.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y NO coloca el nombre específico para su archivo, se dificultó la revisión
9.- El procesador de textos subsanó el contratiempo de la revisión de algunas evidencias realizadas a mano si la letra era poco legible	9.- Si el alumno carece de habilidades computacionales y copia su archivo al disco sin cerrar la aplicación con la que lo elaboró, NO se pudo abrir NI leer.
10.- La entrega de los PE en disco compacto, facilitó su almacenamiento y organización para su revisión, al requerir menos espacio que las entregas en papel	10.- Colocar el archivo digital de la lista de cotejo en el disco compacto del alumno, presentó problemas de escritura, cuando el alumno cerró la sesión del disco
11.- La profesora titular de curso devolvió a cada estudiante su PE, posterior a la entrega del alumno	11.- La lectura del disco compacto del alumno se dificulta por la configuración del sistema operativo de sus computadoras personales, porque puede no ser compatible con el sistema operativo de la computadora del docente
12.- Se realizó una retroalimentación global con cada uno de los grupos atendidos para que las desviaciones y/o errores que se presentaron, se subsanaran para las próximas entregas	12.- Si el alumno graba su archivo digital en otra computadora diferente a la que usó para elaborar su archivo, la lectura del disco compacto se dificultó

Fuente: Elaboración propia.

Para la entrega del PE con la opción 3, se solicitó una estructura específica de la organización de carpetas y archivos en el *disco compacto* (CD) por parte del alumno y es importante señalar que fue de gran importancia para agilizar la revisión del PE, ver figura 4.



Lista de Cotejo para verificar cumplimiento del Portafolio de Evidencias
Unidad de Aprendizaje: Comunicación Oral y Escrita

Clave	Evidencia	Cumple	No Cumple
	PRIMER PARCIAL		
PEv1	Evaluación diagnóstica del parcial.		
PEv2	Mapa conceptual del término Comunicación, elaborado con el software CmapTools.		
PEv3	Mapa Mental de las Barreras de la Comunicación, usando imágenes. *		
PEv4	10 Símbolos usados en las materias de tu carrera y su interpretación. *		
PEv5	Propuesta de 5 parejas de palabras con significado metalingüístico, 1 oración simple con cada una de ellas y 1 oración que incluya ambas palabras. *		
	Total de puntos		
	SEGUNDO PARCIAL		
PEv6	Evaluación diagnóstica del parcial		
PEv7	Tabla de 10 oraciones que presenten giros lingüísticos y el giro ejemplificado. *		
PEv8	Tabla de 10 oraciones que presenten vicios del lenguaje y el vicio que ejemplifica. *		
PEv9	Tabla de 10 palabras de la carrera que tengan prefijos y sufijos, con su significado. *		
PEv10	Tabla de 10 oraciones que presenten Signos de Puntuación diferentes, el signo ejemplificado y cita bibliográfica. *		
PEv11	Presentar 1 artículo o lectura relacionado con la carrera que presente al menos 3 tipos de párrafos diferentes y cita bibliográfica.		
	Total de puntos		
	TERCER PARCIAL		
PEv12	Evaluación diagnóstica del parcial		
PEv13	Presentar al menos 2 fotos de la presentación del tema "Elaboración de Documentos"		
PEv14	Propuesta de una Carta y un Oficio, elaborados por el alumno.		
PEv15	Propuesta de un CV, después de 10 años de haber egresado de la carrera		
	Total de puntos		

(*) Los ejemplos tienen que ser diferentes al resto de los compañeros del grupo.

De forma anticipada, se agradece tu trabajo y esfuerzo.

M. en C. Martha Patricia Aguirre Jones
Profesora titular del Curso

Elaboró: M. en C. MPAJ Febrero 2016

Figura 3. Imagen de lista de cotejo en papel con evaluaciones del PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita. Fuente: elaboración propia.

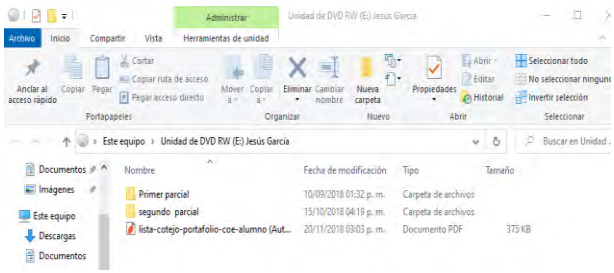


Figura 4. Captura de pantalla de organización de disco compacto con carpetas del PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita. Fuente: elaboración propia.

Del mismo modo, la organización y codificación de los archivos de cada una de las tareas – reto para cada uno de los parciales en el disco compacto, fue un factor determinante para facilitar la revisión de cada una de ellas, como se aprecia en la Figura 5

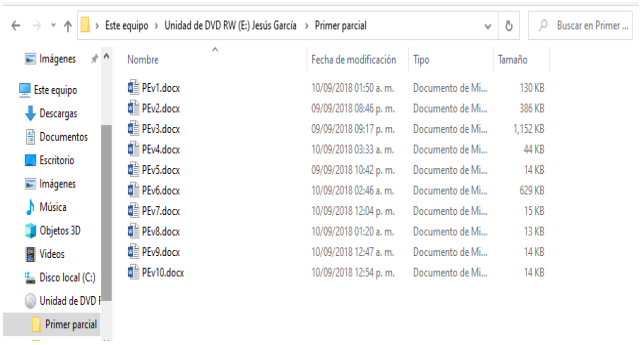
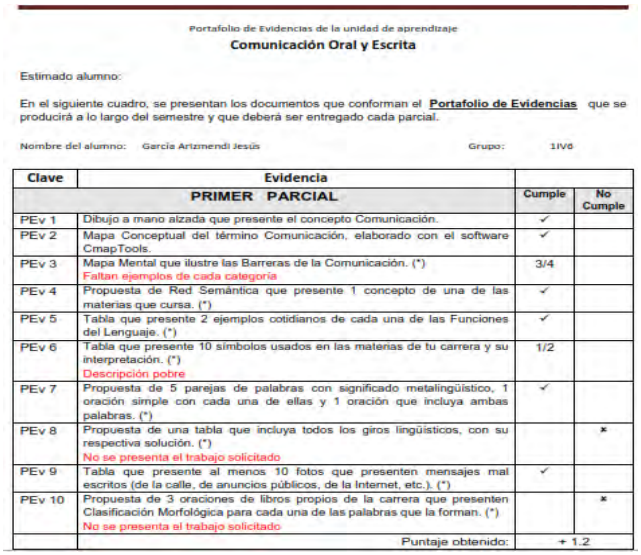


Figura 5. Captura de pantalla de organización de las tareas - reto del PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita. Fuente: elaboración propia.

Para la opción 3, la lista de cotejo correspondiente a la evaluación del PE, se colocó en formato digital en cada uno de los discos compactos de los alumnos para que ellos pudieran obtener la retroalimentación para cada una de sus evidencias, como se muestra en la Figura 6.



Portafolio de Evidencias de la unidad de aprendizaje
Comunicación Oral y Escrita

Estimado alumno:

En el siguiente cuadro, se presentan los documentos que conforman el **Portafolio de Evidencias** que se producirá a lo largo del semestre y que deberá ser entregado cada parcial.

Nombre del alumno: García Artzmendi Jesús Grupo: 1IV6

Clave	Evidencia	Cumple	No Cumple
	PRIMER PARCIAL		
PEv 1	Dibujo a mano alzada que presente el concepto Comunicación.	✓	
PEv 2	Mapa Conceptual del término Comunicación, elaborado con el software CmapTools.	✓	
PEv 3	Mapa Mental que ilustre las Barreras de la Comunicación. (*) Faltan ejemplos de cada categoría	3/4	
PEv 4	Propuesta de Red Semántica que presente 1 concepto de una de las materias que cursa. (*)	✓	
PEv 5	Tabla que presente 2 ejemplos cotidianos de cada una de las Funciones del Lenguaje. (*)	✓	
PEv 6	Tabla que presente 10 símbolos usados en las materias de tu carrera y su interpretación. (*) Descripción pobre	1/2	
PEv 7	Propuesta de 5 parejas de palabras con significado metalingüístico, 1 oración simple con cada una de ellas y 1 oración que incluya ambas palabras. (*)	✓	
PEv 8	Propuesta de una tabla que incluya todos los giros lingüísticos, con su respectiva solución. (*) No se presenta el trabajo solicitado		x
PEv 9	Tabla que presente al menos 10 fotos que presenten mensajes mal escritos (de la calle, de anuncios públicos, de la Internet, etc.). (*)	✓	
PEv 10	Propuesta de 3 oraciones de libros propios de la carrera que presenten Clasificación Morfológica para cada una de las palabras que la forman. (*) No se presenta el trabajo solicitado		x
	Puntaje obtenido:	+ 1.2	

Figura 6. Captura de pantalla de lista de cotejo de evaluación de evidencias del PE de la materia de Comunicación Oral y Escrita. Fuente: elaboración propia.

Conclusiones

Incorporar nuevos conceptos pedagógicos para transformar y modernizar la enseñanza tradicional en el nivel de educación superior y en especial en el IPN, es una tarea ardua, de constante autocrítica y de actualización permanente. Acatar las nuevas indicaciones que las instituciones educativas promueven ante los cambios educativos mundiales, no siempre resulta una tarea fácil y cuando se acepta modificar estas estructuras rígidas, los resultados favorables no siempre llegan en tiempos cortos para el docente y tal vez, tampoco para el alumno.

La evaluación cualitativa representa un mundo nuevo para el docente del IPN en general y más para aquéllos que laboran en escuelas de ingeniería; ya que estas entidades escolares, trabajan bajo la evaluación cuantitativa desde hace varias décadas, usando el examen escrito como la única vía para evaluar los aprendizajes del alumno a lo largo del ciclo escolar.

Sin embargo, para los profesores que imparten materias de tipo socio – humanístico en carreras de ingeniería, se presenta otro reto adicional, que consiste en aterrizar los conceptos teóricos de este tipo de materias en el campo escolar y profesional de los estudiantes para convencerlos de que, desarrollar las competencias lingüísticas y de comunicación, es parte importante de su perfil de egreso y así, facilitar su inserción al mundo laboral. Además, convencerlos de que la elaboración de un PE puede ser la llave para ingresar con el pie derecho al mundo profesional, pues su construcción les permitirá presentar evidencias tangibles de sus aprendizajes escolares y demostrar el logro de sus competencias profesionales a lo largo de su formación profesional y con ello, presentarse como los mejores candidatos a una vacante en el ámbito industrial nacional y/o internacional.

Presentar las ventajas y/o desventajas del uso del instrumento de evaluación cualitativa como el Portafolio de Evidencias (PE) en carreras de ingeniería, ha sido una oportunidad de reflexión para la autora sobre varios aspectos como: la pertinencia del diseño, el impacto del uso de tecnología computacional, valorar las competencias digitales tanto del docente como de los alumnos, el análisis longitudinal de la contextualización de las tareas – reto y finalmente, valorar el aprendizaje integral y significativo de los alumnos al finalizar el curso formal de Comunicación Oral y Escrita.

Es importante señalar que a lo largo de los años en los que se han usado estas opciones de entrega del PE en la materia mencionada y en la formación de futuros ingenieros, existía un tipo de tecnología computacional y las habilidades del docente y del alumno en esos años, es muy diferente a las actuales. En este documento, se ha presentado los retos y contratiempos que ambos actores – profesores y alumnos – tuvieron que sortear para lograr dinamizar y modernizar el trabajo del docente y estudiante hacia otras formas de evaluación.

Bajo los resultados presentados, se observa que la opción 1 de entrega en papel, presentó más ventajas sobre las opciones tecnológicas con lo que sigue refrendando su posición como una buena opción para seguir usándose en el ámbito escolar; ya que la practicidad en el manejo físico, en la valoración física de las evidencias, la retroalimentación personalizada a cada evidencia para cada alumno y concentrar las calificaciones en una sola carpeta a lo largo del semestre; son aspectos de mucho peso cualitativo. Las opciones 2 y 3 que incluyeron instrumentos computacionales, tuvieron ventajas por encima de la opción 1 - en papel- como se mostraron en las tablas; sin embargo, las diferencias en configuraciones de computadora entre los alumnos y el docente, fueron contratiempos importantes que en ocasiones no se lograron subsanar a lo largo de los ciclos escolares.

Afortunadamente, el vertiginoso desarrollo computacional y la aparición de diversas herramientas de la Web 2.0, han presentado un panorama prometedor para llevar a cabo la migración del PE en papel hacia formatos digitales y por ello, a futuro se espera incorporar el uso de plataformas informáticas para agilizar las entregas digitales del PE, mejorar la elaboración del archivo con uso de imágenes en formatos específicos, el uso de software específico para la construcción de tareas – reto específicas (mapas conceptuales y/o mentales), mejorar la codificación de las actividades y nombre del archivo y aprovechar las herramientas visuales adicionales de estas plataformas presentan, para la revisión in situ del archivo que el alumno entregue y así, seguir incorporando herramientas informáticas actuales e incluir las recomendaciones que existen sobre la elaboración y uso del *e* – portafolio.

Es deseable señalar que la incorporación de estas tecnologías informáticas dentro de la entrega del PE, deberá contemplar el desarrollo de las competencias digitales necesarias para fomentar un uso responsable de todas ellas y no sólo usar por moda o porque su uso sea aparentemente muy sencillo. Se deberá cuidar la seguridad de datos personales de los usuarios, evitar y vigilar la ausencia del plagio, mantener la originalidad en las evidencias que presente el alumno, explotar la creatividad y diversificar el uso de diversas aplicaciones. Todo ello implica un nuevo perfil tanto del docente como del alumno y considerar que las competencias digitales, son un nuevo rubro de capacitación para ambos actores.

En aspectos psico-pedagógicos, la constante autocrítica hacia el diseño del PE, la incorporación de las herramientas de la web 2.0 en la elaboración de las tareas – reto, uso de rúbricas o listas de cotejo mejoradas y complementar con dinámicas grupales presenciales, serán las oportunidades de mejora para continuar con el uso de este instrumento de evaluación y así continuar la modernización de la actividad docente propia, para estar cada vez más cerca de la migración hacia la enseñanza digital híbrida.

Referencias

Acuerdo número 279 del 10/07/2000 que establece los trámites y procedimientos relacionados con el reconocimiento de validez oficial de estudios del tipo superior. DOF 13/11/2017. [En línea]: https://www.sep.gob.mx/work/models/sep1/Resource/42b00ee7-33da-4bff-85e3-ef45b0f75255/a279.pdf

Delors, J. Al Mufti, I. Amagi, I. y colaboradores (1997). La educación encierra un tesoro. México: UNESCO.

Dino-Morales, Laura Irene, & Tobón, Sergio. (2017). El Portafolio de evidencias como una modalidad de titulación en las escuelas normales. *IE Revista de investigación educativa de la REDIECH*, *8*(14), 69-90. Recuperado en 5 de diciembre de 2022, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-85502017000100069&lng=es&tlng=es

González Duarte, Mayra, Lome Gómez, Araceli y Lugo Montes Maribel. Fundamento filosófico de la formación en competencias. UVM - Posgrado – Tlalpan. Agosto 2013. [En línea]: https://alumnosdeposgrado.files.wordpress.com/2013/10/1-filosofc3ada.pdf

Instituto Politécnico Nacional. Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. México. 2004. 165 pp.

I. de J. May Cen, R. Mazún Cruz. C. A. May Cen. El portafolio de evidencias y su utilidad en la evaluación, formación y acreditación de ingenieros. Disponible en: Revista electrónica ANFEI digital. Año2, No. 4, Ene – Jun 2016. file:///C:/Users/MARTHA/Downloads/apoyo,+050_ponencia_condicionada_0205206.htm

OCDE. Grupo Definición y Selección de Competencias, (2002) Conclusiones del periodo 1998-2002, París: OCDE. Citado en Laura Echavarría y Canto Carmen de los reyes. El Modelo De Educación Basada En Competencias: Genealogía, Análisis Y Propuestas. Memorias del XIV Congreso Nacional de Investigación Educativa (COMIE), San Luis Potosí 2017.

Roldán Santamaría, Leda María. Elementos para evaluar planes de estudio en la educación superior. Educación, vol. 29, núm. 1, 2005, pp 111 – 123 Universidad de Costa Rica, San Pedro Montes de Oca, Costa Rica. Recuperado de: https://www.redalyc.org/pdf/440/44029111.pdf

Santiago Díaz, María del Carmen, Zenteno Vázquez, Ana Claudia, Hernández, Judith, Yeiny Romero y cols. Metodología para la implementación de portafolios digitales en educación superior. Tecnología Educativa Revista CONAIC. VolumenVIII, Número2, Mayo–Agosto2021 ecuperado de: Vol. 8 Núm. 2 (2021): TECNOLOGÍA EDUCATIVA Vol. 8 Núm. 2, 2021

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

Secretaria de Educación Pública (SEP). Dirección General de Educación Superior para el Magisterio (DGESuM) 2012. Recuperado el 02 Mayo 2022 de: https://www.dgesum.sep.gob.mx/reforma_curricular/planes/lepree/plan_de_estudios/enfoque_centrado_competencias

La revisión sistemática y el metaanálisis: pilares del desarrollo, progreso y actualización científica

Cabrera Nájera Leonardo Elías, Palomar Morales Martin, Chirino Galindo Gladys*

[1]UNAM, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Departamento de Biologí a Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de Mexico, C.P. 54090, Mexico.

*Autor para correspondencia: ggmchpp@gmail.com ORCID *: 0000-0001-6792-6498

Recibido:
10/julio/2022

Aceptado:
19/agosto/2022

Palabras clave:
Revision sistematica, meta-analisis, evidencia cientí fica

Keywords:
Systematic review, meta-analysis, scientific evidence

RESUMEN

La revisión sistemática (RS) y el metaanálisis (MA) son herramientas que favorecen de gran manera la evidencia y la solidez de las hipótesis planteadas, que se dedican a compilar toda la información que se encuentra, ya sea publicada e inclusive inspecciona en la literatura gris. Debido a su gran importancia, es fundamental que la gente se interese en estas herramientas, para lo cual es necesario realizar un paso a paso, además de responder las principales preguntas que puedan llegar a surgir antes, durante y después del desarrollo de la RS y MA. Por lo cual, se profundizó a revisar guías de apoyo para el desarrollo de RS y MA, y se realizó un escrito, a través de lenguaje sencillo y que pueda ayudar al lector, incluye la respuesta y profundización de algunos temas para no perder el interés, para de esta forma lograr un desarrollo óptimo de la evidencia científica.

ABSTRACT

Systematic review (SR) and meta-analysis (MA) are tools that greatly favor the evidence and strength of the hypotheses raised, that are dedicated to collecting all the information that is found, whether published and even inspected in the gray literature. Due to its great importance, it is essential that people are interested in these tools, for which it is necessary to carry out a step by step, in addition to answering the main questions that may arise before, during and after the development of the SR and MA. Therefore, the support guides for the development of RS and MA were reviewed in depth, and a writing was made, through simple language and that can help the reader, includes the answer and deepening of some topics so as not to lose interest., in order to achieve optimal development of scientific evidence.

Introducción

La revisión sistemática (RS), es un escrito que tiene como finalidad reunir datos empíricos que cumplan con ciertos criterios de elegibilidad y respondan una pregunta de investigación (Centro Cochrane, 2011). Además de intentar reducir las debilidades de otras publicaciones, a través de la complementariedad bibliográfica, ya que se deberá recopilar toda la evidencia y literatura disponible (Scheidt et al. 2019), usando criterios para mantener la caracterización metodológica, transparencia, comprensible y replicable (Wright et al., 2007; Siddaway et al., 2019). Por otra parte, el Metaanálisis (MA) es un procedimiento matemático que combina y resume los resultados para un desenlace específico (Andrade, 2020), ya que conjunta los valores de diversos estudios para generar nuevas estimaciones, que se agruparon por efecto de algún tratamiento o en su caso por una exposición a un resultado (Cordero y Dans, 2021). El MA trata de responder cuatro preguntas: ¿Son similares los resultados de los diferentes estudios? ¿Cuál es la mejor estimación general? ¿Qué tan precisa y robusta es esta estimación? ¿Se pueden explicar las diferencias? (Lau et al., 1997).

La RS y el MA son dos herramientas que surgen de la necesidad de disponer de alguna fuente que sirva de ayuda para la síntesis y ordenamiento de toda la información que se ha publicado y se publica diariamente (Muka et al., 2019); asimismo, el uso de múltiples estudios amplía el tamaño de muestra, y conlleva a una mejor comprobación de las hipótesis, sobre todo si son estudios similares (Muller et al., 2018). Es fundamental que se realice bajo un criterio científico, puesto que el estudio debe ser replicable, las personas que realicen este tipo de escritos, deben ser expertos en sus áreas ya que, es necesario el evaluar la calidad de la información que revisan, el analizar de manera crítica la investigación y sobre todo el sustentar las conclusiones (Villasís-Keever et al., 2020). Anteriormente, las RS y el MA eran muy populares en ramas de estudio epidemiológicas y médicas ya que generalmente se usaban en ensayos clínicos o de tratamiento (Cronin et al., 2018). Pero hoy en día, la psicología, la educación, disciplinas sociales y biológicas han usado estas herramientas, lo que causa que su índice de publicaciones tenga un crecimiento exponencial en las últimas décadas (Manchikanti, 2008).

Es indispensable el uso de un lenguaje sencillo, para facilitar la comprensión de los lectores, ya que, en muchos manuales de instrucciones, hay conceptos y/o tecnicismos que únicamente un profesional en el área puede llegar a comprender. Cabe destacar, que las publicaciones de RS y MA no quedan exentas, debido a que al ser el pináculo de escritos que proporciona gran cantidad de evidencia, van acompañadas de un lenguaje complejo y lleno de tecnicismos, porque su finalidad es, el estar escritas por expertos para que las lean expertos; de esta manera, las RE y el MA quedan excluidas para las personas que apenas van incursionando en el mundo de la ciencia. Por esta razón, instituciones como Cochrane se han percatado, que una revisión es larga y compleja, y muchas veces los interesados leen solo el resumen, por lo que Cochrane se dedica a realizar resúmenes con un lenguaje sencillo (Kadic et al., 2016), aunque también ha habido otras revistas que se han sumado a dicha práctica como son British Psychology Society, Functional Ecology, American Astronomical Society, entre otras (Shailes, 2017). Se ha demostrado que el hecho de utilizar lenguaje genérico en las publicaciones hace que los lectores consideren los resultados más importantes (DeJesus et al., 2019).

El objetivo del presente trabajo consiste en realizar una búsqueda exhaustiva de las guías para elaboración de RS y MA para identificas las carencias que presentan y así describir y explicar de manera sencilla los pasos necesarios para realizar una adecuada RS y MA.

Desarrollo

Se realizó una búsqueda en bases de datos de revistas especializadas en publicaciones de tipo RS y MA, para llevar a cabo una exploración sobre las recomendaciones, guías y metodologías para realizar una RS y MA.

Dicha búsqueda se hizo principalmente en Cochrane, MEDLINE, EMBASE, HINARI, INASP, CENTRAL, BIOSIS, OTseeker, Clinical Key y ProQuest, además de usar bases de datos convencionales para la búsqueda de publicaciones científicas como Dialnet, PubMed, Springer, Scielo, Redalyc, Scopus, y Web of Science. Con la finalidad de no excluir a la literatura gris, que tiene gran importancia debido a sus grandes aportes a la ciencia a pesar de no estar formalmente publicados, se realizó adicionalmente una búsqueda en bases como BIORXIV, MEDXIV, EAGLE, SIGLE, HMIC y NTIS.

La información recabada fue utilizada para realizar una guía estructurada, resumida e intuitiva para que cualquier persona que lea el presente escrito, pueda realizar una RS y MA de la manera adecuada y sin sesgos.

Establecer el equipo de trabajo

En el momento en que alguien se dispone a realizar una RS y MA; lo primero que se requiere es un equipo de personas, que ayude a realizar algunas de las tareas que serán fundamentales para el trabajo; porque serán un apoyo para las diversas toma de decisiones que se

realizaran a lo largo del diseño de la investigación; porque las desiciones pasaran de ser algo subjetivo y conveniente a algo totalmente objetivo (o muy cercano) y real. Además será necesario para evitar la presencia de sesgos en la investigación.

Cabe destacar, que cuando se piensa en organizar un equipo, se considera trabajar con personas que sean especializadas en el área en la cual se realizará la RS y/o MA, pero esto no es necesario, aunque de ser posible, estos deberán incluirse (Cooper et al., 2018), ya que se ha demostrado que no influye en la calidad de filtrado de los artículos revisados, el único cambio perceptible recae en el tiempo que las personas invierten por cada artículo revisado y en la búsqueda de escritos (McManus et al., 1998).

Elaboración de la pregunta de investigación

Este paso se tiene que manejar con mucho cuidado, debido a que se tiene que confirmar si para la pregunta de investigación, es necesaria una RS, ya que ésta carecería de valor si existen algunas ya realizadas. Otro aspecto importante es, el articular el formato de la pregunta, un ejemplo de esto es el PICO(TS) [Populations, Interventions, Control, Outcomes, Timeframe, Setting] o PECO [Population, Exposition, Control, Outcomes]. En el caso de que la pregunta a desarollar sea diferente al area medica, se puede dar uso de otros formatos de busqueda: 3WH [Who, What, When, How {study conducted}], CHIP [Context, How{ study conducted}, Issues, People], CIMO [Context, Intervention Mechanism, Outcomes], ECLIPSe [Expectations, Client group, Location, Impact, Profesionals, Service], MIP [Methodology, Issues, Participants]. PFO [Population, Prognostic Factor {or models of interest}, Outcome] o SPICE [Setting, Perspective, Intervention/Interest of phenomenom, Comparation, Evaluation]. Se debe resaltar que hay que evitar la búsqueda excesiva o el conocimiento de lo que se ha publicado a la fecha, ya que este tipo de acciones fomenta la inclinación sobre cómo conducir la investigación, lo cual es un sesgo que hace que la inversión de tiempo y esfuerzo sea totalmente sin sentido.

Se destaca, que anteriormente las RS y MA estaban dirigidos únicamente hacia un enfoque clínico, por lo cual la inclusión de pacientes humanos era obligatoria, pero actualmente se ha considerado la inclusión de estudios animales con la finalidad de entender con mayor precisión las intervenciones, efectos secundarios, tratamientos, tipo de intervenciones, etc., sobre todo en situaciones en donde el área de interés no presenta evidencia suficiente en cuestiones humanas (Peters et al., 2006).

Adicionalmente, se busca la aplicación de la evidencia basada diversas áreas de investigación (además de la médica), lo cual en la actualidad se ha visto que, a tenido resultados, ya que no es raro ver: Evidencia basada en legislación (EBL), Evidencia basada en prácticas (EBP) (la cual considera diversos campos de práctica profesional) (Trinder, 2000), Evidencia basada en prácticas en psicología (American Psychological Association [APA], 2008), entre muchas otras.

Una vez revisado los aspectos principales de la pregunta de investigación, será de gran ayuda el identificar qué tipo de pregunta estamos planteando, ya que, dependiendo del tipo, nos facilitará la búsqueda de publicaciones. Los tipos de pregunta mas comunes son: Incidencia, prevalencia, terapia, cribado, precisión de diagnóstico, pronóstico, daño, etiología y prevención. De acuerdo con lo anterior, en las preguntas de incidencia y prevalencia, se dará mayor prioridad a la búsqueda de estudios de cohorte y entrevistas; mientras que, en terapia y cribado será en estudios de ensayos clínicos; en precisión de diagnóstico serán ensayos clínicos y estudios transversales; por otro lado, en las preguntas de pronóstico se tendrán que priorizar ensayos clínicos y estudios de cohorte; de igual manera en las preguntas de daño, pero se agregaran los estudios de caso y controles; en el caso de las preguntas de etiología y de prevención, solamente serán estudios de cohorte, estudios de caso y controles.

Si la pregunta planteada, es ajena al area de la salud, para facilidad de busqueda de publicaciones, se recomienda hacer uso de busqueda en la literatura usada de articulos elegidos o en paginas web/software que hagan correlación de estudios, un ejemplo de esto puede ser la pagina web llamada CONNECTED PAPERS (https://www.connectedpapers.com/).

Adicionalmente, es indispensable tomar en cuenta que, en el momento de realizar el protocolo, algunas veces no existe una justificación bien consolidada, pudiendo ser que haya falta de elementos de estudios, que no se acople la pregunta de investigación con las hipótesis planteadas y con las preguntas de las publicaciones, entre otras razones. En esta parte hay que considerar que, se pueden realizar pequeñas modificaciones al protocolo, siempre y cuando, esta toma de decisiones no esté mediada por el conocimiento que se haya adquirido a lo largo de una búsqueda ya realizada, conocimiento previo de lo ya publicado, o cualquier otro elemento que pueda sesgar el trabajo.

Estrategias metodológicas

En el momento que se planea la búsqueda de publicaciones, para la incorporación en la RS y/o MA, se suele pensar que únicamente se tiene que usar un motor de búsqueda a través de palabras clave; pero esto puede ocasionar que no se encuentren todos los artículos que existen y tendrían potencial de ser integrados; por lo que se sugiere que se utilicen diversos tipos de MeSH (Medical Subject Headings) o DeCS (Descriptores en Ciencias de la Salud), tambien se pueden utilizar operadores para generar un filtrado dentro de las bases de datos, en donde se buscarán los artículos, además, se pueden acompañar de búsquedas complejas basándose en la estructura PICO(TS), PECO o en su caso SPIDER [Sample, Phenomenon of Interest, Design, Evaluation, Research type]. Tambien se pueden utilizar los diversos formatos de pregunta mencionados en el apartado de "Elaboración de la pregunta de investigación"

Algo fundamental a resaltar, es cuando se plantea la estrategia metodologica, es común pensar que solamente es necesario hacer una busqueda exhaustiva de una base de datos, un ejemplo de esto es Medline, la cual es una de las bases de datos más grandes que existen, pero es posible que debido al criterio que utiliza para agregar artículos a esta, algunos pasen desapercibidos y no sean integrados, por lo cual, si solo se busca en una base de datos, se podría perder efectividad de la estrategia metodológica (Lawrence, 2008); cabe destacar, que no hay una cifra exacta sobre cuantos artículos y/o bases de datos hay que revisar, ya que se pueden encontrar RS y/o MA que presentan revisiones que superan los miles de artículos revisados a otras en donde con mucho esfuerzo se llegan a unos cuantos centenares; lo que sí está completamente comprobado es que dependiendo de la pregunta de investigación pueden existir una mayor o menor cantidad de artículos publicados (Web of Science [WOS], 2022), por lo cual es incorrecto óel obsesionarse con tratar de igualar una revisión con otra.

También es importante resaltar la importancia que tiene la revisión de bibliografía en la literatura gris, la cual consiste en cualquier tipo de información, que puede o no estar en línea, como pueden ser resúmenes de conferencias, erratas y cartas, registros de ensayos y/o protocolos, revisiones regulatorias e informes de estudios clínicos, adicionalmente, existen bases de datos cuya finalidad es recopilar este tipo de información, como lo son BIORXIV, MEDXIV, EAGLE, SIGLE, HMIC y NTIS.

Criterios

Anteriormente se describió la importancia de fomentar la objetividad dentro de las RS y MA; para lo cual es necesario el realizar un conjunto de criterios de selección, ante las diversas publicaciones que se encontrarán, generalmente se maneja una descripción sobre los tipos de estudios que se intentan encontrar, los tipos de participantes, las intervenciones y las medidas de resultado (los cuales están directamente asociados a nuestra pregunta de investigación); esto con la finalidad de mantener homogeneidad en el trabajo, ya que al no realizar este paso, se estará dando lugar a un sesgo en el estudio.

Es fundamental el establecer los criterios de inclusión y exclusión; aquí se debe ser totalmente claro, en qué tipo de características se buscan en las publicaciones para poder incluirlas en la RS, aunque algunas veces se puede estar satisfecho con un artículo, habrá algun detalle que no esté acorde a los demás criterios que se han seleccionado, por esta razón existen los criterios de exclusión, los cuales sirven para dilucidar estos casos, ya que también se establecerá que a pesar de que cuenten con todo lo que se encuentra en los criterios de inclusión, se puede excluir ese artículo, por carecer o tener algunas otras cosas que lo que harían es perder la homogeneidad en la investigación.

Diseño de recolección de datos

Una vez recuperadas todas las unidades de estudio (artículos originales y/o reporte de casos), es fundamental el realizar un ordenamiento para facilitar su proceso de revisión, para lo cual se pueden utilizar diversos softwares o incluso servicios en línea que ayudan a extraer información general como puede ser: autores, año de publicación, título, modelo de estudio (incluyendo sus características), metodologías, número de individuos, intervención, dosificación de la intervención, resultados, análisis estadísticos, entre otros. Con la finalidad de considerar a la pregunta de investigación junto a los criterios de selección para evitar la inclusión de sesgos.

Validaciones

Cuando una persona está decidida a realizar una RS o profundizar más en el área de análisis, tras la implementación de un MA, es necesario tener en cuenta diversas características al momento de la inclusión de estudios para el trabajo, ya que es necesario preguntar aspectos como: ¿Realmente son válidos los estudios que decidí incluir? ¿Es necesario evaluar los estudios como individuales o como un conjunto? Cada una de estas preguntas son necesarias de responder, ya que de no

hacerse, se podría afectar directamente, en el intervalo de confianza, fomentando una estimación incorrecta sobre el efecto de la intervención de interés.

Si se desea llevar a cabo una revisión adecuada, es necesario dimensionar el estudio a través de la validación externa e interna. La primera consiste en el análisis y planteamiento sobre la funcionalidad, aplicabilidad y propiedad que presenta la pregunta de investigación, los resultados del estudio y la finalidad que tendrá el estudio una vez concluido (Andrade, 2018).

La segunda es la validación interna, la cual se precisa en la revisión metodológica, con la finalidad de generar calidad metodológica a través de la inclusión de sesgo (Brooke y Finlayson, 2021). A su vez, el sesgo se define como un error sistemático, o desviación de la verdad, en resultados o inferencias Cabe destacar, que la intrusión de sesgos puede llevar a subestimar o sobreestimar el verdadero efecto de la intervención, por lo cual es indispensable analizar las diversas direcciones, magnitudes, sustancialidad, debido a que algunas metodologías pueden llegar a ser imparciales o subjetivas, de manera que es importante tomar en cuenta la probable presencia de inclusión de riesgo de sesgo (Tabla 1).

Planeación del metaanálisis

Si se quiere realizar un MA hay que tomar en cuenta diversas características, principalmente hay que considerar que en estos tipos de trabajos, hay un análisis de análisis, combinando cada resultado de investigación; por esta razón es considerado como la cúspide de aumento de evidencia. Debido a esto, para dar inicio con la planeación es necesario conocer los antecedentes, y si estos presentan similitudes entre ellos, ya que en el MA es fundamental considerar la heterogeneidad, este concepto se refiere a la variabilidad preexistente entre los estudios de una RS, la finalidad es incluir la menor heterogeneidad posible. Cabe destacar, que la heterogeneidad puede ser entendida principalmente por tres tipos: Clínica, Metodológica y Estadística (Fletcher, 2007) (Tabla 2). Otro aspecto para considerar, es la sensibilidad, la cual opera a través de la toma de decisiones, en donde algunas son claras y fáciles de dilucidar, debido a su carácter objetivo y no contencioso, mientras que algunas serán arbitrarias o poco claras. Además, es fundamental tomar en consideración el cambio de los resultados del MA bajo diferentes supuestos relacionados con las razones de estos efectos. En algunos análisis de sensibilidad se pueden especificar la asunción de heterogeneidad, tomando en consideración que el análisis de sensibilidad muestra que el resultado general y las conclusiones no se ven afectados por las diferentes decisiones que podrían tomarse durante el proceso de revisión, los resultados de la revisión pueden considerarse con un mayor grado de certeza.

Tabla 1. Clasificación de Sesgos tomado de Higgins et al. (2021).

Tipo de Sesgo	Descripción
Sesgo de Selección	Diferencias sistemáticas entre las características de referencias entre los grupos que fueron comparados
Sesgo de Desempeño	Diferencias sistemáticas entre grupos en la atención que se brinda, o en la exposición a factores distintos a las intervenciones de interés
Sesgo de Detección	Diferencias sistemáticas entre grupos en cómo se determinan los resultados.
Sesgo de Deserción	Diferencias sistemáticas entre grupos en las exclusiones de un estudio.
Sesgo de Notificación	Diferencias sistemáticas entre hallazgos informados y no informados.

Tras haber analizado las distintas tomas de decisiones, es fundamental realizar un análisis sobre el tipo de datos y medidas efecto (Tabla 3), ya que existirán algunos estudios que van a ser fundamentales para la RS, pero tal vez por sus características, estos no puedan ser agregados al MA que queremos realizar, por lo cual, primero se tiene que revisar con qué datos se está trabajando, la mayoría de los MA suelen manejar datos dicotómicos o continuos pero estos no son los únicos que existen, ya que también se encuentran datos del tipo ordinal, recuentos de eventos poco frecuentes y tiempo hasta el evento.

Tabla 2. Tipos de heterogeneidad, elaboración propia.

Tipo de Heterogeneidad	Descripción		
Clínica	**Participantes:** Características diversas entre la condición, edad, género, localización, entre otros	**Intervenciones:** Características diversas entre la intensidad/cantidad de datos de dosis, duración, modo de administración, control, entre otros.	**Desenlaces:** Variaciones entre la duración del seguimiento, medición, suceso, entre otros.
Metodológica	**Realización:** Variaciones a nivel de sesgo, análisis y sensibilidad.	**Diseño:** Se refiere cuando existen diferencias en datos aleatorios vs no aleatorios, cruzado vs paralelo, individuales vs conglomerados, entre otros.	
Estadística	Es una consecuencia de la diversidad clínica y/o metodológica	Se manifiesta cuando los efectos de la intervención observados son más diferentes entre sí, debido a un error aleatorio	Variabilidad en los efectos de intervención

Tabla 3. Medidas de efecto y Tipo de datos, traducido de Deeks et al. (2022).

Tipo de Datos	Descripción	Ejemplo	Cálculo
Dicotómico	Donde el evento de cada individuo solamente tiene dos posibles respuestas	Vida o muerte	https://bit.ly/3lPctah
Continuo	Donde el resultado de cada individuo presenta una respuesta numérica (medida o cantidad)	Niveles de Colesterol	https://bit.ly/3LXkPHh
Ordinal	Cuando el resultado está dado a través de un conteo de categorías y estas son sumadas	Ausente, baja, media, alta	https://bit.ly/38rCgIA
Conteos y Tasas	Se da a través del conteo del número de eventos que experimenta el individuo	Número de infartos	https://bit.ly/38rCb1g
Tiempo hasta el evento	Cuando se analiza el tiempo hasta que ocurre el evento, pero donde no todos los individuos en el estudio experimentan el evento (datos censurados).	Tiempo de supervivencia	https://bit.ly/3GtKQgm

Una vez que se ha definido que tipo de datos se tienen, y como se interpretarán sus medidas de efecto, se deberá analizar sobre qué tipo de análisis estadístico se aplicará, este dependerá de las características que tengan los estudios; generalmente se considera tomar dos vertientes, una de ellas consiste en tomar el modelo de efectos fijos, el cual asume que todos los estudios miden un mismo efecto del tratamiento, estima este efecto único y si no hubiera error aleatorio (muestral), todos los resultados serán idénticos. Mientras que, la segunda vertiente consiste en tomar en consideración el modelo de efectos aleatorios, el cual asume que el efecto del tratamiento varía entre estudios, estima el promedio de la distribución de los efectos y pondera por la variabilidad intra-estudio y entre-estudio (Tufanaru et al., 2015). En pocas palabras, el modelo de efectos fijos se usará cuando se tengan estudios similares y estos no presenten diferencias entre ellos, mientras que el modelo de efectos aleatorios toma en consideración las variaciones y asume que los estudios son diversos, por lo cual su análisis se basa en las diferencias existentes.

Por otro lado, hay que entender que la heterogeneidad no solamente es un concepto, por lo cual es recomendable evitar su inclusión en los trabajos; al mismo tiempo va a ser una herramienta estadística importante al momento de analizar el diagrama de árbol (forest plot), el cual va a ser una herramienta gráfica en donde se plasman los resultados del MA, una vez que se haya realizado, por lo cual hay que profundizar en cómo podemos identificar la heterogeneidad.

Una prueba estadística muy recurrida, es la Cochrane's Q-test (heterogeneity x^2 test), la cual contrasta la hipótesis nula de la homogeneidad; generalmente tiene poca potencia cuando se utiliza en MA que tienen pocos estudios; es capaz de identificar las diferencias clínicas irrelevantes, siempre y cuando exista un análisis de muchos estudios y, presente respuesta restringida (si/no), poco útil si la heterogeneidad es inevitable. A nivel gráfico (una vez generado el forest plot), habrá que analizar dos características, la primera es: Si $P < 0.10$ (0.05), se tendrá heterogeneidad. Mientras que la segunda es: si existe una estadística de x^0 grande en relación con su grado de libertad. La segunda forma de identificación es a través de las medidas estadísticas; en este rubro podemos encontrar dos formas de identificar la heterogeneidad: Higgin's H-test (I^2) y el τ^2. La I^2 mide la presencia de heterogeneidad basada en un porcentaje, en donde el valor entre más cercano este a 0, la ponderación de los estudios es homogénea; y entre más cercano este a 100, existiría un mayor grado de heterogeneidad, para ello hay un rango de interpretación (Deeks et al., 2022), como se observa en la tabla 4.

Tabla 4. Rangos para valorar el porcentaje de heterogeneidad, tomado de Deeks et al., (2022).

0% a 40%: puede que no sea importante;
30% a 60%: puede representar una heterogeneidad moderada *;
50% a 90%: puede representar una heterogeneidad sustancial *;
75% a 100%: heterogeneidad considerable *.

* La importancia del valor observado de I^2 depende de (i) la magnitud y dirección de los efectos y (ii) la fuerza de la evidencia de heterogeneidad (p. Ej., El valor de P de la prueba de x^2 o un intervalo de confianza para I^2). Si $I^2 >$ 70% no se recomienda llevar a cabo (Deeks et al., 2022).

Finalmente, τ^2 va a cuantificar la heterogeneidad τ^2 elevada → heterogeneidad → alta variación de efectos verdaderos, cabe destacar que esta solamente es aplicable para modelos de efectos aleatorios.

Es muy importante destacar, que hay diversas formas de manejar la heterogeneidad, ya que podemos ignorarla a través del modelo de efectos fijos; incluirla por medio del modelo de efectos aleatorios, y si en el trabajo existe una heterogeneidad elevada, no es para asustarse, ya que, las heterogeneidades pueden explicarse, generalmente se realiza a través del análisis de subgrupos, cuando los grupos son subdivididos, se puede disminuir significativamente la heterogeneidad; otra forma de explicarla es por medio de meta-regresiones, tasa de control, covariables, etc.

Es notable observar que diversos autores han tomado interés sobre el apoyo hacia personas ajenas al área de la medicina basada en evidencias, Muka et al. (2019) es uno de dichos autores, su lectura es amena, pero no esclarece algunas dudas simples sobre el desarrollo de RS y/o MA, ya que la elaboración es demasiado técnica y un estudiante no podría llegar a comprenderla en su totalidad, mientras que el trabajo de Siddaway et al. (2018), explica los conceptos y la razones por las cuales es relevante elaborar este tipo de trabajos. Por otra parte, una de las principales problemáticas de su artículo, es que no se profundiza sobre las explicaciones estadísticas o sobre tipos específicos de RS y MA, como lo hace Cronin et al. (2018) en su trabajo para elaborar RS y MA a través de pruebas de imagen, de igual manera, Muller et al. (2018), demuestra cómo elaborarlas, pero con estudios observacionales.

Otra problemática que tendría algún lector principiante es, que algunas de las guías que están bien explicadas y redactadas, podrían no estar en un idioma comprensible para el lector (barrera de idioma), un ejemplo de esto es el trabajo de Shin (2015), el cual explica a la perfección los aspectos básicos sobre la medicina basada en evidencias, algunas problemáticas e inclusive describe imágenes para ejemplificar el uso, aplicación y explicación de un forest plot, pero el problema que tendría su trabajo es que se encuentra en coreano, el cual no supera las 100 mil personas en el mundo (Eberhard et al., 2022).

Conclusiones

La RS y MA son dos herramientas que sirven para incrementar la evidencia en distintas ramas de investigación, por lo cual, se logró identificar que ya existen diversas guías para la elaboración de RS y MA, pero presentan problemáticas como puede ser la barrera del lenguaje y sobre todo la inclusión de tecnicismos que de no ser experto en el área es difícil de comprender. Por otra parte, se logró realizar una guía práctica en lenguaje sencillo para la elaboración de RS y MA, la cual abarca siete apartados que constan desde la elaboración de la pregunta de investigación hasta la realización de la síntesis cuantitative (MA).

Referencias

American Psychological Association (2008). Evidence-Based Practice in Psychology. https://bit.ly/3gYQX3A

Andrade, C (2018). Internal, External, and Ecological Validity in Research Design, Conduct, and Evaluation. *Indian J. Psychol. Med.*, 40(5), 498-499. https://doi.org/10.4103/IJPSYM.IJPSYM_334_

Andrade, C. (2020). Understanding the Basics of Meta-Analysis and How to Read a Forest Plot: As Simple as It Gets. *J Clin Psychiatry*, 81(5), 20f13698. https://doi.org/10.4088/JCP.20f13698

Brooke, B. S., Finlayson, S. R. G. (2021). Critical Assessment of Surgical Outcomes and Health Services Research en C. Townsend (Ed.), Sabiston Textbook of Surgery (21 ed., p. 165). Elsevier.

Centro Cochrane Iberoamericano, traductores (2011). Manual Cochrane de Revisiones Sistemáticas de Intervenciones, versión 5.1.0. Disponible en: https://bit.ly/2XFYWcz

Cooper, C., Booth, A., Varley-Campbell, J., Britten, N., Garside, R. (2018). Defining the process to literature searching in systematic reviews: a literature review of guidance and supporting studies. *BMC Med Res Methodo*l, 18(85). https://doi.org/10.1186/s12874-018-0545-3

Cordero, C.P. y Dans, A.L. (2021). Key concepts in clinical epidemiology: detecting and dealing with heterogeneity in meta-analyses. *J Clin Epidemiol*, 130, 149-151. https://doi.org/10.1016/j.jclinepi.2020.09.045

Cronin, P., Kelly, A.M., Altaee, D., Foerster, B., Petrou, M. y Dwamena, B.A. (2018). How to Perform a Systematic Review and Meta-analysis of Diagnostic Imaging Studies. *Radiol Health Serv Res*, 25(5), 573-593. https://doi.org/10.1016/j.acra.2017.12.007

Deeks, J.J., Higgins, J.P.T., Altman, D.G. (2022) Chapter 10: Analysing data and undertaking meta-analyses. In: Higgins, J.P.T., Thomas, J., Chandler, J., Cumpston, M., Li, T., Page, M.J., Welch, V.A. (editors). Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions version 6.3 (updated February 2022). Cochrane. Available from https://bit.ly/38GtMHr

DeJesus, J.M., Callanan, M.A., Solis, G. y Gelman, S.A. (2019). Generic language in scientific communication. *Proc Natl Acad Sci*, 116(37), 18370-18377. https://doi.org/10.1073/pnas.1817706116

Eberhard, D.M., Simons, G.F. y Fennig, C.D. (2022). Ethnologue: Languages of the World. SIL International. Online version: https://www.ethnologue.com/language/kor

Fletcher J. (2007). What is heterogeneity and is it important? *BMJ*, 334(7584): 94-96. https://doi.org/10.1136/bmj.39057.406644.68

Higgins, J.P.T., Savović, J., Page, M.J., Elbers, R.G., Sterne, J.A.C. (2021). Chapter 8: Assessing risk of bias in a randomized trial. In: Higgins, J.P.T., Thomas, J., Chandler, J., Cumpston, M., Li, T., Page, M.J., Welch, V.A. (editors). Cochrane Handbook for Systematic Reviews of

Interventions version 6.2 (updated February 2021). Cochrane. Available from www.training.cochrane.org/handbook

Kadic, J.A., Fidahic, M., Vujcic, M., Saric, F., Propadalo, I., Marelja, I., Dosenovic, S. y Puljak, L. (2016). Cochrane plain language summaries are highly heterogeneous with low adherence to the standards. *BMC Med Res Methodol*, 16(61), 1-4. https://doi.org/10.1186/s12874-016-0162-y

Lau, J., Ioannidis, P.A. y Schmid, C.H. (1997). Quantitative Synthesis in Systematic Reviews. *Ann Int Med*, 127(9), 820-826. https://doi.org/10.7326/0003-4819-127-9-199711010-00008

Lawrence, D.W. (2008). What is lost when searching only one literature database for articles relevant to injury prevention and safety promotion? *Inj Prev*. 14(6), 401-404. http://dx.doi.org/10.1136/ip.2008.019430

McManus, R.J., Wilson, S., Delaney, B.C., Fitzmaurice, D.A., Hyde, C.J., Tobias, R.S., Jowett, S., Hobbs, F.D.R. (1998). *BMJ*. 317, 1562-1563. https://doi.org/10.1136/bmj.317.7172.1562

Manchikanti, L. (2008). Evidence-based medicine, systematic reviews, and guidelines in interventional pain management, part I: introduction and general considerations. *Pain Physician*, 11(2), 161-186. https://bit.ly/3NMiq3B

Muller, M., D'Addario, M., Egger, M., Cevallos, M., Dekkers, O., Mugglin, C. y Scott, P. (2018). Methods to systematically review and meta-analyse observational studies: a systematic scoping review of recommendations. *BMC Med Res Methodol*, 14, 44. https://doi.org/10.1186/s12874-018-0495-9

Muka,T., Glisic, M., Milic, J., Verhoog, S., Bohlius, J., Bramer, W., Chowdhury, R. y Franco, O. H. (2020). A 24-step guide on how to design, conduct, and successfully publish a systematic review and meta-analysis in medical research. *Eur J Epidemiol*, 35, 49-60. https://doi.org/10.1007/s10654-019-00576-5

Peters, J.K., Sutton, A.J., Jones, D.R., Rushton, L., Abrams, K.R. (2006). A systematic review of systematic reviews and meta-analyses of animal experiments with guidelines for reporting. *J Environ Sci Health B*., 41(7), 1245-1258. https://doi.org/10.1080/03601230600857130

Scheidt, S., Vavken, P., Jacobs, C., Koob, S., Cucchi, D., Kaup, E., Wirtz, D.C. y Wimmer, M.D. (2019). Systematic Reviews and Meta-analyses: Reading, understanding, interpreting. *Z Orthop Unfall*, 157(4), 392-399. https://doi.org/10.1055/a-0751-3156

Shailes, S. (2017). Plain-language Summaries of Research: Something for everyone. *eLife*, 6, e25411. DOI: 10.7554/eLife.25411

Shin, W.J. (2015). An Introduction of the Systematic Review and Meta-Analysis. *Hanyang Med Rev*, 35, 9-17. http://dx.doi.org/10.7599/hmr.2015.35.1.9

Siddaway, A.P., Wood, A.M. y Hedges, L.V. (2019). How to Do a Systematic Review: A Best Practice Guide for Conducting and Reporting Narrative Reviews, Meta-Analyses, and Meta-Syntheses. *Annu Rev Psychol*, 70, 747-770. https://doi.org/10.1146/annurev-psych-010418-102803

Trinder L. (2006). Introduction: The Context of Evidence-Based Practice: In: Trinder L. (Ed.), Evidence-Based Practice: A CRITICAL APPRAISAL (6th Ed, p. 2) BlackweII Science.

Tufanaru, C., Munn, Z., Stephenson, M., Aromataris, E. (2015). Fixed or random effects meta-analysis? Common methodological issues in systematic reviews of effectiveness. Int J Evid Based Healthc., 13(3): 196-207. DOI: 10.1097/XEB.0000000000000065

Villasís-Keever, M.A., Rendón-Macías, M.E., García, H., Miranda-Novales, M.G. y Escamilla-Núñez, A. (2020). Systematic review and meta-analysis as a support tools for research and clinical practice. *Revista Alergia México*, 67(1), 62-72. https://doi.org/10.29262/ram.v67i1.733

Web of Science (2022). Journal Citation Reports: Learn the Basics. Web of Science. Recuperado el 9 de diciembre del 2022, https://clarivate.libguides.com/jcr

Wright, R.W., Brand, R.A., Dunn, W. y Spindler, K.P. (2007). How to write a systematic review. *Clin Orthop Relat Res,* 455: 23-29. DOI: 10.1097/BLO.0b013e31802c9098

QUÍMICA AMBIENTAL

Higiene y Seguridad

Determinación de consecuencias ocasionadas por la explosión de nitrato de amonio en Celemania, Coahuila

Soto Pacheco Samantha Abigail*, Alcántara Garduño Martha Elena

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

*Autor para correspondencia: s.soto9904@gmail.com

Recibido:
04/mayo/2022

Aceptado:
28/noviembre/2022

Palabras clave:
Nitrato de amonio, material explosivo, accidente carretero

Keywords:
Ammonium Nitrate, explosive, road accident

RESUMEN

Se realizó la simulación de la dispersión de gases liberados y las ondas de sobrepresión generadas por la explosión de 25 toneladas de nitrato de amonio (NH_4NO_3) que se trasladaban en la carretera federal 30, a un costado del Ejido de Celemania, Coahuila, México. Como consecuencia, fallecieron 28 personas, hubo 250 lesionados, daños materiales en los inmuebles del poblado, destrucción de vehículos y de la infraestructura carretera. Mediante el software ALOHA® y ecuaciones gaussianas de dispersión atmosférica se determina la zona de afectación producida por las ondas de sobrepresión y por la nube de NO_2 y N_2O_4 liberada a la atmósfera. Se analizan y se proponen las medidas de atención de emergencias, así como las acciones inmediatas que deben aplicar los cuerpos de rescate en presencia de materiales químicos peligros, específicamente de materiales explosivos como el NH_4NO_3.

ABSTRACT

Simulated the dispersion of released gases and overpressure waves generated by the explosion of 25 tons of ammonium nitrate (NH_4NO_3) that moved on Federal Highway 30, to a side of the Ejido de Celemania, Coahuila, Mexico. As a consequence, 28 people died, there were 250 injured, material damage to the town's buildings, destruction of vehicles and road infrastructure. Using the ALOHA® software and Gaussian atmospheric dispersion equations, the zone of affectation produced by the overpressure waves and by the cloud of NO_2 and N_2O_4 released to the atmosphere is determined. The emergency response measures are analyzed and proposed, as well as the immediate actions to be applied by rescue forces in the presence of hazardous chemical materials, specifically explosive materials such as NH_4NO_3.

Introducción

La industria minera se caracteriza por su contribución al desarrollo poblacional y económico. Según los informes del Consejo Internacional de Minería y Metales (ICMM), se estima que alrededor de 81 naciones dependen de ella (ICMM, 2016), incluyendo a México, ya que al ocupar el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial este sector se mantiene como una de las ramas productivas que atrae mayor inversión al país (SGM, 2019). Sin embargo, se ha dejado de lado que también es reconocida por ser una de las operaciones más riesgosas, debido a las técnicas, uso de maquinarias y/o por la naturaleza de la mina. Ante esto, los países que la desarrollan implementan leyes y normativas que preserven la seguridad de las personas involucradas.

El uso de explosivos resulta ser el método más frecuente para las operaciones de voladura y perforación de roca en las minas a cielo abierto y subterráneas, ya que se considera que no existe ningún sistema mecánico que iguale la capacidad de fragmentación que la energía de una carga explosiva, siendo el NH_4NO_3 el protagonista para la demolición (James y Raji, 2012). Este compuesto se encuentra principalmente como un sólido cristalino incoloro y/o blanco, el cual es altamente soluble en agua; normalmente se puede manipular de forma fácil y segura; sin embargo, su alta venta en el mercado minero se debe al bajo costo y a la facilidad con la que puede detonar en ciertas circunstancias, incluyendo temperaturas altas (> 210 °C) y la presencia de impurezas como materiales orgánicos, metales y azufre, además de que al mezclarlo con algún combustible (*fuel oil*) se forma el ANFO (*Ammonium Nitrate Fuel-Oil*), el componente principal para la producción de material explosivo industrial (Awais *et al.*, 2020). Desafortunadamente, esta capacidad de detonación también ha sido aprovechada por diversos grupos terroristas que lo han mezclado con gasolina y queroseno para fabricar bombas (El País, 2011). En consecuencia, el NH_4NO_3 es responsable de numerosos desastres industriales, entre los que se mencionan:

El 2 de abril de 1916, se reportó por primera vez la detonación de 700 toneladas de NH_4NO_3 almacenado en la Compañía de Carga de Explosivos, en Reino Unido, ocasionando la muerte de 115 personas y 64 heridos (Historic England, 2016).

El 21 de septiembre de 1921 en la conocida planta de fertilizantes BASF, en Alemania, detonaron 4 500 toneladas de compuesto, ocasionando más de 500 personas fallecidas, 1917 heridos y 1 036 edificios totalmente destruidos en la ciudad (BASF, 2021).

El 4 de agosto de 2020 en Beirut, 2 750 toneladas de este material almacenado por aproximadamente 6 años detonaron de manera masiva, resultando al menos 220 muertes, 7 000 heridos y cientos de desaparecidos (Gending *et al.*, 2021).

Cabe mencionar que México no ha sido la excepción. El 9 de septiembre de 2007, un tractocamión que llevaba acoplado un semirremolque, perteneciente a la empresa Fletes y Traspaleos, S. A. de C.V., cargó mil sacos de 25 kilogramos (Kg) cada uno (25 toneladas) de NH_4NO_3, producido por la empresa Explosivos Mexicanos ORICA S.A. de C.V. El vehículo salió de la planta a las 19:40 horas con destino a la ciudad de Coquimaltán, Colima, y aproximadamente quince minutos después de su salida, en el kilómetro 37+300, de la carretera federal 30 Monclova-San Pedro, tramo Cuatro Ciénegas, a un costado del Ejido de Celemania, Coahuila, el tractocamión impactó de frente con una camioneta particular, tipo pick up, provocando un incendio por combustión de diesel y gasolina. Alrededor de 20 minutos después se suscitaría una explosión ocasionando una onda de sobrepresión que afectó 10 kilómetros (Km) a la redonda (CNDH, 2007; García, 2020), dejando un saldo de 28 personas muertas donde 3 de ellas eran reporteros que cubrían los hechos, y 250 personas lesionadas, de las cuales al menos 12 tuvieron pérdida de uno o más miembros de su cuerpo (Proceso, 2007); los daños en la infraestructura involucraron a 67 viviendas, donde 12 resultaron con afectaciones haciéndolas inhabitables; además, 50 vehículos fueron destruidos, incluidos una ambulancia, un camión de rescate, una patrulla y un autobús (Ramos, 2007). La explosión generó un cráter de aproximadamente 25 metros (m) de diámetro y 2.5 m de profundidad (CNDH, 2007), además de la destrucción de parte de la carpeta asfáltica. Con lo anterior, resulta esencial evaluar y determinar la magnitud del daño ocasionado por esta explosión en términos humanos, ambientales y económicos y de esta manera conocer las acciones que deben implementarse cuando se presente algún accidente con materiales peligrosos (MATPEL).

Objetivos

1. Determinar la extensión de la zona afectada por la onda de sobrepresión ocasionada por la detonación de 25 toneladas de NH_4NO_3, mediante la resolución de modelos numéricos y la simulación de la explosión en el software ALOHA®.
2. Determinar el área de dispersión de los gases generados (NO_2 y N_2O_4) y liberados a la atmósfera por la explosión de NH_4NO_3 usando ALOHA® y modelos numéricos gaussianos.

3. Proponer las acciones de atención inmediata que deben de llevar a cabo los cuerpos de primera respuesta (bomberos, protección civil, guardia nacional, policía estatal o local, entre otros) en caso de accidentes que involucren NH_4NO_3, aplicando lo establecido en el Sistema de Comando de Incidentes.

En este trabajo, para determinar las afectaciones producidas por las ondas de sobrepresión se utilizan ecuaciones numéricas, entre las cuales se encuentra el modelo de Sadovsky, Pasquill-Gifford y Holland para el cálculo de la magnitud de sobrepresión y el modelo equivalente de trinitrotolueno (TNT) que producen las mismas consecuencias que la cantidad de NH_4NO_3 involucrado en el accidente. Asimismo, se utiliza el modelo de dispersión Gaussiano para determinar la concentración de los gases contaminantes en algún punto de interés a partir del origen de la explosión. De manera paralela, se emplea el software ALOHA® por su capacidad para determinar la tasa de emisión a la cual los gases químicos generados escapan a la atmósfera, así como la distancia de las zonas afectadas por la explosión, desde su punto de origen. Lo anterior, a partir de la búsqueda de información física y química del compuesto y los datos geográficos y meteorológicos del lugar donde ocurrió el evento. Posteriormente, con base en las recomendaciones de la GRE (Guía de Respuesta a Emergencias) y el Sistema de Comando de Incidentes, se proponen medidas y acciones a realizar por los cuerpos de primera respuesta ante algún incidente que involucre NH_4NO_3.

Reacción Química

El NH_4NO_3 transportado, mezclado con el diesel y gasolina de los vehículos provocó la formación de una mezcla explosiva similar al ANFO, generando como productos de la reacción gases en su mayor parte, entre ellos, CO_2, O_2, N_2, NO, NO_2 y CO, siendo los tres últimos los que se producen en menor proporción pero que son altamente dañinos por su toxicidad (Sanz *et al*., 1993). Con lo anterior y dado que, no existe una fórmula química estándar para el petróleo-diésel se utiliza la fórmula simplificada (Maldonado, 2018; Santisteban, 2019), la reacción involucrada resultante es descrita como:

Oxidante +Hidrocarburo (diesel/gasolina) → H_2O + CO_2 + N_2 + NO_2

$$7NH_4NO_3 + CH_2 \rightarrow 15H_2O + CO_2 + 6N_2 + 2NO_2$$

Considerando la estequiometría de la reacción y la cantidad de material explosivo que se estaba transportando, en este caso 23.75 toneladas debido a que la pureza del NH_4NO_3 comercial es del 95%, se espera que como producto derivado de la explosión se liberen aproximadamente 892 377. 490 mol o bien 3 900.113 Kg de NO_2. Cabe mencionar, que por la naturaleza de la reacción reversible de descomposición del NO_2, y por las condiciones de alta temperatura, fue posible que se produjera también una nube del gas N_2O_4.

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$$

De esta manera y siguiendo el mismo cálculo estequiométrico, la cantidad de N_2O_4 producido es idéntico al del NO_2, es decir, 3 900.113 Kg. La reacción de combustión involucrada se caracteriza por su alta exotermicidad, por lo que utilizando la entalpía de formación (H_f)de los reactivos y productos es posible determinar la entalpía de reacción (H_r) generada por la explosión, dando como resultado que para 23.75 toneladas de NH_4NO_3 la energía liberada fue de -65 107.862 Mcal.

Desarrollo numérico

Existen diversos modelos empíricos para la determinación de afectaciones y consecuencias por la detonación de explosivos, pirotecnia o sustancias inestables. Sin embargo, el más empleado es el modelo de equivalente en TNT que produciría las mismas afectaciones que la cantidad de un diferente material involucrado (Díaz *et al*., 2006); por lo tanto, este modelo resulta adecuado para el accidente en estudio.

La masa equivalente se determina a partir de la cantidad de sustancia explosiva involucrada y el factor de equivalencia (Ec. 1).

$$W_{TNT} = fW_{exp}$$

Ec. 1

Donde:

W_{TNT}: Masa equivalente de TNT [Kg]

W_{exp}: Masa de sustancia explosiva [Kg]

f: Factor de equivalencia [$Kg_{TNT}/Kg_{explosivo}$]

Con el valor de W_{TNT}, se determina la distancia escalada (Z) (Ec. 2), es decir, la relación existente entre la distancia real del centro de la explosión al lugar de interés (R) y la raíz cúbica de la W_{TNT}.

$$Z = \frac{R}{W_{TNT}^{1/3}}$$

Ec. 2

Donde:

Z: Distancia escalada [$m/Kg^{1/3}$]

R: Distancia objetivo de interés [m]

W_{TNT}: Masa equivalente de TNT [kg]

Otros parámetros que se ven involucrados, es la sobrepresión máxima o lateral (P_s), el impulso escalado (i_{TNT}) y el impulso mecánico (i), siendo el primero el que

hace referencia a la presión registrada en un sensor situado en alguna estructura, paralelo a la dirección de la onda de choque; el segundo es la magnitud del producto de una fuerza por el tiempo que actúa y el tercero el i_{TNT} total por unidad de superficie (Turmo, 2021).

La relación existente entre los valores de P_s, de i_{TNT} y R de la onda de choque en una explosión, es posible representarla en un diagrama y así determinar la P_s y el i en cada distancia con respecto al origen del accidente.

Asimismo, analíticamente para determinar la sobrepresión lateral se utiliza el modelo de Sadovsky.

$$P_s = 0.085\,\frac{W_{TNT}^{1/3}}{R} + 0.3\left(\frac{W_{TNT}^{1/3}}{R}\right)^2 + 0.8\left(\frac{W_{TNT}^{1/3}}{R}\right)^3 \qquad Ec.\ 3$$

Donde:

P_s: Sobrepresión máxima [MPa]

R: Distancia objetivo [m]

W_{TNT}: Masa equivalente de TNT [Kg]

Para los valores de impulso escalado se hace uso de ecuaciones previamente ajustadas por otros autores, tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Ecuaciones para determinar sobrepresión e impulso escalado. (Díaz et al., 2006).

Intervalo de Z [m/Kg$^{1/3}$]	*Intervalo para P_s [Pa]*	*Ecuación de P_s [Pa]*	*Ecuación de i_{TNT} [Pa·s/ Kg$^{1/3}$]*
$1 \leqslant Z < 10$	$1.13\text{x}10^6$? P_s ? 1100	$P_s = 1.13\text{x}10^6\ Z^{-2.01}$ *(Ec.4)*	$i_{TNT} = 203\ Z^{-0.91}$ *(Ec. 5)*
$10 \leqslant Z \leqslant 200$	11000 P_s ? 400	$P_s = 1.83\text{x}10^5\ Z^{-1.16}$ *(Ec. 6)*	$i_{TNT} = 335\ Z^{-1.06}$ *(Ec. 7)*

A partir de las correspondientes ecuaciones de P_s, i_{TNT} y el intervalo de Z, se obtiene la ecuación característica del impulso mecánico (Ec. 8).

$$i = \alpha W_{TNT}^{1/3} P_s^{\beta}$$

Ec. 8

Donde:

i: Impulso mecánico [Pa·s]

W_{TNT}: Masa equivalente de TNT [kg]

P_s: Sobrepresión lateral [Pa]

α y β son parámetros que dependen del intervalo de Z seleccionado en la tabla 1. Para el intervalo $1 \leqslant Z < 10$ corresponde la ecuación 9 y para el intervalo de $10 \leqslant Z \leqslant 200$ la ecuación 10:

$$i = 3.7x10^{-1} W_{TNT}^{1/3} P_s^{0.45} \qquad Ec.\ 9$$

$$i = 5.2x10^{-3} W_{TNT}^{1/3} P_s^{0.91} \qquad Ec.\ 10$$

Asimismo, dado que la velocidad de la explosión está estrechamente relacionada con la onda de sobrepresión, y ésta en consecuencia decide el tiempo de llegada (t_a), es necesario determinarlo usando la ecuación 11:

$$t_a = \frac{1}{a_x}\int_{r=o}^{r}\left[\frac{1}{1+\frac{6P_s}{7P_a}}\right]^{1/2} dr$$

*Ec.*11

Donde:

t_a: Tiempo de llegada [s]

r: Posición radial [m]

P_s: Sobrepresión [Pa]

P_a: Presión atmosférica [Pa]

α_x: Velocidad del sonido en el aire [m/s]

Con las ecuaciones características se determinan los valores y se representan en un diagrama de *i* versus P_s a intervalos de distancia comprendidos desde los 100 m del centro de la explosión hasta 10 Km, lo cual se observa en la gráfica 1 y en la tabla 2; en esta tabla también se muestran los tiempos de llegada del impacto a una determinada distancia.

Tabla 2. Valores de sobrepresión, impulso mecánico y tiempo de llegada a determinadas distancias del centro de la explosión.

R [m]	*Z [m/Kg$^{1/3}$]*	*Ps [Pa]*	*i_{TNT} [Pa·s/ Kg$^{1/3}$]*	*i [Pa·s]*	*ta [s]*
100	4.221	34435.553	72.801	1656.903	1.15E-07
200	8.441	15410.341	34.918	797.131	2.56E-07
300	12.662	9628.229	22.719	519.574	4.10E-07
500	21.103	5323.556	13.220	303.015	7.42E-07
700	29.545	3603.241	9.254	212.428	1.10E-06
1000	42.207	2382.358	6.341	145.780	1.66E-06
1500	63.310	1488.474	4.126	95.020	2.65E-06
2000	84.414	1066.135	3.041	70.134	3.70E-06
2500	105.517	822.994	2.401	55.416	4.80E-06
3000	126.621	666.111	1.979	45.714	5.93E-06
3500	147.724	557.042	1.680	38.849	7.09E-06
4000	168.827	477.109	1.459	33.741	8.28E-06
4500	189.931	416.179	1.287	29.797	9.49E-06
5000	211.034	368.300	1.151	26.660	1.07E-05
5500	232.138	329.751	1.041	24.108	1.20E-05
6000	253.241	298.093	0.949	21.993	1.32E-05

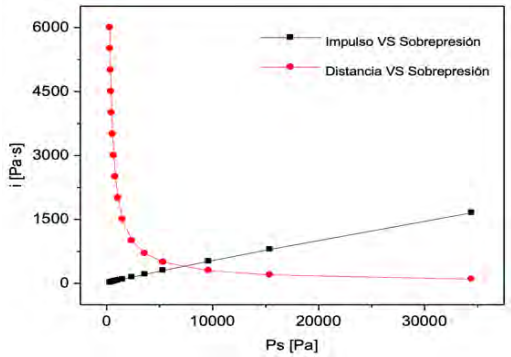


Figura 1. Relación impulso, sobrepresión y distancia de la explosión.

Por otro lado, es importante conocer la concentración de los gases liberados a la atmósfera. Para ello se utiliza el

modelo de dispersión Gaussiano que supone que las concentraciones de contaminante en cualquier punto considerado viento abajo están estabilizadas y no dependen del tiempo (Cusco, 2021). En este caso, se emplea la ecuación general de Pasquill-Gifford basado en la dispersión para determinar la concentración de los contaminantes en un punto espacial (Ec. 12):

$$C(x,y,z) = \frac{G}{2\pi\,\sigma_y\sigma_z u}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right]\left\{exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-h+\Delta h}{\sigma_z}\right)^2\right]+ exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+h+\Delta h}{\sigma_z}\right)^2\right]\right\} \quad Ec.12$$

Donde:

C: Concentración del gas [Kg/m^3]
G: Emisión de gas [Kg/s]
h: Altura de la fuente emisora sobre el nivel del suelo [m]
Δh: Elevación del penacho [m]
z: Distancia en el eje z [m]
u: Velocidad del viento [m/s]
y: Distancia en el eje y [m]
$\sigma_y\sigma_z$: Coeficientes de dispersión en el eje y y z, respectivamente

Para determinar los coeficientes de dispersión, se utilizan las correlaciones de Delance O. Marti:

$\sigma_y = ax^{0.894}$ *Ec. 13*

$\sigma_z = cx^d + f$ *Ec. 14*

Donde:

$\sigma_y\sigma_z$: Coeficientes de dispersión en el eje "y" y "z"
x: Distancia en el eje x [Km]
a, c, d y f: Constantes empíricas para una condición de estabilidad atmosférica

Sin embargo, es necesario conocer la condición de estabilidad atmosférica a la que sucedió el accidente previo a determinar el valor de las constantes; para ello se utilizan las categorías de Pasquill (tablas 3 y 4).

Tabla 3. Categorías de condición de estabilidad atmosférica (De Nevers, 2000).

Velocidad del viento a nivel de suelo a 10 m de altura [m/s]	*Día*			*Noche*	
	Radiación solar incidente [cal/cm²h]				
	Fuerte (> 50)	*Moderada (25-50)*	*Débil (<25)*	*Nubosidad: 4/8*	*Nubosidad: 3/8*
<2	A	A-B	B	F	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D

Tabla 4. Constantes para σ en función de distancia a nivel de piso y condición de estabilidad atmosférica (Delance, 1976).

Condición de estabilidad	***a***	***x ⍰ 1 Km***			***x ⍰ 1 Km***		
		c	***d***	***f***	***c***	***d***	***f***
A	213	440.80	1.94	9.27	459.70	2.09	-9.60
B	156	106.60	1.15	3.30	108.20	1.10	2
C	104	61	0.91	0	61	0.91	0
D	68	33.20	0.73	-1.70	44.50	0.52	-13
E	50.5	22.80	0.68	-1.30	55.40	0.31	-34
F	34	14.35	0.74	-0.35	62.60	0.18	-48.60

Las categorías se clasifican como: A la más inestable, B es moderadamente inestable, C es ligeramente inestable, D es la clase neutral, E es ligeramente estable y F es la más estable.

Por otro lado, la elevación del penacho (Δh) es la diferencia entre la altura de la línea final y la altura inicial de la fuente, que se obtiene a partir de la ecuación de Holland (Ec. 15):

$$\Delta h = \frac{V_s d}{u}\left(1.5 + 2.68x10^{-3} * P * d * \frac{T_s - T_a}{T_s}\right) \quad Ec.\ 15$$

Donde:

Δh: Elevación del penacho por encima de la fuente emisora [m]
V_s: Velocidad de salida del contaminante [m/s]
d: Diámetro interior del conducto de emisión [m]
u: Velocidad del viento [m/s]
P: Presión atmosférica [mbar]
Ts: Temperatura del compuesto [K]
Ta: Temperatura ambiente atmosférica [K]

Es importante mencionar que la constante 2.68x10^{-3} está expresada en mbar^{-1}m^{-1}, y que el valor obtenido de Δh debe corregirse al multiplicar la condición de estabilidad y su factor correspondiente de acuerdo con la tabla 5.

Tabla 5. Factores de corrección para Δh (Cusco, 2021).

Condición de estabilidad	***Factor de corrección***	***Condición de Estabilidad***	***Factor de corrección***
A, B	1.15	D	1.00
C	1.10	E, F	0.85

Con base en lo anterior se determinó la concentración de gases NO_2 y N_2O_4 para distancias comprendidas desde los 100 m del punto de la explosión hasta 10 Km. Los resultados son mostrados en la tabla 6.

Tabla 6. Concentración de gases NO_2 y N_2O_4 a diversas distancias del centro de la explosión.

x [Km]	***y [m]***	***z [m]***	σ_y	σ_z	***C [Kg/m³]***	***C NO_2 [ppm]***	***C N_2O_4 [ppm]***
0.1	20	25	8.68E+00	4.55E+00	4.91E+02	2.60E+08	6.89E+13
0.2	40	50	1.61E+01	8.64E+00	3.45E+00	1.83E+06	4.84E+11
0.3	60	75	2.32E+01	1.22E+01	9.74E-02	5.16E+04	1.37E+10
0.5	100	125	3.66E+01	1.84E+01	4.74E-04	2.51E+02	6.66E+07
0.7	140	175	4.94E+01	2.39E+01	7.14E-06	3.78E+00	1.00E+06
1	200	250	6.80E+01	3.15E+01	3.77E-08	2.00E-02	5.29E+03
1.5	300	375	9.77E+01	4.19E+01	5.00E-12	2.65E-06	7.02E-01
2	400	500	1.26E+02	5.06E+01	7.94E-16	4.21E-10	1.11E-04
2.5	500	625	1.54E+02	5.84E+01	1.48E-19	7.85E-14	2.08E-08
3	550	750	1.82E+02	6.54E+01	7.56E-23	4.00E-17	1.06E-11
3.5	600	875	2.08E+02	7.19E+01	3.36E-26	1.78E-20	4.72E-15
4	800	1000	2.35E+02	7.80E+01	1.97E-30	1.04E-24	2.76E-19

x [Km]	y [m]	z [m]	σ_y	σ_z	C [Kg/m³]	$C\,NO_2$ [ppm]	$C\,N_2O_4$ [ppm]
4.5	900	1125	2.61E+02	8.37E+01	5.57E-34	2.95E-28	7.82E-23
5	1000	1250	2.87E+02	8.91E+01	1.69E-37	8.96E-32	2.37E-26
5.5	1100	1375	3.12E+02	9.42E+01	5.46E-41	2.89E-35	7.66E-30
6	1200	1500	3.37E+02	9.92E+01	1.86E-44	9.87E-39	2.61E-33
6.5	1300	1625	3.62E+02	1.04E+02	6.68E-48	3.54E-42	9.36E-37
7	1400	1750	3.87E+02	1.08E+02	2.50E-51	1.32E-45	3.51E-40
7.5	1500	1875	4.12E+02	1.13E+02	9.75E-55	5.16E-49	1.37E-43
8	1600	2000	4.36E+02	1.17E+02	3.95E-58	2.09E-52	5.54E-47
8.5	1700	2125	4.61E+02	1.21E+02	1.65E-61	8.76E-56	2.32E-50
9	1800	2250	4.85E+02	1.25E+02	7.16E-65	3.79E-59	1.00E-53
9.5	1900	2375	5.09E+02	1.29E+02	3.19E-68	1.69E-62	4.47E-57
10	2000	2500	5.33E+02	1.33E+02	1.46E-71	7.74E-66	2.05E-60

Daños en inmuebles e infraestructura

El daño ocasionado por una onda de presión a la infraestructura depende de la sobrepresión máxima y del impulso mecánico, pero también de las circunstancias y características en las que esta infraestructura se encuentre, como son el posible confinamiento parcial, el estado de paredes y ventanas, y la existencia de grietas previas, entre otras (Casal *et al*., 1999). Derivado de esto, existen valores aproximados que relacionan la gravedad del daño con la sobrepresión generada por el incidente, como se observa en la tabla 7.

Tabla 7. Daño producido por explosión (Lees, 1991).

Presión (psig)	*Daño*
0.02	Ruido molesto (137 dB), si es de baja frecuencia (10-15 Hz)
0.03	Ruptura ocasional de ventanas de vidrio grandes que estén bajo tensión.
0.04	Ruido fuerte (143 dB), ruptura de vidrio por la onda sísmica.
0.1	Ruptura de ventanas pequeñas que se encuentren bajo tensión.
0.15	Presión típica de ruptura del vidrio.
0.3	"Distancia segura", límite de proyectiles; daños a techos de casas; ruptura del 10 % de ventanas de vidrios.
0.4	Daño estructural menor limitado.
0.5	Ventanas grandes y pequeñas normalmente estrelladas; daño ocasional a marcos de ventanas.
0.7	Daños menores en las estructuras de las casas.
1.0	Demolición parcial de casas, se vuelven inhabitables.
1.2	Paneles de acero o aluminio corrugado comienzan a pandearse.
1.3	El armazón de acero de edificios revestidos se deforma.
2	Colapso parcial de paredes y techos de casas.
2.5	Límite inferior de daño estructural grave, 50% destrucción de mampostería de la casa.
3	Poco daño a maquinaria pesada (3 000 lb) dentro de edificios industriales; armazones de acero en edificios se deforman y son arrancados de sus cimientos.
4	Demolición de edificios sin armazones o con paneles de acero; ruptura de tanques de almacenamiento.
5-7	Los postes de madera se rompen súbitamente; prensas hidráulicas altas (40 000 lb) en edificios son ligeramente dañadas.
7	Destrucción casi completa de casas.
7-8	Paneles de ladrillo de 8-12 in de espesor no reforzados fallan por corte o flexión.
9	Demolición total de vagones de ferrocarril cargados.
10	Destrucción total de edificios; desplazamiento y daño a maquinaria pesada (7 000 lb), la maquinaria muy pesada (12 000 lb) sobrevive.

Modelación con software ALOHA®

Para determinar la distancia de la onda de sobrepresión y de dispersión de la nube de gases generados por el accidente en estudio se utilizó ALOHA®. Con el fin de tener la mayor precisión, se consultaron los datos atmosféricos en el centro meteorológico de la ciudad de Nadadores, Coah. (CONAGUA, 2010); usando la plataforma Google Maps se determinaron las coordenadas geográficas donde ocurrió la explosión; las características del contenedor del material, en este caso, las del semirremolque del tractocamión se recabaron de las autorizadas por la SCT (SCT, 2014), mientras que la información física y química utilizada para los gases involucrados, fue la que se encuentra disponible en la biblioteca de ALOHA®; los datos para el NH_4NO_3, se obtuvieron en la base de datos de materiales peligrosos, CAMEO Chemicals y hojas seguridad emitidas por el fabricante del producto (CAMEO, 2021; Orica, 2021). Considerando las limitaciones del software y dado que existe una reacción química involucrada, para obtener un mejor resultado se optó por realizar tres simulaciones. La primera consiste en la explosión de las 23.75 toneladas de NH_4NO_3, ejemplificando la variación térmica que se produjo, tal como se observa en la tabla 8 y en la figura 1; la segunda y tercera modelación corresponden a la dispersión de los gases NO_2 y N_2O_4 liberados. Los resultados se observan en las tablas 9 y 10 y las figuras 2 y 3, respectivamente.

Tabla 8. Información geográfica, química y atmosférica utilizada para la simulación de la explosión de NH_4NO_3.

SITE DATA:
Location: CELEMANIA, COAHUILA, MEXICO
Building Air Exchanges Per Hour: 2.14 (unsheltered single storied)
Time: September 9, 2007, 1955 hours DST (user specified)
CHEMICAL DATA
Chemical Name: AMMONIUM NITRATE Molecular Weight: 80.04 g/mol
AEGL-1(60 min):30 ppm AEGL-2(60 min):160 ppm EGL-3(60 min):1100 ppm
Ambient Boiling Point:208.1º C
Freezing Point: 169 º C
ATMOSPHERIC DATA: (MANUAL INPUT OF DATA)
Wind: 12.91 meters/second from NNE at 10 meters
Ground Roughness: open country
Cloud Cover: 5 tenths
Air Temperature: 24º C. Stability Class: D
No Inversion Height Relative Humidity: 50%
SOURCE STRENGHT:

Direct Source: 23 750 kilograms Source Height:0
Release Duration: 1 minute
Release Rate: 396 kilograms/sec
Total Amount Released: 23 750 kilograms

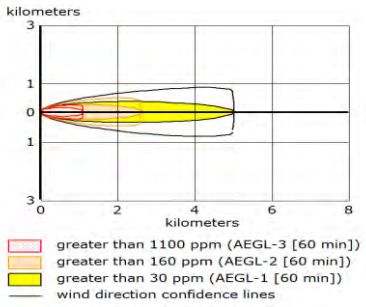


Figura 2. Zona de amenaza por la explosión de NH_4NO_3 (ALOHA®, 2007).

Tabla 9. Información geográfica, química y atmosférica utilizada para la simulación de la dispersión de la nube de NO_2.

SITE DATA:
Location: CELEMANIA, COAHUILA, MEXICO
Building Air Exchanges Per Hour: 2.15 (unsheltered single storied)
Time: September 9, 2007, 1955 hours DST (user specified)
CHEMICAL DATA
Chemical Name: NITROGEN DIOXIDE
Molecular Weight: 46.01 g/mol
CAS Number:10102-44-0
AEGL-1(60 min):0.5 ppm AEGL-2(60 min):12 ppm AEGL- 3(60 min):20 ppm
IDHL: 20 ppm
Ambient Boiling Point:19.7º C
Vapor Pressure al Ambient Temperature: greater than 1 atm
Ambient Saturation Concentration: 1,000,000 ppm or 100.0%
ATMOSPHERIC DATA: (MANUAL INPUT OF DATA)
Wind: 12.91 meters/second from NNE at 10 meters
Ground Roughness: open country
Cloud Cover: 5 tenths
Air Temperature: 24º C Stability Class: D
No Inversion Height Relative Humidity: 50%
SOURCE STRENGHT:
Direct Source: 3900.1135 kilograms Source Height:0
Release Duration: 1 minute
Release Rate: 65 kilograms/sec
Total Amount Released: 3900 kilograms
Note: This chemical may flash boil/or result in two phase flow.

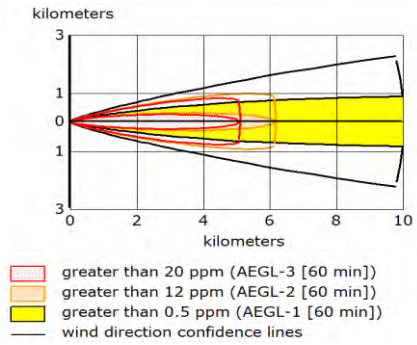


Figura 3. Zona afectada por la nube de NO_2 (toxicidad) (ALOHA®, 2007).

Tabla 10. Información geográfica, química y atmosférica utilizada para la simulación de la dispersión de la nube de N_2O_4

SITE DATA:
Location: CELEMANIA, COAHUILA, MEXICO
Building Air Exchanges Per Hour: 2.14 (unsheltered single storied)
Time: September 9, 2007, 2016 hours DST (user specified)
CHEMICAL DATA
Chemical Name: NITROGEN TETROXIDE
CAS Number:10544-72-6 Molecular Weight:92.01 g/mol
AEGL-1(60 min):0.25 ppm AEGL-2(60 min):6.2 ppm AEGL-3(60 min):10 ppm
IDHL: 20 ppm
Ambient Boiling Point:19.8º C
Vapor Pressure al Ambient Temperature: greater than 1 atm
Ambient Saturation Concentration: 1,000,000 ppm or 100.0%
ATMOSPHERIC DATA: (MANUAL INPUT OF DATA)
Wind: 12.91 meters/second from NNE at 10 meters
Ground Roughness: open country
Cloud Cover:5 tenths
Air Temperature: 24º C Stability Class: D
No Inversion Height Relative Humidity: 50%
SOURCE STRENGHT:
Direct Source: 3900.1135 kilograms Source Height:0
Release Duration: 1 minute
Release Rate: 684 kilograms/sec
Total Amount Released: 41,054 kilograms
Note: This chemical may flash boil/or result in two phase flow

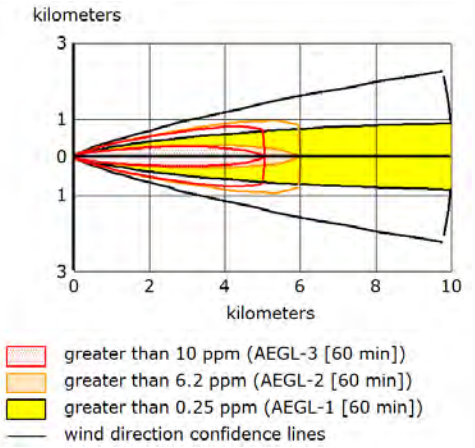


Figura 4. Zona afectada por la nube de N_2O_4 (toxicidad) (ALOHA®, 2007).

Zonas de afectación en Google Earth

Al trasladar al programa Google Earth las zonas de dispersión de los gases y las ondas de sobrepresión generadas por la explosión a través de ALOHA®, es posible visualizar las áreas afectadas tanto en el poblado de Celemania como en otras zonas cercanas, considerando una distancia máxima de 8 y 10 km. Para llevar a cabo lo anterior, se superpusieron sobre fotografías aéreas las áreas de afectación, como se observa en la figura 4, mientras que las áreas de dispersión de los gases NO_2 y N_2O_4 se muestran en las figuras 5 y 6; asimismo, en la figura 7 se muestra el efecto simultáneo de ambos gases.



Figura 5. Zonas de afectación y amenaza de la explosión de NH_4NO_3.



Figura 6. Zonas de afectación y amenaza de la dispersión del gas NO_2.



Figura 7. Zonas de afectación y amenaza de la dispersión del gas N_2O_4.



Figura 8. Zonas de afectación y amenaza de la dispersión de los gases NO_2 y N_2O_4.

Sistema de Comando de Incidentes

La atención por parte de los grupos de apoyo que debe aplicarse y llevarse a cabo ante un incidente con material explosivo, debe ser conforme lo previsto en el PROY-NOM-010-SEGOB-2016, relacionado con los requisitos básicos para la implementación del Sistema de Comando de Incidentes (SCI). Este sistema permite determinar el equipamiento, personal, procedimientos, protocolos y comunicaciones, entre otros elementos, que combinados operan en una estructura organizacional, para lograr efectivamente los objetivos de ejecución pertinentes ante un incidente, evento, emergencia o desastre y de esta manera facilitar el apoyo a las personas involucradas con los recursos asignados (USAID, 2013; SEGOB, 2018). Con lo anterior, para el accidente que se analiza o cualquier otro que involucre al NH_4NO_3 se propone el siguiente procedimiento general de atención:

1.- La primera persona respondiente, en este caso la autoridad del pueblo de Celemania que tiene conocimiento del evento y llega de manera inmediata al lugar, debe notificar vía telefónica el suceso al departamento de Protección Civil correspondiente, en este caso del municipio de Nadadores que se ubica a 7 minutos vía terrestre del lugar de la explosión.

2.- El titular de Protección Civil, considerado el primer comandante de incidentes, es quien debe contar con la preparación y con un protocolo de emergencias y/o de gestión de riesgo para guiar paso a paso las acciones y así disminuir los riesgos inminentes en el caso de materiales explosivos. Ante esto y de acuerdo con las características del incidente, debe buscar en la cabina del vehículo de transporte los documentos correspondientes a la hoja de seguridad de materiales y la hoja de emergencias de la sustancia transportada, y establecer contacto inmediato vía telefónica con la empresa responsable del químico, en este caso Explosivos Mexicanos ORICA S.A. de C.V.

3.- Al mismo tiempo, y si el comandante de incidentes no identifica con certeza las acciones a seguir, debe comunicarse vía telefónica con el Sistema de Emergencia en el Transporte de la Industria Química (SETIQ), quien le proporcionará los detalles y la información técnica y específica para la atención de la emergencia dado que está involucrado un producto químico explosivo.

4.- Una vez que el comandante de incidentes analiza las condiciones iniciales del accidente, debe establecer las áreas de atención que lo apoyarán con la emergencia. Las secciones propuestas son:

- Logística, que debe proporcionar los insumos para las instalaciones y coordinar la provisión de todos los

servicios de transporte, médicos, comunicaciones, equipos y abastecimiento de combustible, además de garantizar la provisión de alimentos e hidratación;

- El área de operaciones, que es la responsable de dirigir los planes de operación, solicitar y liberar recursos, así como realizar los cambios oportunos al Plan de Acción del Incidente, según proceda.
- El área de administración y finanzas, que se encargará de los aspectos administrativos, financieros, así como de documentar y comprobar todos los costos generados durante el incidente.

5.- Con apoyo de las secciones de logística y de administración y finanzas se deben obtener y proporcionar los recursos necesarios como equipo de seguridad para el personal que atiende la emergencia, botiquín de primeros auxilios, sistemas de comunicación (radio con baterías, teléfonos), material de aislamiento de áreas (cinta de aislamiento, cuerdas), materiales adecuados para la extinción de incendios, linternas, artículos de higiene personal, suministros para el personal que atendían la emergencia (alimentos enlatados, botellas de agua potable) y servicios externos como ambulancias, personal de bomberos, cuerpo policial o Guardia Nacional, todo lo anterior para facilitar y apoyar las actividades de atención durante el incidente.

6.- Dadas las características físico-químicas del NH_4NO_3, al ser un compuesto bastante soluble en agua, inundar la carga resulta ser la opción más viable, por lo que el siguiente paso y con ayuda de las personas designadas para la sección de operaciones y logística, se debe conseguir agua, bombas y mangueras; o si hay disponible una estación de bomberos cercana, tienen que ser llamados ya que es probable que cuenten con los recursos mencionados, además de personal especializado. Durante la espera de la llegada de los bomberos y del material requerido para inundar la carga, se debe analizar la posibilidad de usar el sistema de abastecimiento de agua de las casas, de pozos o pipas de áreas aledañas. De esta manera se puede solubilizar el material reduciendo la posibilidad de la explosión.

7.- La sección de planeación debe revisar en la Guía de Respuesta a Emergencias (GRE) las distancias de aislamiento inicial y acción protectora para ejecutar las medidas de seguridad recomendadas, considerando la posibilidad de explosión del compuesto, y en consecuencia, las ondas de sobrepresión y liberación de gases NO_2 y N_2O_4. Por la cantidad del compuesto químico involucrado, el accidente es considerado un derrame grande y, por lo tanto, la GRE que identifica a los gases generados en la explosión con el número 1070, indica que debe aislarse a 60 m a la redonda y posteriormente proteger a las personas en la dirección del viento a 1.8 Km a partir del sitio del accidente (SCT, 2020).

8.- Mientras se obtienen los recursos para la inundación de la carga, el comandante de incidentes con apoyo del personal a su mando debe iniciar la evacuación inmediata del poblado incluyendo al personal que acude a responder la emergencia, y establecer en un área mínima de evacuación de 1.8 Km a la redonda, de acuerdo con las recomendaciones de seguridad de la GRE, mencionadas en el numeral 7. Asimismo, se deben aplicar las indicaciones de la guía 140 sobre medidas a realizar para accidentes que involucran NH_4NO_3. Dadas las condiciones del poblado, para delimitar el área de aislamiento debe usarse cinta de acordonamiento o bien algún material similar disponible (SCT, 2020).

9.- Derivado de la magnitud del accidente y considerando el caso de que exista alguna persona lesionada, debe instalarse un área de concentración de víctimas, que sea segura y libre de amenazas; se debe considerar el contar con personal especializado para la atención prehospitalaria, incluyendo el apoyo de ambulancias para el traslado de víctimas a la unidad médica más cercana del Ejido o bien a los alrededores del municipio de Nadadores.

10.- Finalmente, con base en las zonas de afectación obtenidas en la simulación con ALOHA® y la modelación numérica, la distancia de atención debe ser de al menos 5 Km para la dispersión de los gases y 1.8 Km para el área afectada por la explosión. La distancia de seguridad donde debe ubicarse el personal de atención de emergencias y las personas que integran el comando de incidentes para prevenir afectaciones por efectos de la explosión (por ondas de sobrepresión o proyectiles generados) debe ser de al menos 1 kilómetro.

Resultados y discusión

Con el modelo de equivalencia en TNT se determinó que las 23.5 toneladas de NH_4NO_3 que reaccionaron en el incidente, tienen el mismo efecto que 13 300 Kg del explosivo TNT, cantidad que produce daños por la radiación intensa, el calor generado (65 107. 862 Mcal) y la sobrepresión, poniendo en riesgo la vida de cualquier ser vivo en áreas cercanas. Con esta información y las distancias de interés (ver tabla 5), se determinó que a una distancia de 100 m del punto de la explosión el valor de sobrepresión, en 0.115 microsegundos, fue de 34 435.553 Pa, mientras que para una distancia de 6 Km fue de 298.093 Pa y llegó en 13.2 microsegundos. Con los resultados de sobrepresión y usando la información indicada en la tabla 7, se identificaron los daños causados por las ondas de sobrepresión a los inmuebles e

infraestructura. La sobrepresión generada que se calculó se encuentra en el rango de 0.04 a 4 psig con afectaciones causadas que van desde ruidos fuertes hasta la ruptura y destrucción de edificios. Por otro lado, con el modelo de dispersión gaussiana, se calculó la concentración de NO_2 y N_2O_4 a distancias comprendidas desde los 100 m hasta los 10 km. En la tabla 6 se muestra como la concentración de ambos gases disminuye a medida que la distancia aumenta; las concentraciones más altas ($2.6x10^8$ ppm y $6.89\ x10^{13}$ ppm, para NO_2 y N_2O_4, respectivamente) se alcanzaron a 100 m del sitio de la explosión. Cabe destacar que respirar altos niveles de estos gases puede reducir la oxigenación, causar quemaduras en el tracto respiratorio, producir acumulación de líquido en los pulmones y la muerte, además de la contaminación en áreas cercanas.

Los resultados obtenidos del modelado en ALOHA® se encuentran indicadas en las tablas 8, 9 y 10 y en el diagrama de zonas de amenaza. Las tablas muestran la información del evento (geográfica y atmosférica), las propiedades del compuesto en estudio y las características de la fuente de emisión. Las zonas de amenaza (figuras 1, 2 y 3) muestran la determinación de las áreas de riesgo por la explosión (figura 1) y la nube de gases tóxicos (figuras 2 y 3) generados donde se excede el valor de precaución (AEGL-LOC), es decir, el dato umbral en el cual puede existir un riesgo para las personas o el ambiente; estas zonas se visualizan en colores rojo, naranja y amarillo, entendiendo que la zona roja representa el mayor riesgo. Para escenarios de dispersión, se aprecian líneas discontinuas en ambos lados de la zona de amenaza, que representan áreas de "incertidumbre" (donde es probable que ocurran afectaciones) en la dirección del viento. Con base en la figura 1 se puede determinar que la zona de mayor amenaza (color rojo) producido por la sobrepresión, fue desde el centro de la explosión hasta el primer kilómetro a la redonda; sin embargo, el área de afectación se extiende hasta una distancia de 6 Km donde ocurre un impacto menor. Todos los daños mencionados suceden por la detonación de 396 Kg de NH_4NO_3 por segundo, como se aprecia en la tabla 8. Para el caso de la liberación de NO_2 y N_2O_4, se observa en las figuras 2 y 3 que el área de afectación por los gases liberados fue mayor en comparación con el de la explosión, siendo el área de mayor riesgo (zona roja) de al menos 5 Km y alcanzando una distancia de dispersión a la atmósfera de 10 Km.

Comparando los resultados de los modelos numéricos y el software, y dada su similitud, se puede decir que ambos métodos permitieron conocer favorablemente las áreas de afectación, la variación térmica ocasionada tras la explosión y las zonas donde se dispersarían las nubes de gases, pese a las limitaciones con las que cuenta el simulador ALOHA®. Sin embargo, para la resolución de ecuaciones en los modelos numéricos se invirtió un mayor tiempo, derivado de la búsqueda de información, su planteamiento y el tratamiento de datos.

Las zonas de afectación generadas por ALOHA® fueron trasladadas al programa Google Earth para visualizarlas en forma de mapas aéreos (figuras 4 y 7) y dado que los alrededores del Ejido son espacios montañosos y boscosos, al estar ubicados en la Cañada el Caracol, y debido a las condiciones meteorológicas y atmosféricas, sobre todo por la dirección del viento, el impacto de la explosión y los efectos de la dispersión de gases fue menor en zonas habitadas. Sin embargo, entre las mayores afectaciones se encuentran 28 personas fallecidas y 250 personas heridas, de las cuales algunas tuvieron mutilaciones en alguna parte del cuerpo (Proceso, 2007). Asimismo, decenas de viviendas resultaron dañadas en distintas magnitudes, y algunas quedaron inhabitables, además de numerosos vehículos que fueron destruidos. Estos daños pueden ser pronosticados relacionando los resultados calculados de sobrepresión con las afectaciones indicadas en la tabla 7.

Conclusiones

Se determinó el área de afectación por la explosión de 23.75 toneladas de NH4NO3 utilizando el modelo de equivalente en TNT, de Sadovsky y de dispersión Gaussiana, así como la simulación en el programa ALOHA®, encontrando que la sobrepresión generada por el incidente se extendió a una distancia de 6 Km del Ejido de Celemania y la nube de contaminantes (NO2 y N2O4) alcanzó una distancia de 10 Km en dirección norte-noreste del accidente.

Con base en lo establecido en el PROY-NOM-010-SEGOB-2016 y en la Guía de Respuestas de Emergencias (GRE), se propusieron los requisitos y acciones inmediatas que debían llevar a cabo los cuerpos de primera respuesta para la atención del incidente y que podrían haber limitado a un mínimo las afectaciones ocasionadas tanto a las personas, a las propiedades y al ambiente, y que no se ejecutaron.

Derivado del análisis de la información obtenida, resulta claro la importancia de contar con personal preparado para la gestión y atención de emergencias que involucre MATPEL, además de conocer los riesgos y ser capacitado con base en la normatividad e información físico-química, para realizar un correcto análisis de la situación y así aplicar las acciones técnicamente correctas para reducir afectaciones.

El impacto social y las pérdidas económicas generadas a las empresas y a los involucrados, se ve reflejado en el fallecimiento de personas y la atención médica de las que resultaron heridas, la pérdida del material explosivo consumido y de los vehículos destruidos, los daños que sufrieron las viviendas y la infraestructura carretera, mismas consecuencias que coinciden y son predecibles con los resultados obtenidos.

Resulta evidente que la industria minera juega un papel crítico en términos de la demanda económica de cada nación, sin embargo, es necesario enfatizar el correcto manejo, almacenamiento y traslado de cualquier MATPEL por parte de cualquier persona, industria o empresa que lo requiera.

Agradecimientos

A la Dra. Martha Elena Alcántara Garduño, Coordinadora de Protección Civil de la Facultad de Química, por todo el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

Referencias

Awais S., Sher M., Taimoor H., Ashraf F. (2020). Future of ammonium nitrate after Beirut (Lebanon) explosion. Revista Environmental Pollution (267). doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115615

BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik). (2021). Historia 1902-1924. Badische Anilin- und Soda-Fabrik. Argentina. Recuperado de: https://www.basf.com/ar/es/who-we-are/history/1902-1924.html

CAMEO Chemicals. (2021). Ammonium Nitrate. National Oceanic and Atmospheric Administration. Estados Unidos. Recuperado de: https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/98

Casal J., Montiel H., Planas E., Vilchez J. (1999). Análisis del riesgo en instalaciones industriales. Universidad Politécnica de Catalunya, Ediciones UPC.

CNDH (Comisión Nacional de los Derechos Humanos). (2007). Síntesis de la explosión de un vehículo que transportaba 25 toneladas de material explosivo, en el municipio de Nadadores, Coahuila. Comisión Nacional de los Derechos Humanos. México. Recuperado de: https://www.cndh.org.mx/sites/all/doc/Recomendaciones/2008/Rec_2008_057.pdf

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). (2010). Normales Climatológicas por Estado-Coahuila. Gobierno de México. México. Recuperado de: https://smn.conagua.gob.mx/es/informacion-climatologica-por-estado?estado=coah

Cusco J. (2021). Modelos de dispersión de gases y/o vapores en la atmósfera: fuentes puntuales continuas. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. España. Recuperado de: https://www.cso.go.cr/legislacion/notas_tecnicas_preventivas_insht/NTP%20329%20-%20Modelos%20de%20dispersion%20de%20gases%20yo%20vapores%20en%20la%20atmosfera%20fuentes%20puntuales%20continuas.pdf

De Nevers N. (2000) Air Pollution Control Engineering. United States. Mc Graw Hill. Vol. 26, No. 2.

Díaz F., González E., Sánchez J., Miñana A., Ruiz J., Martínez A. (2006). Characteristic overpressure–impulse–distance curves for the detonation of explosives, pyrotechnics, or unstable substances. J. Loss Prev. Process Ind. 19: 724-728.

El País. (2011). Nitrato de amonio, el ingrediente favorito de los terroristas (2011). Diario El País. España. Recuperado de: https://elpais.com/internacional/2011/07/23/actualidad/1311372010_850215.html

García F. (2020). Explosión de Celemania no se olvida, a 13 años. Periódico El Tiempo en Monclova, Coahuila. México. Recuperado de: https://eltiempomonclova.mx/noticia/2020/explosion-de-celemania-no-se-olvida-a-13-anos.html

Gending Y., Yulan W., Liang Z., Jiale H., Jingling l., Lingzhu G., Rongguo C., Wei L., Jiulai H., Yih-Shing D. (2021). Comprehensive study on the catastrophic explosion of ammonium nitrate stored in the warehouse of Beirut port. Process Safety and Environmental Protection (152) 201-219 doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.030.

Historic England. (2016). Monumentos a las víctimas de la explosión de municiones de Faversham en 1916. Historic England. Reino Unido. Recuperado de: https://historicengland.org.uk/listing/the-list/list-entry/1261010

ICMM (International Council on Mining & Metals). (2016). El progreso social en los países que dependen de la minería. International Council on Mining & Metals. Reino Unido. Recuperado de: http://www.icmm.com/es/sociedad-y-economia/el-progreso-social-en-los-paises-que-dependen-de-la-mineria

James R., Raji M. (2012). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España. Recuperado de https://www.insst.es/documents/94886/161971/Cap%C3%ADtulo+74.+Minas+y+canteras

Lees F.P (1991). Loss Prevention in the Process Industries, Hazard Identification, Assessment and Control, Butterworth-Heinemann. Vol 1. England.

Maldonado F. (2018). Evaluación técnica, económica y ambiental de la reutilización de aceites oleohidráulicos como insumo en detonación mina. Universidad Andrés Bello. Chile. Recuperado de: http://repositorio.unab.cl/xmlui/bitstream/handle/ria/15482/a125582_Maldonado_F_Evaluacion_tecnica_economica_y_ambiental_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=

ORICA Mining Services. (2021). Hoja de Datos de Seguridad AMEX. ORICA Mining Services Chile. Recuperado de: http://www.oricaminingservices.com/Download.ashx?File=%2F2%2FMSDS+AMEX+Series+-+Chile_1.pdf

Proceso. (2007). Explota un camión en Coahuila, 28 muertos y 250 heridos. México. Recuperado de:https://www.proceso.com.mx/nacional/2007/9/11/explota-un-camion-en-coahuila-28-muertos-250-heridos-37067.html

Ramos L. (2007). Exige Coahuila castigar a causantes de la explosión. Diario La Jornada. México. Recuperado de: https://www.jornada.com.mx/2007/09/11/index.php?section=estados&article=036n1est

Sanz J., Castanedo F., Menéndez F., Bergstrom H., Botella J., Igualada M., Sánchez J. (1993). Manual para el control y diseño de voladuras en obras carreteras. Ministerio de Obras Públicas y Transportes. España. Recuperado de: http://www.carreteros.org/normativa/estructuras/otras/pdfs/mvoladuras.pdf

Santisteban F. (2019). Contaminantes del aire generados por la detonación de explosivos amoniacales denominados ANFO. Universidad Militar Nueva Granada. Bogotá. Recuperado de: https://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/handle/10654/35034/SantistebanLopezFernando.2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y

SCT (Secretaría de Comunicaciones y Transportes). (2014). Norma Oficial Mexicana NOM-012-SCT-2-2014, Sobre el peso y dimensiones máximas con los que pueden circular los vehículos de autotransporte que transitan en las vías generales de comunicación de jurisdicción federal. México Recuperado de: https://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGST/Normas_Oficiales_Mexicanas/NOM-012-SCT-2-2014_sct_14nov14.pdf

SCT (Secretaría de Comunicaciones y Transportes). (2020). Guía de respuesta en caso de emergencia. Ministerio de Transporte de Canadá (TC), el Departamento de Transporte de los Estados Unidos (DOT) y Centro de Información Química para Emergencias (CIQUIME). Recuperado de: https://www.ciquime.org/files/GRE2020.pdf

SEGOB (Secretaría de Gobierno). (2018). Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-010-SEGOB-2016. Diario Oficial de la Federación. Recuperado de: https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5543934&fecha=15/11/2018

SGM (Servicio Geológico Mexicano) Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. (2019). Secretaría de Economía, Subsecretaría de Minería. México. Recuperado de: http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2019_Edicion_2020.pdf

Turmo E. (2021). Explosiones de nubes de vapor no confinadas: evaluación de la sobrepresión. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. España. Recuperado de: https://www.insst.es/documents/94886/326827/ntp_321.pdf/2fd7369d-09cc-4548-bc41-93339e8d0ed3#:~:text=Esta%20se%20define%20como%20el,de%20la%20Distancia%20Escalada%20es%3A&text=W%20%3D%20Masa%20equivalente%20de%20TNT%20en%20kilogramos%20(kg)

USAID del Pueblo de los Estados Unidos de América. (2013). Curso básico de sistema de Comando de Incidentes. Oficina de los Estados Unidos de Asistencia para Desastres en el Extranjero para Latino América y el Caribe (OFDA/LAC). Recuperado de: https://scms.usaid.gov/sites/default/files/documents/1866/CBSCI%20MR%20Feb%202013.pdf

Determinación del área de afectación generada por la explosión de una pipa cargada con gas LP en San Pedro Xalostoc, Edo. de México, México

Morales Hernández Daniel Medi*, Alcántara Garduño Martha Elena

Facultad de Quí mica, Departamento de Ingenierí aQuí mica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Av. Universidad No. 3000, Coyoacan, Ciudad de Mexico. C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: iqdanielmedi@gmail.com

Recibido:
04/mayo/2022

Aceptado:
28/noviembre/2022

Palabras clave:
Accidente con GLP,
Explosion,
Radiacion termica

Keywords:
LPG accident,
Explosion,
Thermal radiation

RESUMEN

En este trabajo se determinó el área de afectación, dentro de una zona urbana, producida por la radiación térmica y las ondas de sobrepresión generadas por la explosión de un contenedor cargado con 35,000 litros de GLP, que era transportado vía terrestre. Para la determinación del área de afectación se utilizaron ecuaciones numéricas y el software ALOHA®. Los resultados muestran que el área afectada por la radiación térmica tiene una distancia máxima de 550 metros, y que ésta se vio limitada debido a las construcciones que actuaron como barreras físicas alrededor del punto de explosión; por otro lado, las ondas de sobrepresión generaron daños en un radio de 600 metros. Los resultados obtenidos en las ecuaciones numéricas y el software ALOHA® fueron similares entre sí, mostrando que este software pude ser utilizado por los primeros respondedores para determinar las áreas afectadas, y así preparar los procedimientos de primera atención a aplicar.

ABSTRACT

This paper shows the simulation and analysis of an area affected by thermal radiation and overpressure waves generated by the explosion of a container loaded with 35,000 liters of liquefied petroleum gas (LPG) which was transported by land. Numerical equations and the ALOHA® software were used to determine the affected area. The results show that the area affected by thermal radiation has a maximum distance of 550 meters, and this was limited due to the constructions that acted as physical barriers around the point of explosion; the overpressure waves generated damage in a radius of 600 meters. The results obtained in the numerical equations and ALOHA® software were similar to each other, showing that the software can be used by the first responders to determine the affected areas, and thus prepare the first care procedures to apply.

Introducción

El gas licuado de petróleo, también conocido como gas LP o GLP, ha sido usado para fines industriales y domésticos desde los inicios del siglo XX. Descubierto como subproducto del petróleo en el año 1900, comenzó a ser utilizado inicialmente como sustituto de leña para la calefacción y la cocción. Fue utilizado inicialmente en las industrias, pero con el paso del tiempo se empezó a implementar su uso también en vehículos. La utilización generalizada en equipos de transporte fue consecuencia de la mayor disponibilidad de este combustible en los años 50´s. Posteriormente, y con el posicionamiento del petróleo como combustible dominante sobre el carbón, se empezó a extender el uso de cilindros de GLP en actividades domésticas (CONUEE, 2015).

La demanda nacional mensual promedio estimada en México de gas LP es de unas 750,000 toneladas; aproximadamente el 60% corresponde al consumo doméstico (450,000 toneladas), 15% a la industria (112,500 toneladas), otro 15% a comercios y servicios, y el restante 10% (75,000 toneladas) a transporte (Juárez, 2020). Bajo el acuerdo de la Comisión Reguladora de Energía en temas de transporte y distribución, el transporte de gas LP por medios distintos a ductos comprende la actividad de recibir, entregar y, en su caso, conducirlo por medio de autotanques, semirremolques, buque-tanques o carro-tanques, sin que conlleve su enajenación o comercialización. En la Ciudad de México y área metropolitana, el transporte de gas LP está a cargo de empresas privadas que se encargan de su distribución para uso doméstico y para transporte mediante el uso de pipas y camiones distribuidores de tanques portátiles (SEGOB, 2019).

Riesgos asociados al gas LP

Entre las principales características del gas LP resalta que es muy inflamable. Su mal manejo ha provocado una serie de accidentes a nivel mundial, que en muchos casos ha ocasionado numerosas muertes, así como una afectación importante a bienes, servicios y al ambiente. El porcentaje de accidentes ocurridos en México desde 2010 a 2020 arroja los datos indicados en la Tabla 1.

Tabla 1. Reporte de accidentes en México en los últimos 10 años (CENAPRED, 2020).

Accidentes en México por Gas LP		
Urbanos	**Transporte**	**Industriales**
914	442	69
Total de Accidentes		1425

Existen 3 tipos de contingencias:

Fugas, son las emanaciones o derrames no controlados del gas LP, ya sea en forma líquida o gaseosa; el riesgo latente de una fuga es un incendio, Incendios, son fugas no controladas, provocadas por la combustión gradual del gas LP, y Explosiones, es una reacción de combustión de la mezcla gaseosa aire/gas LP que se propaga a gran velocidad.

Los materiales peligrosos en estado líquido o gaseoso, tales como los gases líquidos y los líquidos inflamables, presentan una gran diversidad de riesgos durante su transporte y almacenamiento. Si hubiere que destacar un riesgo común a todos ellos, sería el efecto del fuego sobre los recipientes o depósitos que los contienen, con independencia de que el contenido sea o no combustible. Como se trata de recipientes cerrados, el calentamiento producido por fuego o por una fuente de calor externa, puede incrementar la presión en el interior del recipiente de una manera extraordinaria y provocar su estallido.

En todos los accidentes posibles, hay que destacar dos por su importancia y su peligrosidad (Mexicogas, 2015):

BLEVE, que es una explosión por expansión del vapor de un líquido en ebullición y boilover, que es el rebosamiento de un líquido incendiado por ebullición.

Simulación del evento

ALOHA® (Areal Locations of Hazardous Atmospheres), es un programa que se utiliza ampliamente para planificar la respuesta a emergencias químicas que involucran sustancias y materiales peligrosos (EPA, 2016). Los detalles sobre una liberación real o potencial de sustancias químicas y de materiales peligrosos se pueden ingresar en ALOHA®, el cual generará estimaciones de la zona de amenaza para varios tipos de peligros. Las estimaciones de la zona de amenaza se muestran en una cuadrícula en ALOHA y también se pueden trazar en mapas en MARPLOT, ArcMap de Esri, Google Earth y Google Maps. Las zonas de amenaza son indicadas por distintos colores: la zona roja representa el nivel de peligro más elevado, y las zonas de amenaza naranja y amarilla representan áreas de amenazas decrecientes, respectivamente.

Para realizar la modelación de un evento determinado es necesario contar con los datos de masa, volumen y parámetros fisicoquímicos del material químico que ocasionó el accidente, las condiciones ambientales, topográficas y físicas del lugar del accidente, y condiciones como dimensiones y geometría del contenedor del material, entre otros factores.

Algunas de las limitaciones de ALOHA es que, al hacer estimaciones de concentración, el programa asume que la sustancia química se libera a la atmósfera y se mezcla inmediatamente, de modo que la concentración parece una curva en forma de campana a lo largo de la nube (la concentración más alta se encuentra a favor del viento a lo largo de la línea central). Sin embargo, las estimaciones de concentración de ALOHA pueden ser menos precisas cuando existe cualquier condición que reduzca la mezcla en la atmósfera.

Detalles del accidente

Mediante el análisis de información de fuentes periodísticas e instituciones gubernamentales se determinaron las causas que originaron el accidente y el alcance de los daños generados.

El 8 de mayo del 2013, aproximadamente a las 5:00 hrs, ocurrió la explosión de una pipa de doble semirremolque cargado con gas LP debido al desprendimiento de uno de los contenedores transportados por el tractocamión. El contenedor desprendido impactó contra varias casas aledañas a la autopista federal México-Pachuca, provocando la muerte de 22 personas y lesiones a otras 31; causó daños a 45 viviendas y 30 vehículos, además del desalojo de unos 100 habitantes de San Pedro Xalostoc. La onda expansiva y radiación que provocó la explosión y el BLEVE generado, respectivamente, se propagaron unos 500 metros a la redonda, calcinando vehículos que circulaban por la zona y varias viviendas, donde vivían alrededor de 180 personas, a ambos lados de la autopista (Salinas, 2013).

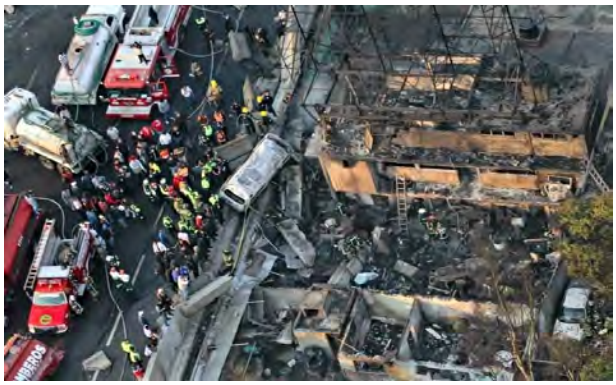


Figura 1. Daños ocasionados por la explosión, en el punto de origen (punto cero) (Fernández, 2013).

El accidente se ubicó en las coordenadas de latitud 19°32'10.91'' y longitud 99°04'34.11'' a 2,252 msnm. La temperatura promedio del mes y a la hora del accidente es de 12°C, con una velocidad del viento 8 km/h (2.5 m/s), con dirección preferente Noreste (NE) (Weather, 2021).



Figura 2. Sitio del accidente, San Pedro Xalostoc (Google Earth, 2021).

El volumen de gas LP transportado era de 35,000 litros. Las dimensiones de cada contenedor (cilindro) eran de 2.5 m de diámetro y longitud de 9 m; el material se encontraba contenido a una presión de 10 bar (9.87 atm) a temperatura ambiente.

Las siguientes imágenes representan la línea de tiempo que dio origen al accidente (Azteca América, 2013).



Figura 3a. Vehículo con doble contenedor a exceso de velocidad.



Figura 3b. Perdida de control del vehículo.



Figura 4a. Desprendimiento e impacto del segundo contenedor con edificación urbana.



Figura 4b. Explosión del segundo contenedor tras la liberación del gas LP.



Figura 5a. Desplazamiento del primer contenedor a traves de la vialidad debido a la onda de sobrepresión.



Figura 5b. Impacto del primer contenedor contra automoviles y casas del lado opuesto de la carretera.

La onda de sobrepresión ocasionó que el segundo contenedor saliera disparado como un proyectil a gran velocidad, lo que provocó que atravesara la autopista ocasionando daños de pérdida total a viviendas y vehículos como se muestra en las imágenes 6a y 6b.



Figura 6a. Destino final del segundo contenedor tras salir proyectado.



Figura 6b. Daños ocasionados por el segundo contenedor en casas y vehículos.

Normatividad asociada al accidente

La norma NOM-010-SEDG-2000 (SE, 2001) especifica las condiciones de seguridad, operación y mantenimiento para los vehículos encargados del transporte y distribución del gas LP, así como las medidas mínimas de seguridad que se deben observar durante su operación, pero no establece la capacitación necesaria para la operación segura de los vehículos ni las acciones de prevención y atención a siniestros que pudieran ocasionarse por su manejo.

De acuerdo con el artículo tercero de la Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal (CDHCU, 2020) se establece el derecho de vía de una carretera o camino local, la cual debe tener una amplitud absoluta de 20 metros a cada lado del eje del camino, la cual podrá ampliarse en los lugares en que esto resulte indicado por las necesidades técnicas de la vía, como puede ser la densidad del tránsito o por otras causas. La misma ley, en su artículo cuarto, establece que la Junta Local de Caminos será la dependencia oficial que fijará la amplitud del Derecho de Vía, de acuerdo con las necesidades técnicas del camino.

Objetivos

Determinar a través de ecuaciones numéricas y el software ALOHA®, el área de afectación ocasionada por la onda de sobrepresión y el BLEVE generados por la explosión de un contenedor cargado con 35,000 litros de gas LP en la zona urbana San Pedro Xalostoc, Edo. de México, el 8 de mayo de 2013.

Comparar los resultados obtenidos entre ecuaciones numéricas, el software ALOHA® y los daños reales causados por la explosión, utilizando para esta comparación el área afectada y lo reportado en notas periodísticas.

Determinar las omisiones operativas que originaron la explosión de una pipa con 35,000 litros de gas.

Metodología

Modelación numérica del accidente

Para la selección de las ecuaciones más apropiadas para modelar el comportamiento de la onda de sobrepresión y el BLEVE originados por la explosión de una pipa cargada con gas LP, se consideraron las características físicas y químicas del material involucrado, así como las condiciones geográficas y meteorológicas del sitio del accidente, entre otros factores. Las ecuaciones utilizadas en la modelación son las indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Ecuaciones usadas para determinar parámetros del BLEVE (Bariha *et al.*, 2016).

Parámetro	Modelo de Punto de Partida (Pieters *et al.*, 1985)
Diámetro Máximo, D_{Max} [m]	$6.48M^{0.325}$
Diámetro Inicial, D_I [m]	$1.33D_{Max}$
Tiempo de Duración, T_b [s]	$0.852M^{0.26}$
Altura, H_b [m]	$0.75D_{Max}$
Longitud de Trayectoria, X [m]	$\sqrt{H_b^2 + X^2}$
Factor de Visión, F_{view} [adimensional]	$\frac{(D_{Max}/2)^2}{X^2}$
Transmisividad Atmosférica, τ_a	$\tau_a = 2.02[P_w(X-R)]^{-0.09}$
Flujo de Calor en la Superficie, SEP_{max} [kW/m²]	$SEP_{max} = F_s m' \Delta H_c$
Radiación de Calor recibido por las personas, I [kW/m²]	$I = \frac{2.2\tau_a F_{view} \Delta H_c M^{2/3}}{4\pi X^2}$

Cálculo de la dosis de radiación térmica

El efecto de la radiación térmica emitida por la bola de fuego (*Fireball*) generada por la combustión del gas LP puede provocar quemaduras de distintos grados o incluso la muerte. Para estimar el tipo de quemadura producida y número de personas que pueden morir por la exposición al calor generado, se emplea el término "dosis de radiación térmica" el cual representa el porcentaje de probabilidad de recibir alguno de los efectos de quemaduras de primer o segundo grado, o bien morir por la radiación térmica recibida (Bariha *et al.*, 2016):

$$P_r = a + b * lnD$$

En la ecuación anterior, D es el flujo de calor experimentado a diferentes distancias multiplicado por el tiempo de duración del Fireball, P_r es el porcentaje de probabilidad de recibir la dosis de radiación térmica, *a* y *b* son constantes determinadas por el tipo de quemadura que se puede experimentar y sus valores se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Constantes para el cálculo de la "dosis de radiación térmica" (Van den Bosch *et al.*, 2005).

Efecto	a	b
Quemadura de 1er grado	-39.83	3.0186
Quemadura de 2do grado	-43.14	3.0186
Muerte	-36.38	2.56

Estimación de los efectos de la sobrepresión

El método usado para la estimación de los efectos de la sobrepresión es el método de equivalencia de TNT, el cual se basa en los efectos de sobrepresión que causaría la masa equivalente de trinitrotolueno (TNT) partiendo de la siguiente ecuación (Crowl y Louvar, 2002):

$$m_{TNT} = \frac{nM\Delta H_C}{\Delta H_{TNT}}$$

En donde m_{TNT} es el equivalente en masa de TNT (kg), n es la eficiencia de explosión, M es la masa de gas LP (kg), ΔH_C es la entalpía de combustión del gas LP (kJ/kg) y ΔH_{TNT} es la entalpía de combustión del trinitrotolueno.

Es necesario establecer una distancia escala, Z_e ($m/kg^{1/3}$), la cual se estima desde el punto de origen del accidente hasta una distancia X (m).

$$Z_e = \frac{X}{(m_{TNT})^{1/3}}$$

La sobrepresión puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{p_o}{p_a} = \frac{1616 * (1 + \frac{z_e}{4.5})^2}{\sqrt{1 + (\frac{z_e}{0.048})^2 * \sqrt{1 + (\frac{z_e}{0.32})^2} * \sqrt{1 + (\frac{z_e}{1.35})^2}}}$$

En donde p_o es la sobrepresión máxima (bar) y p_a es la presión ambiental (bar).

Modelación del evento usando ALOHA

El software ALOHA® se utilizó para simular los eventos de interés (onda de sobrepresión y radiación térmica). Las áreas de afectación fueron usadas en el software Google Earth® para superponerlas en un mapa aéreo, y así comparar con los resultados de los cálculos numéricos con el área real afectada.

La metodología que se siguió para obtener los resultados consistió en establecer la ubicación exacta del accidente y el entorno en el que se encontraba. A continuación, se definieron los valores fisicoquímicos y toxicológicos, entre otros, del químico que se vio involucrado.

Se usaron como datos la información meteorológica en el momento del accidente y las características físicas del recipiente que contenía al gas LP. Se estableció en ALOHA® que el tipo de evento generado fue un BLEVE, considerando que el recipiente contiene únicamente líquido por las condiciones de presión y temperatura de almacenaje.

Resultados y discusión

Resultados de la modelación utilizando ecuaciones numéricas.

Dimensión, duración y altura del Fireball

La correlación propuesta por Roberts (Roberts, 1981) para el cálculo del diámetro del Fireball es calculado como:

$D_{Max} = 6.48M^{0.325}$

En donde D_{Max} es el diámetro máximo del fireball (m) y M es la masa de gas LP (kg).

$$M = V(l)x\frac{1\ m^3}{1000\ l}x\rho_{GLP} = 35{,}000l\ x\frac{1m^3}{1000l}x\ 517\frac{kg}{m^3} = 18{,}095\ kg$$

$$D_{Max} = 6.48 * M^{0.325} = 6.48 * (18{,}095kg)^{0.325} = 157\ m$$

El tiempo de duración del fireball, T_b (s), se determinó mediante la siguiente ecuación:

$T_b = 0.852M^{0.26}$

$$T_b = 0.852 * M^{0.26} = 0.852 * (18{,}095kg)^{0.26} = 10.9\ s$$

La altura máxima del fireball, H_b (m), se determinó como:

$H_b = 0.75D_{Max}$

$$H_b = 0.75 * D_{Max} = 0.75 * (157m) = 118\ m$$

Flujo de calor

Los datos de la Gráfica 1 representan el flujo de calor recibido a diferentes distancias desde el punto de origen del accidente.

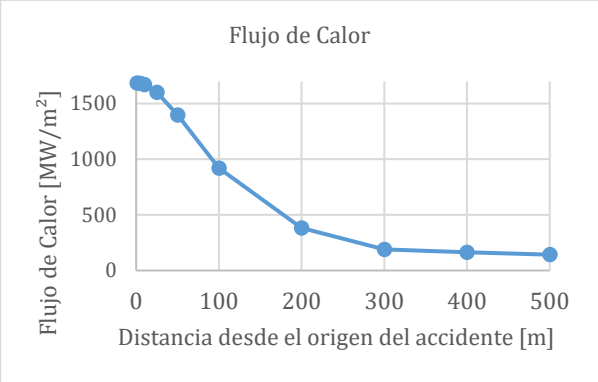


Figura 7. Flujo de calor irradiado por la explosión del contenedor con gas LP a distintas distancias desde el origen de la explosión.

Efecto de la radiación térmica

La radiación térmica recibida por las personas depende de la distancia desde el origen de la explosión y del poder emisivo de la superficie del Fireball. La Gráfica 2 representa el flujo de calor recibido calculado a varias distancias desde el punto inicial de la explosión.

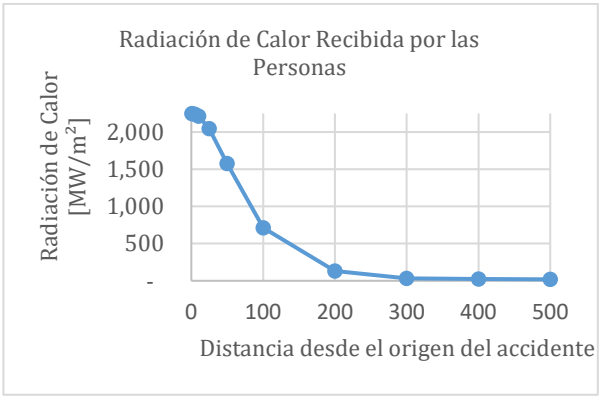


Figura 8. Radiación de calor recibido por las personas por la explosión del contendor con gas LP a distintas distancias desde el origen de la explosión.

Dosis de radiación térmica

La gráfica 3 muestra, como probabilidad de ocurrencia, la dosis de radiación térmica, que puede ocasionar quemaduras de primero y segundo grado o la muerte a diferentes distancias desde el origen del accidente.

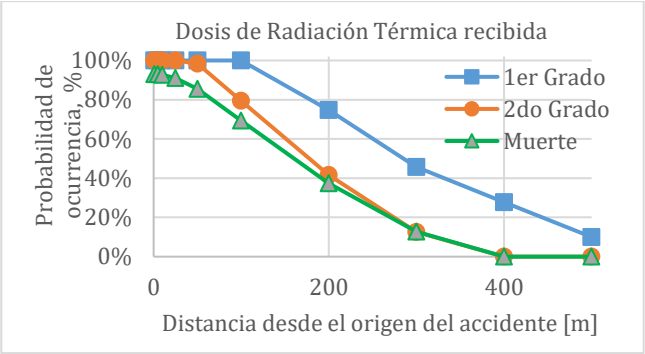


Figura 9. Efecto de la radiación térmica emitida por el fireball provocando quemaduras o la muerte por la explosión del contendor con gas LP a distintas distancias desde el origen de la explosión.

De acuerdo con la Gráfica 3, a cualquier distancia menor a 10 metros, la cantidad de radiación emitida por la explosión tiene la capacidad de ocasionar la muerte en un 90%, y quemaduras de primer y segundo grado en un 100%. Hasta una distancia de 100 metros, la probabilidad de muerte es del 70%, la probabilidad de experimentar una quemadura de segundo grado es del 70% y la probabilidad de exponerse a una quemadura de primer grado es del 100%. Solo hasta una distancia de 500 metros, la probabilidad morir o tener una quemadura de segundo grado es del 0%, mientras que exponerse a una quemadura de primer grado es del 10%.

Estimación de los efectos de sobrepresión

La Gráfica 4 muestra la sobrepresión experimentada a diferentes distancias a causa de la explosión del contenedor de gas LP.

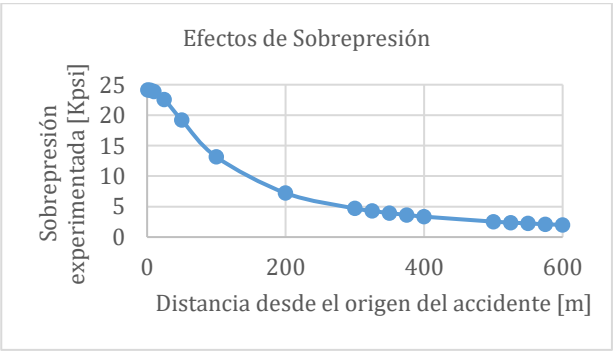


Figura 10. Efecto de la sobrepresión a distintas distancias desde el punto de origen del accidente.

Resultados de la modelación utilizando ALOHA.

Dimensión, duración y altura del fireball.

ALOHA® determina automáticamente las dimensiones del Fireball utilizando los datos de las condiciones atmosféricas del sitio y fisicoquímicas del material involucrado, así como los datos del recipiente. En la Imagen 7 se muestran los datos usados en la simulación y los resultados obtenidos por ALOHA® para las áreas de amenaza determinadas considerando la generación de un BLEVE.

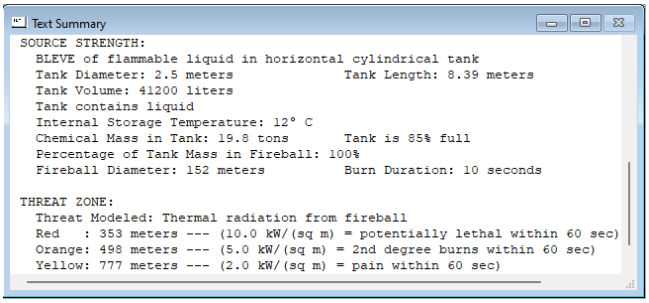


Figura 11. Resultados de dimensionamiento y duración del fireball y zonas de amenaza por radiación térmica por la explosión de gas LP en un BLEVE.

Efecto de la radiación térmica

La zona de amenaza por radiación térmica debido a la explosión del gas LP se muestra en la Imagen 8. Los cálculos con ALOHA® muestran que hasta una distancia de 353 metros se experimentaría una radiación térmica tal que podría causar la muerte; entre una distancia de 353 a 498 metros se experimenta una quemadura de segundo grado, y entre 498 y 777 se está expuesto a una quemadura de primer grado.

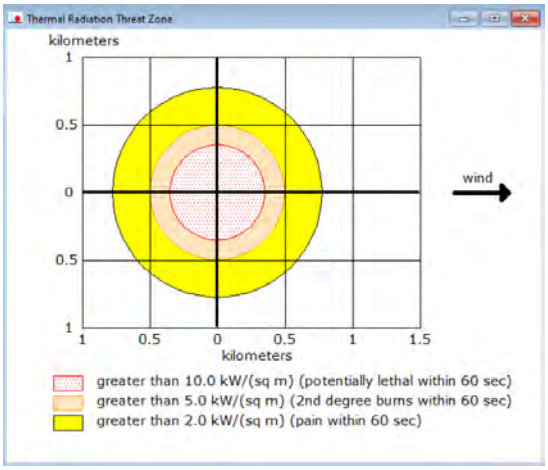


Figura 12. Zonas de amenaza por radiación térmica por la explosión de gas LP.

El nivel de afectación para distintas distancias (zonas de amenaza) desde el punto de origen del accidente es trasladado a Google Earth® (Imagen 9) para identificar el daño que que ocasionó la explosión a distintas estructuras.



Figura 13. Datos de las zonas de amenaza trasladadas a Google Earth®.

Con los datos usados en ALOHA® para determinar las zonas de amenazas, se estableció que el gas LP escapó a la atmósfera por la ruptura del contenedor generando una explosión posterior a la generación de la nube de gas.

La Imagen 10 muestra los resultados de la simulación de las ondas de sobrepresión generadas por la explosión del gas LP, donde a una distancia de hasta 83 metros la sobrepresión es capaz de provocar la destrucción de edificaciones y estructuras; hasta una distancia de 135 metros la sobrepresión ocasiona posibles lesiones graves a los seres vivos, y hasta una distancia de 328 metros la sobrepresión ocasiona el estrellamiento de vidrios.

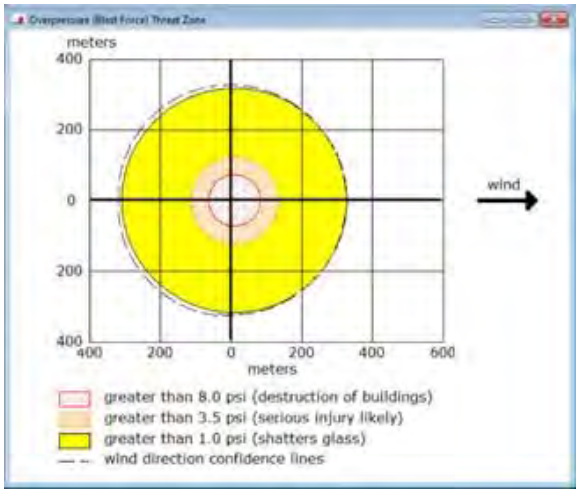


Figura 14. Simulación del área de afectación (zona de amenaza) por ondas de sobrepresión desde el punto de origen del accidente.

Omisiones normativas y operativas que causaron el accidente

Imprudencia al manejo y nula aplicación de la normatividad.

Las acciones que dieron origen al accidente fueron dos principalmente:

En primera instancia, el conductor del tractocamión que transportaba el gas LP circulaba a exceso de velocidad, lo cual incumple el artículo 39 de la Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal (CDHCU, 2020); al tratarse de un vehículo de doble semirremolque transportando material inflamable, el conductor del tractocamión no pudo reaccionar de forma correcta cuando se incorporó a su carril de manera imprudente una camioneta de transporte público, por lo que el conductor del autotransporte perdió el control de su vehículo.

La NOM-010-SEDG-2000 (SE, 2001) establece que debe existir "un programa de capacitación al personal y su cumplimiento para la prevención y atención a siniestros", acciones que no fueron aplicadas en este accidente.

Tras la ampliación de la carretera México-Pachuca, el gobierno no retiro las viviendas situadas a un lado del tramo carretero, con el fin de respetar la distancia establecida por derecho de vía (20 metros) entre las edificaciones y la vía de circulación. Esto origino que al ocurrir el accidente los efectos de la explosión afectarán de manera inmediata a las personas y construcciones ubicadas a un lado de la carretera. El contar con la distancia del derecho de vía hubiera reducido la probabilidad de que el tanque desprendido colisionará directamente con las viviendas, y por tanto las afectaciones resultantes. El no respetar el derecho de vía establecido por la normatividad incrementa el riesgo al cual se encuentran expuestas las personas que habitan en las áreas cercanas.

Conclusiones

Los datos de simulación mediante ALOHA® y cálculos algebraicos fueron comparados con los daños reales de acuerdo a los registros fotográficos existentes, concluyéndose que:

El origen del accidente fue ocasionado por la imprudencia del conductor al manejar a alta velocidad y no aplicarse la distancia mínima de 20 metros del derecho de vía en el tramo carretero afectado.

El área de afectación máxima obtenido por ALOHA® es de 777 metros, mientras que con los cálculos algebraicos se determinó una distancia de 600 metros. En los reportes periodísticos, el área de afectación se limitó a aproximadamente 200 metros, lo cual se debió a la contención que ejercieron los edificios cercanos y la cuneta de la carreta en los efectos de las ondas de sobrepresión y radiación térmica, es decir, los edificios actuaron como barreras de protección.

Los resultados del área de afectación por el BLEVE obtenidos por ALOHA® son similares a los datos reales provocados en el accidente, y muestran mayor precisión que los obtenidos mediante cálculos algebraicos. Los resultados de ALOHA® sobre el efecto de radiación térmica en seres vivos es similar a las consecuencias reales reportadas para quemaduras de primero y segundo grado y probabilidad de muerte. Por ello, ALOHA® es recomendable para la estimación de las consecuencias originadas por este tipo de eventos y que puedan ser utilizadas para la planeación de acciones de primera respuesta que lleva a cabo el personal de emergencias en minutos posteriores al accidente.

Referencias

Azteca América. (2013). Recreación de los hechos, sobre explosión de pipa de gas en Xalostoc. México. Recuperado el 18 de febrero del 2022 de https://www.youtube.com/watch?v=WA7tqOGSk7s&ab_channel=AztecaAmerica.

Bariha N., Mani M., Chandra S. (2016). Fire and explosion hazard analysis during surface transport of liquefied petroleum gas (LPG). J. Loss Prev. Process Ind. (40): 452-453.

Bosch C.J.H. (2005). TNO. Methods for the calculation of physical effects due to releases of hazardous materials (liquids and gases). Report CPR 14E, 3raEd., 2daRev.

CENAPRED (Centro Nacional de Prevención de Desastres) (2020). Infografía Gas LP, Evita Accidentes. Secretaría de Gobernación. México. Recuperado el 6 de julio del 2021 de https://www.gob.mx/cenapred/documentos/infografia-gas-lp.

CDHCU (Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión). (2020). Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal. Cámara del H. Congreso de la Unión. México. Diario Oficial de la Federación, 1 de diciembre de 2020. México.

CONUEE (Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía) (2019). Gas Licuado de Petróleo, Gas LP. Secretaría de Gobernación. México. Recuperado el 26 de julio del 2021 de https://www.conuee.gob.mx/transparencia/boletines/transporte/fichastecnicas/gasLP.pdf.

Crowl, D.A., Louvar, J.F.,2002. Chemical Process Safety: Fundamentals with applications, second ed. Prentice Hall International Series in the Chemical Engineering Sciences, New Jersey, 263-269.

Dhurandher B.K., Ravi K., Amit D. (2015). Impact Asessment of Thermal Radiation Hazard from LPG Fireball. Procedia Earth and Planetary Science. 2015 (11): 499-506.

GRE (Guía de Respuesta en caso de Emergencia), 2020. Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration. U.S. Department of transportation, Transport Canada, Scretaría de Comunicaciones y Transportes. 167-168. 367-368.

Juárez U. (2020). Se recupera consumo nacional de gas LP: AMEXGAS. Energía a Debate. México. Recuperado el 26 de julio del 2021 de https://www.energiaadebate.com/downstream/se-recupera-consumo-nacional-de-gas-lp-amexgas/.

Mexicogas. (2019). Accidentes en el transporte y almacenamiento de gas L.P. México. Recuperado el 10 de enero del 2022, de http://mexicogas.net/wp/2015/01/28/riesgos-en-el-manejo-del-gas-l-p/.

Roberts A. (1981). Thermal radiation hazards from release of LPG pressurized storage. Fire Staf. 40, 197-212.

Salinas C.J. (2013). Tragedia en Ecatepec, 22 muertos y 31 heridos. Periódico La Jornada. México. Recuperado el 13 de julio del 2021 de https://www.jornada.com.mx/2013/05/08/politica/002n1pol.

Secretaría de Energía. (2001). Norma Oficial Mexicana, valoración de las condiciones de seguridad de los vehículos que transportan, suministran y distribuyen gas L.P., y medidas mínimas de seguridad que se deben observar durante su operación. Recuperado el 18 de febrero del 2022 de http://legismex.mty.itesm.mx/normas/secre/sedg010.pdf.

SEGOB (Secretaría de Gobernación) (2019). Acuerdo de la Comisión Reguladora de Energía. Diario Oficial de la Federación. México. Recuperado el 26 de julio del 2021 de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5548541&fecha=22/01/2019.

Pieterson M., Huerta C., Bonilla J.M. (1985). Analysis of LPG Incident in San Juan AH, Apeldorn, The Netherlands.

US EPA (2013). ALOHA (Area locations of hazardous atmospheres) Environmental Protection Agency (EPA). Technical documentation, Seattle, Washington, EUA. Recuperado el 22 de septiembre del 2021 de https://www.epa.gov/cameo/aloha-software.

Weather (2021). IBM Business. EUA. Recuperado el 28 de julio del 2021 de https://weather.com/es-MX/tiempo/hoy/l/MXDF0132:1:MX?Goto=Redirected.

Química Analiítica

Desarrollo de un método analítico por cromatografía de líquidos de alta resolución (hplc), para la determinación y cuantificación de vitamina C, ácido cítrico y ácido láctico en jarabe

Palacios Sánchez María de Jesús*, Orozco Guareño Eulogio, Badillo Camacho Jessica

Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Departamento de Química. Blvd. Gral. Marcelino García Barragan 1421, Olímpica, Guadalajara, Jalisco. C.P. 44430. Mexico.

*Autor para correspondencia: maria.palacios1333@academicos.udg.mx ORCID *: 0000-0002-8034-8335

Recibido:
18/mayo/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Acido,
jarabes,
HPLC

Keywords:
Acid,
Srups,
HPLC

RESUMEN

El ácido ascórbico, el ácido cítrico y el ácido láctico se usan en diferentes proporciones en diferentes alimentos. Estos compuestos se encuentran presentes en jarabes medicinales. En este trabajo fue desarrollado un método analítico encromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)para la determinación y cuantificación de los ácidos antes mencionados. Se utilizó una fase reversa, en un equipo Agilent 1220 con una columna C18. Se determinaron las condiciones óptimas para la extracción, identificación y cuantificación los ácidos. Una vez determinados los tiempos de retención y las condiciones, fueron analizadas dos muestras de jarabes. en una mezcla de los tres ácidos, donde se pudo observar que el ácido ascórbico es el que cuenta con mayor concentración en ambas muestras de jarabe, mientras que, por otro lado, en los estándares, el ácido con mayor concentración fue el láctico.

ABSTRACT

Ascorbic acid, citric acid, and lactic acid are used in different proportions in different foods. These compounds are present in medicinal syrups. In this work, a high-performance liquid chromatography (HPLC) analytical method was developed for the determination and quantification of the aforementioned acids. A reverse phase was used, in an Agilent 1220 equipment with a C18 column. The optimal conditions for the extraction, identification and quantification of the acids were determined. Once the retention times and conditions were determined, two syrup samples were analyzed. in a mixture of the three acids, where it was observed that ascorbic acid is the one with the highest concentration in both syrup samples, while, on the other hand, in the standards, the acid with the highest concentration was lactic acid.

Introducción

Los jarabes son vehículos ampliamente utilizados apropiados para principios activos hidrosolubles. Es una preparación acuosa de uso oral, caracterizado por un sabor dulce y consistencia viscosa, y puede contener sacarosa a una concentración de al menos 45% p/p y algunos ácidos orgánicos. Su sabor dulce se puede obtener utilizando polioles o agentes edulcorantes, también contiene agentes aromatizantes o tensoactivos (García et al., 2019).

Ácido cítrico

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3 propano tricarboxílico) es un ácido orgánico que puede ser considerado natural, también puede ser sintetizado vía laboratorio por fermentación con *Aspergillus niger*. Es considerado un ácido carboxílico versátil y ampliamente utilizado en el campo de la alimentación de los productos farmacéuticos como refrescante y acidulante entre otros. Físicamente es un polvo cristalino blanco que puede presentarse de manera anhídra o monohidrato (Ramesh y Kalaiselvam, 2011).

Ácido ascórbico

El ácido ascórbico ((5R) - [(1S) -1,2-dihidroxietil] -3,4-dihidroxifuran-2 (5H) –ona) conocido como vitamina C, es una vitamina que se puede obtener de forma natural o por síntesis química a partir de la glucosa. Es un poderoso agente antioxidante y tiene una reacción esencial del sistema inmunológico. En la industria farmacéutica es ingrediente en suplementos dietéticos, formulaciones tópicas y la mejora de actividades de crecimiento y salud. (https://ods.od.nih.gov/pdf/factsheets/VitaminC-DatosEnEspanol.pdf)

Ácido láctico

El ácido láctico (2-hidroxipropanoico) es un líquido siruposo, incoloro, ligeramente amarillento, inodoro o con ligero olor no desagradable. Se utiliza como acidulante, neutralizante de pH, inhibidor bacteriano y como agente emulsionante. (Cerna y Rodríguez, 2005)

Cromatografía de líquidos (HPLC)

La cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla. Consiste en una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil que actúa como portador de la muestra. La muestra en solución es inyectada en la fase móvil, los componentes de esta solución migran de acuerdo a las interacciones no covalentes de los compuestos con la columna, estas interacciones químicas, determinan la separación de los contenidos en la muestra. La utilización de los diferentes detectores dependerá de la naturaleza de los compuestos a determinar. Esta técnica está indicada para la separación de los compuestos orgánicos semivolátiles. (Miranda y Martin, 2013).

Si bien es cierto que, para realizar una cromatografía líquida, tan solo es necesario disponer de las dos fases implicadas en el proceso y de la columna, la moderna cromatografía de líquidos de alta eficiencia, requiere de la utilización de dispositivos, los componentes básicos son:

- Bomba.
- Dispositivo de mezclado de eluyentes.
- Dispositivo de inyección.
- Conducciones y conexiones.
- Detector y registrador.
- Columna.

El HPLC es capaz de separar macromoléculas y especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y una gran variedad de otros grupos poli funcionales de alto peso molecular. Ofrece una mayor variedad de fases estacionarias, lo que permite una mayor gama de estas interacciones selectivas y más posibilidades para la separación. (Ozores, 2016)

Las técnicas utilizadas para determinar la vitamina C y el contenido de ácidos orgánicos incluyen métodos volumétricos, enzimáticos, colorimétricos, espectrofotometría, microfluorimétricos, polarográficos y cromatográficos, siendo éstos últimos los que más se utilizan actualmente. (Romero et al., 2019)

La separación de ácidos orgánicos con cromatografía líquida de alta eficiencia y sus determinaciones cuantitativas son extremadamente difíciles porque no hay diferencia entre sus similitudes estructurales y características espectrales.

Además, los valores de pKa de la mayoría de los ácidos orgánicos son bastante similares y esta situación limita el uso del pH para la separación cromatográfica. (Nour et al., 2010)

El presente estudio se realizó en base a una muestra de jarabe con la finalidad de lograr el desarrollo de un método analítico por medio del HPLC para la determinación y cuantificación de los ácidos orgánicos contenidos en él, en este caso, el ácido cítrico, láctico y ascórbico en una muestra “x” de jarabe.

Metodología

Preparación de los estándares

Se preparó una solución de cada ácido y cada uno se llevó a un volumen de 10 mL. De ácido cítrico se pesaron 19.34 mg, de ácido ascórbico se pesaron 10.30 mg y de ácido láctico se pesaron 35.78 mg. Posteriormente se preparó una mezcla de los 3 ácidos llevándolo a un volumen de 10 ml.

Preparación de las muestras:

Se utilizaron dos muestras de jarabe desconocido llamándolas 1C y 2D (con distintas concentraciones de los ácidos), se pesaron 5 g de cada muestra, se colocaron en un matraz volumétrico de 50 ml y se aforaron con agua grado tipo 1.

Condiciones del equipo.

Se utilizó una fase reversa, en un equipo Agilent 1220 con una columna C18 (5 µm x 4.5 mm x 15 cm). El detector se estableció a una λ: 254nm para el ácido ascórbico y λ: 214nm para el ácido cítrico y láctico.

La determinación fue realizada en condiciones isocráticas a una temperatura de 25°C, usando una fase móvil de fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), ajustando el pH a 2.8 con ácido fosfórico (A), y acetonitrilo (B) en una proporción (A)95: (B)5 con un flujo de 0.7ml/min para todas las separaciones cromatográficas. El volumen de inyección fue de 5µL en un tiempo de corrida de 5 min, tanto para los estándares como para las muestras, e inyectando por triplicado cada uno.

Resultados y discusión

Inicialmente se analizaron los tres estándares de los ácidos por separado para demostrar que el método es capaz de detectar cada uno de ellos, posteriormente se inyecto una solución que contenía la mezclade los tres ácidos, para comprobar que las señales no se interponían entre ellas (figura 1 y figura 2).

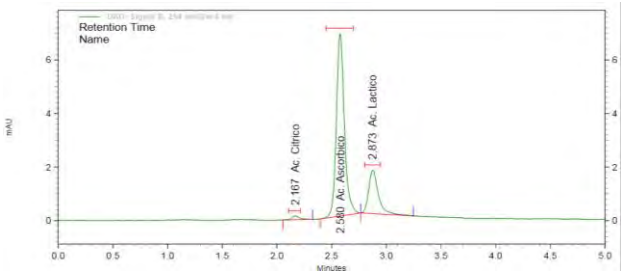


Figura 1. Cromatograma de mezcla de ácidos a 254nm.

Tabla 1. Resultados cromatográficos en 254nm.

Tiempo de retención	Área	Porcentaje de área (%)	Altura de pico
2.167	1445	1.52	298
2.580	72992	76.62	14279
2.873	20834	21.87	3405
Total	95271	100	17982

En la tabla anterior se puede observar el tiempo de retención de cada uno de los ácidos, así como el área bajo la curva, altura y porcentaje de área en una longitud de onda de254nm.

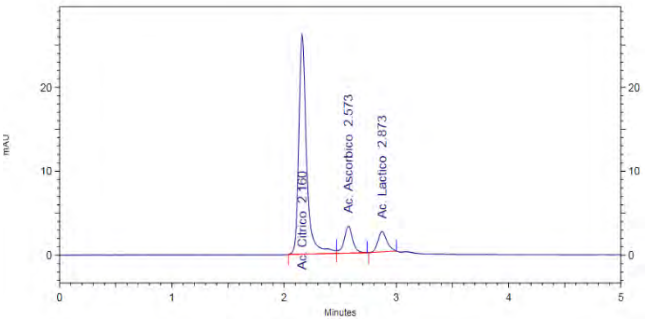


Figura 2. Cromatograma de mezcla de ácidos a 214nm.

La tabla 2 muestra los resultados cromatográficos obtenidos de la mezcla de los ácidos en una longitud de onda de 214nm.

Tabla 2. Resultados cromatográficos en 214nm.

Tiempo de retención	Área	Porcentaje de área (%)	Altura de pico
2.167	192882	79.76	39319
2.580	20595	8.52	4312
2.873	28364	11.73	4839
Total	241841	100	48470

Se obtuvo un tiempo de retención para vitamina C (ácido ascórbico) de 2.600 min, a una longitud de onda de 254nm, el estándar analizado se preparó a una concentración de 1030 ppm con respecto al estándar, con un área bajo la curva de 82,324 como se puede observar en la figura 3.

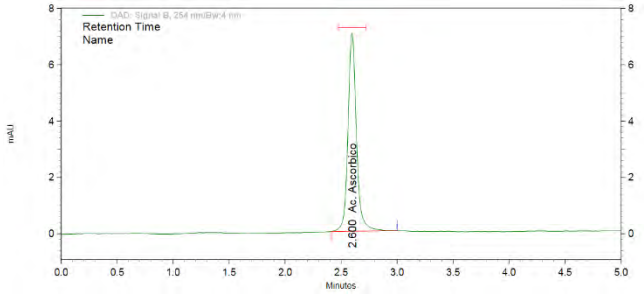


Figura 3. Cromatograma de ácido ascorbico.

Para el ácido cítrico y ácido láctico se observaron los dos picos en una longitud de onda de 214nm, presentando tiempos de retención de 2.1 para el caso del ácido cítrico (Figura 4) y 2.8 para el ácido láctico (Figura 5).

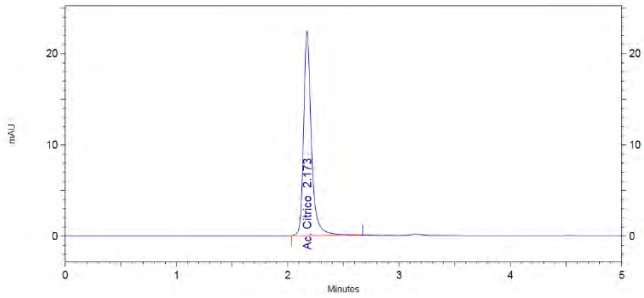


Figura 4. Cromatograma de ácido citrico.

El estándar del ácido cítrico obtuvo un área bajo la curva de 227493 de una concentración de 1,934 ppm, con una altura de pico de 46967.

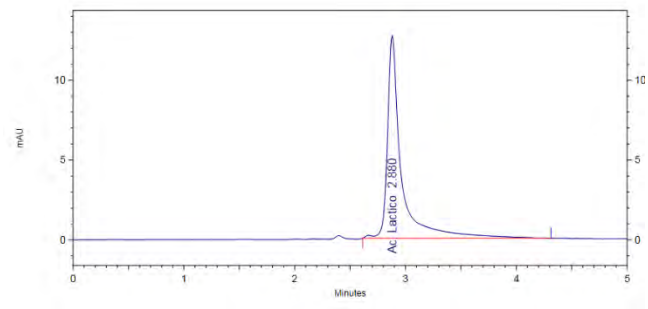


Figura 5. Cromatograma de ácido láctico

El estándar del ácido láctico en una concentración de 3,578 ppm, obtuvo un área bajo la curva de 231877 de con una altura de pico de 26548.

Se analizaron dos muestras de jarabe, las cuales se nombraron como muestra 1C y 2D. En la figura 6 se puede observar el cromatograma del ácido cítrico y láctico, en la muestra 1C, el ácido cítrico cuenta con un tiempo de retención de 2.167 min con un área bajo la curva de 3,643 y una concentración de 29.159 ppm, mientras que el ácido láctico cuenta con un tiempo de retención de 2.953 min con un área bajo la curva de 20,422 y una concentración de 315.123 ppm, dichas concentraciones se promediaron de las tres inyecciones del equipo y fueron calculadas con respecto al estándar.

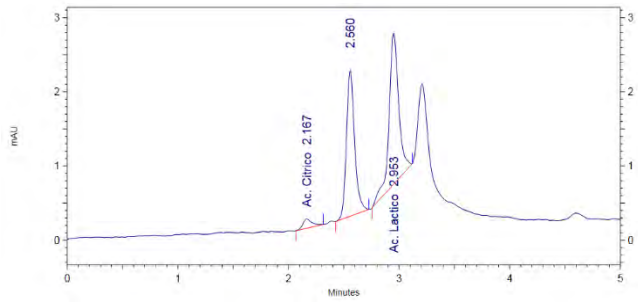


Figura 6. Cromatograma de la muestra 1C a 214nm.

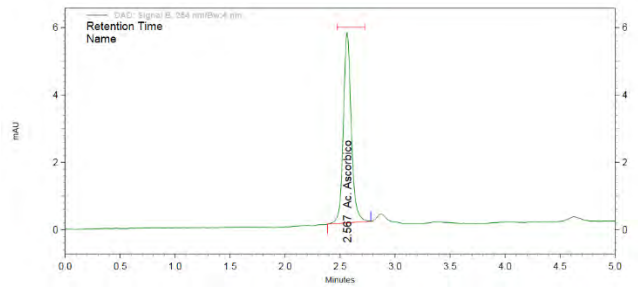


Figura 7. Cromatograma de la muestra 1C a 254nm.

En la figura 7, se encuentra el pico del ácido ascórbico, de muestra 1C, la cual cuenta con un tiempo de retención de 2.567 min, con un área bajo la curva de 79,497 en una concentración de 994.629 ppm con respecto al estándar.

Para la muestra 2D, En la figura 8 se puede observar el cromatograma del ácido cítrico y láctico de dicha muestra, el ácido cítrico cuenta con un tiempo de retención de 2.167 min, con un área bajo la curva de 1,478 y una concentración de 12.565 ppm, mientras que el ácido láctico cuenta con un tiempo de retención de 2.953 min con un área bajo la curva de 27,283 y una concentración de 398.186 ppm ambas concentraciones se con respecto a los estándares.

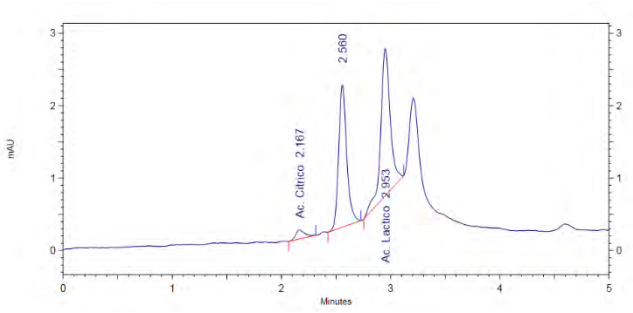


Figura 8. Cromatograma de la muestra 2D a 214nm

En la figura 9, se encuentra el pico del ácido ascórbico, en la muestra 2D, que cuenta con un tiempo de retención de 2.560 min, con un área bajo la curva de 72,200 y una concentración de 903.333 ppm.

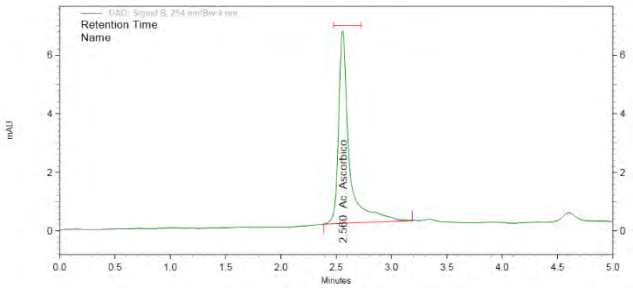


Figura 9. Cromatograma de la muestra 2D a 254nm

Conclusiones

El presente trabajo es una contribución al desarrollo de un método analítico en HPLC para la determinación y cuantificación de tres de los ácidos orgánicos en un jarabe. Considerando la facilidad de la preparación de la muestra, así como los estándares, el método analítico podría considerarse como rápido y eficiente para la determinación de los ácidos ya mencionados anteriormente, ya que minimiza el tiempo de la determinación, cumpliendo cada uno de los objetivos planteados, en donde se pudo observar que el ácido ascórbico es el que cuenta con mayor concentración en ambas muestras de jarabe, mientras que, por otro lado, en los estándares, el ácido con mayor concentración fue el láctico. Con este desarrollo se espera validar el método analítico y así se pueda utilizar para la determinación de los tres ácidos en el control de calidad de los jarabes.

Referencias

Cerna C., Rodríguez de Stouvenel., (2005). "Producción biotecnológica del ácido láctico. Sociedad Mexicana de Nutrición y Tecnología de Alimentos.

García P., Cañete R., Vila C., Dávila P., (2019). "Vehículos en formulaciones orales líquidas para pacientes pediátricos". Sociedad Española de Farmacia Hospitalaria.

https://ods.od.nih.gov/pdf/factsheets/VitaminC-DatosEnEspanol.pdf

Miranda A., Martin O., (2013). Cromatografía líquida (HPLC). UCM.

Nour Violeta, Trandafir Ion, Mira Elena Ionica1. (2010). HPLC OrganicAcidAnalysis in Different Citrus JuicesunderReversedPhaseConditions. NotulaeBotanicaeHortiAgrobotanici Cluj-Napoca.

Ozores Belmonte. (2016). Cromatografía de líquidos HPLC. Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVA.

Ramesh T.; Kalaiselvam M. (2011) "An Experimental StudyonCitricAcidProductionby Aspergillus nigerUsingGelidiella acerosa as a Substrate" en Indian Jornal of Microbiology, 51, 289–293.

Romero Rodriguez, Vazquez Oderiz, Lopez Hernandez, Simal Lozano. (2019). Determination of Vitamin C and OrganicAcids in VariousFruitsby HPLC. de Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia.

Selección de un método de calibración en espectroscopía UV para la cuantificación de ivermectina

Maldonado Cuña María Guadalupe, Guzmán Rangel Georgina, Ramírez Quirós Yara*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: yararq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4078-210X

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Ivermectina,
cuantificacion,
espectroscopí aUV

Keywords:
Ivermectin,
quantitation,
UV spectroscopy

RESUMEN

Este trabajo evalúa diferentes aproximaciones para la construcción de curvas de calibración para cuantificar ivermectina (Ivm) por espectroscopía UV, como método analítico para seguir el proceso de su degradación fotocatalítica. Todos los métodos de calibración utilizados presentaron diferencias significativas entre sí ($p<0.01$). Con la regresión lineal clásica a la $\lambda_{máx}$ se lograron recuperaciones con $S<0.01$ y diferencias <10% respecto del contenido declarado de Ivm. En cambio, las técnicas de calibración multivariable reportaron diferencias hasta del 14% respecto a los valores declarados en la muestra de 6mg. Sin embargo, la recuperación de Ivm en la muestra de 2 mg mostró recuperaciones con ±0.3 % de diferencia con el contenido de etiqueta en la mayoría de los casos. Según estos resultados, la calibración tradicional mostró ser la mejor opción para la determinación de Ivm en medicamentos tipo comprimido. Las aproximaciones multivariable resultan prometedoras para determinar concentraciones bajas de Ivm sometida a fotocatálisis.

ABSTRACT

This work evaluates different approaches for the construction of calibration curves to quantify ivermectin by UV spectroscopy, for monitoring the photocatalytic degradation process of this emerging pollutant. All calibration methods showed significant differences among themselves ($p<0.01$). With the classic linear regression to λ_{max}, recoveries were achieved with $S<0.01$ and differences <10% with respect to the declared Ivm content. On the other hand, the multivariate calibration techniques reported differences of up to 14% with respect to the declared values in the 6mg sample. However, the Ivm recovery in the 2 mg sample (lower content) showed recoveries within ±0.3% of the label content in most cases. According to these results, the traditional calibration proved to be the best option for the determination of Ivm in tablet-type medications. The results place the multivariable calibration approaches as a promising method to determine low concentrations of Ivm subjected to photocatalysis.

Introducción

La producción ganadera de México en 2020 alcanzó un total de 34 millones 37 mil 141 cabezas, entre cría, ordeña, reemplazo, engorda y trabajo, contribuyendo con el 2.9% PIB anual de las actividades agropecuarias en 2021 (INEGI 2022). Esta intensa actividad demanda una gran producción y uso de fármacos específicos para la ganadería (Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, 2018). Entre ellos, el antiparasitario veterinario Ivermectina (Ivm) es un tratamiento común para infecciones por nematodos y artrópodos en animales de cría, consumo y compañía, y a veces se emplea para controlar la filariasis en humanos (Kitzman et al., 2006; Acevedo y Torres, 2020). A pesar de que la Ivm es un producto oficial en las farmacopeas de Inglaterra, India y Estados unidos, entre otras, la Agencia Química Europea (ECA) la considera un fármaco de alta toxicidad (Madhan et al., 2019). Después de su consumo, un 45 a 98% de la dosis ingerida no metabolizada se excreta por vía heces y orina llegando al ambiente en donde puede persistir hasta 100 días en agua y 127 en el suelo (Garric et al., 2007; Acevedo y Torres, 2020). Los residuos acuáticos de Ivm se sedimentan y acumulan interfiriendo en el crecimiento de crustáceos, invertebrados acuáticos y plancton, aún a concentraciones en el rango de los nano y microgramos, rompiendo el equilibrio del sistema (Olu-Owolabi et al., 2021; Rath et al., 2015; Ramos et al., 2018).

Debido a su tamaño y estructura, las opciones de eliminación de Ivm excluyen los sistemas convencionales de tratamiento de aguas (Tufail et al., 2020). Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han demostrado su capacidad para mineralizar, parcial o totalmente, contaminantes orgánicos poco biodegradables (Ramos 2018). La aplicación de la fotocatálisis heterogénea se ha probado en la disminución de la concentración de este contaminante emergente (Albornoz et al., 2021). Por ejemplo, se probaron suspensiones de hasta 2 gL^{-1} de TiO_2 irradiadas con UV de 336 nm, a diferentes valores de pH, para la degradación Ivm presente en soluciones sintéticas que contenían 10 mgL^{-1} de Ivm, observando que después de 5 horas se detectaban degradaciones del 90% (Havlíková et al., 2016). También se estudió la degradación de una solución acuosa de 500 μgL^{-1} de ivermectina variando la concentración de TiO_2 de 10 a 120 mgL^{-1}, no encontrando diferencias significativas en la eficiencia de la degradación por efecto de la concentración del catalizador (Rath et al., 2015). Esferas de TiO_2/alúmina activadas por lámpara UV de 15W se aplicaron en la remoción de ivermectina en soluciones sintéticas, obteniendo un máximo de degradación del 70% de Ivm en un periodo de 60 min (Ramos et al., 2018).

Cualquier estudio sobre degradabilidad de COTs requiere un método analítico confiable para la cuantificación de las cantidades finales de los contaminantes. Para el análisis de Ivm se han empleado técnicas analíticas espectroscópicas, cromatográficas y electroquímicas, entre otras (Madhan et al., 2019; Havlíková et al., 2016; Macedo y Duarte, 2012).

La determinación de la concentración de ivermectina en muestras de tejido ovino (Núñez et al., 2007), leche (Pérez et al., 2006), suelo (Rath et al., 2015), agua (Havlíková et al., 2016; Rath et al., 2015; Ramos et al., 2018), se hizo empleando la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), después de acondicionar las muestras según su origen.

Aunque la técnica de HPLC arroja muy buenos resultados y límites de detección bajos, tiene el inconveniente de que utiliza cantidades importantes de disolventes, las muestras no se recuperan, las columnas llegan a dañarse y su reemplazo puede ser costoso.

Las técnicas espectrofotométricas se destacan por no ser destructivas, su rapidez, facilidad de ejecución y flexibilidad para diversos tipos de muestra. Analíticamente, la espectrofotometría permite obtener linealidad en un amplio rango de concentración, sensibilidad y especificidad para diversos compuestos orgánicos e inorgánicos, además de poseer reproducibilidad y robustez ante pequeñas variaciones en los métodos (González y Montaño, 2015).

La espectroscopía de ultravioleta-visible se ha aplicado para la evaluación de la concentración de ivermectina en muestras de medicamentos (Madhan et al., 2019; Macedo y Duarte, 2012) y para evaluar la variación de la concentración de ivermectina en un reactor fotocatalítico (Ramos et al., 2018).

Sin embargo, al revisar los resultados obtenidos por los distintos autores, se notan importantes diferencias en la forma de tratar los datos para la construcción de las curvas de calibración que afectan la evaluación de las concentraciones de ivermectina en las muestras estudiadas, por lo que el objetivo de este trabajo es seleccionar un método de calibración que optimice el uso de la espectrofotometría UV como herramienta para la determinación de Ivm en aguas tratadas por procesos de fotocatálisis heterogénea. El estudio del espectro UV de la Ivm y de las cualidades de la curva de calibración

comparando diferentes aproximaciones contribuirá a elegir un método de calibración óptimo para la elaboración de conclusiones concretas.

Metodología

Preparación de soluciones de Ivm estándar y muestras farmacéuticas

Las soluciones de ivermectina fueron preparadas a partir de un estándar farmacéutico secundario de ivermectina marca Sigma Aldrich, de pureza 86.8% trazable a USP 1354309. Como disolvente se utilizó alcohol etílico absoluto (Fermont), preparando una solución patrón de 100 mgL^{-1}. Las soluciones patrón para la curva de calibración fueron de 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 y 20 mgL^{-1}.

Con el fin de evaluar la aplicabilidad del método a matrices farmacéuticas de uso común se analizaron tres muestras comerciales de medicamentos con ivermectina como su principio activo.

a)

Las muestras comerciales utilizadas consistieron en comprimidos con contenidos declarados de Ivm de 2 mg (Endovet ®) y de 6 mg (Ivexterm ® y Veridex ®). Se preparó una muestra compuesta de cada marca moliendo tres pastillas de cada muestra comercial. De cada muestra compuesta se tomó por separado una submuestra equivalente al peso promedio de los comprimidos (121.87 ± 1.45 mg (Endovet ®), 76.53 ± 0.73 mg (Ivexterm ®) y 80.7 ± 0.45 mg (Veridex ®)). Cada submuestra se agitó durante 30 min con la mínima cantidad de alcohol etílico absoluto (Fermont). La mezcla se filtró utilizando fibra de vidrio y se realizaron enjuagues sucesivos para asegurar la recuperación total del analito. Las muestras filtradas se llevaron a un volumen final de 10 mL utilizando alcohol etílico absoluto (material volumétrico clase A). A partir de estas soluciones se realizaron diluciones con etanol para conseguir concentraciones nominales finales de 10 mgL^{-1} (Endovet ®) y 15 mgL^{-1} (Ivexterm ® y Veridex ®).

Todas las soluciones se prepararon en material volumétrico clase A. Todos los reactivos utilizados durante la experimentación fueron de grado analítico.

b)

Condiciones de análisis espectrofotométrico

El barrido espectral de una solución de 20 mgL^{-1} de Ivm, la medición de la curva de calibración y de las muestras se realizaron en un espectrofotómetro de Uv-Vis Cary 100 de Agilent Technologies. Se ocuparon celdas de cuarzo rectangulares de HACH Co., con 1 cm de paso óptico.

Todas las lecturas se realizaron por triplicado, en un rango de longitud de onda de 190 a 400 nm, con incrementos de una unidad, a una velocidad de lectura de 600 nm/min. El límite de detección del método se obtuvo a partir de la medición de 10 réplicas independientes del sistema blanco (etanol absoluto).

Construcción de las curvas de calibración

Curva de calibración univariable (Uni-v)

Se realizó la regresión lineal entre la concentración de las soluciones estándar de Ivm y las absorbancias obtenidas a la longitud de onda máxima ($\lambda_{máx}$) determinada en el barrido espectral. Se determinó la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente R^2.

Curva de calibración multivariable (Multi-v)

Como primera alternativa se seleccionaron las longitudes de onda de 239, 241, 243, 245, 247, 249 y 251 nm (Multi-v 239-251), previamente utilizadas por Madhan y colaboradores (2019) para la determinación de Ivm. Para cada una de ellas se realizó una regresión lineal entre las concentraciones de las soluciones estándar y las absorbancias observadas. Los parámetros de las siete regresiones lineales se combinaron según el método propuesto por Arayne (2009):

$$Abs_{tot} = (m_{tot})C_{ivm} + (b_{tot}) \qquad \text{Ec. 1}$$

En donde C_{ivm} es la concentración estimada de analito, m_{tot} y b_{tot} son la suma de las tangentes y de los interceptos de cada regresión independiente, respectivamente.

Con éste método se puede evaluar las cantidad de analito en muestras de concentración desconocida, siempre que se tengan las absorbancias de cada muestra para el conjunto de las longitudes de onda seleccionadas.

Adicionalmente, se propuso seleccionar longitudes de onda entre los 242 y los 248 nm con incrementos de 1 nm entre sí, para aplicar el mismo procedimiento multivariable (Multi-v (242-248)).

Curvas de calibración promedio (Prom). Como un último método para comparar con los anteriores, se propuso elaborar una regresión lineal con los promedios de las absorbancias registradas para las soluciones estándar a las diferentes $\lambda_{máx}$ seleccionadas para la calibración multivariable (Prom n=7). Adicionalmente, se realizó este mismo procedimiento utilizando el promedio de las tres absorbancias más altas de cada concentración, aun cuando éstas no pertenecieran a longitudes de onda consecutivas (Prom n=3).

Para todas las regresiones probadas se determinó la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente R^2. Los diferentes métodos de calibración fueron comparados entre si con base en la magnitud de sus residuales y la desviación relativa estándar (RSD) respecto del contenido de ivermectina obtenido al aplicarlas en la cuantificación.

Determinación de Ivm en muestras comerciales

Se obtuvieron los barridos espectrales de las diluciones de Ivm de las 3 muestras comerciales estudiadas. Los datos de absorción registrados se trataron con cada uno de los métodos de calibración propuestos y los resultados se compararon entre si con pruebas ANOVA y t-test con niveles de confianza de 0.05.

Resultados y discusión

El barrido espectral dentro del rango UV, para la determinación de la longitud de onda máxima ($\lambda_{máx}$) de una solución de 20 mgL^{-1} de Ivm se muestra en la Figura 1, donde a 245 nm se distingue un máximo principal de abs=0.651. Trabajos anteriores reportan a esa misma longitud de onda absorbancias máximas de 0.8 para concentraciones de 20 mgL^{-1} de Ivm (Ramos et al., 2018) y de alrededor de 0.3 para concentraciones de 10 mgL^{-1} (Madhan et al., 2019). Estos datos revelan la linealidad de la respuesta de Ivm a esa $\lambda_{máx}$. Sin embargo, existen datos publicados que ubican un máximo de 0.30 de absorbancia aproximada en los 246 nm para soluciones 100 mgL^{-1} de Ivm (Macedo y Duarte, 2012). Llama la atención que, a pesar de que la $\lambda_{máx}$ varía en sólo una unidad La señal obtenida con concentraciones un orden de magnitud mayores a las de los otros trabajos generan señales con absorbancias equiparables con las obtenidas para 10 mg/L, descartando como opción el tomar un único valor de longitud de onda que no se encuentre en el máximo.

Se observan también máximos traslapados de abs=0.596 a 238 nm y abs=0.411 a 254 nm, así como un grupo de señales de menor intensidad se observan entre los 196 y los 202 nm. Sin embargo, los pocos trabajos publicados al respecto no mencionan el origen de dichos máximos. En los espectros obtenidos por Macedo y Duarte (2012) y Madhan y colaboradores (2019) estas señales quedan parcialmente ocultas debido al intervalo de longitud de onda utilizado (de 200 a 280 nm) y también presentan valores de absorbancia menores a los obtenidos a λ=245 nm. En cambio, los espectros de soluciones con diferente concentración de Ivm obtenidos por Ramos et al (2018), muestran máximos desplazados hacia λ=190 nm y todos poseen valores mayores a la correspondiente absorbancia máxima a 245 nm. Dada la variabilidad en las metodologías, no es posible asociar esta diferencia de resultados a la concentración de las soluciones, el disolvente o el tipo de muestra utilizados, ni a las variaciones instrumentales. En nuestro caso, esas señales fueron consistentes en los espectros obtenidos a diferentes concentraciones.

El barrido espectral de las soluciones estándar de la curva de calibración muestra consistentemente los máximos de absorbancia observados en el espectro de la Figura 1, con una tendencia decreciente en la absorbancia conforme se disminuye la concentración del analito (Figura 2). El límite de detección (*LD*) se estimó a partir de la medición de siete réplicas de blanco analítico (etanol) cuyos valores de absorbancia se registraron entre 0.00113 y 0.00148 a la $\lambda_{máx}$= 245 nm. Se utilizó el valor promedio ($y=0.001304$) y la desviación estándar ($S_0=9.37E-05$) de las mismas, para obtener un LD= 0.001585 según la ecuación 2 (Magnusson and Örnemark, 2014):

$$LD = y + 3S_0 \qquad \text{Ec. 2}$$

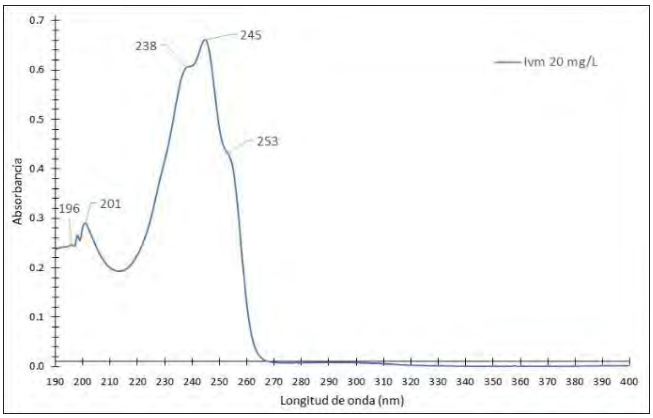


Figura 1. Barrido espectral de la solución estándar de ivermectina (Ivm) con concentración de 20 mgL-1, realizado con una velocidad de barrido de 600 nm/min.

Para mejorar la visualización del LD, la absorbancia obtenida a partir de la ecuación 2 (0.001585 nm) se aplicó a todo intervalo de longitudes de onda medidas, dado que a longitud de onda utilizada se realizaron las subsecuentes cuantificaciones del analito (Figura 2).

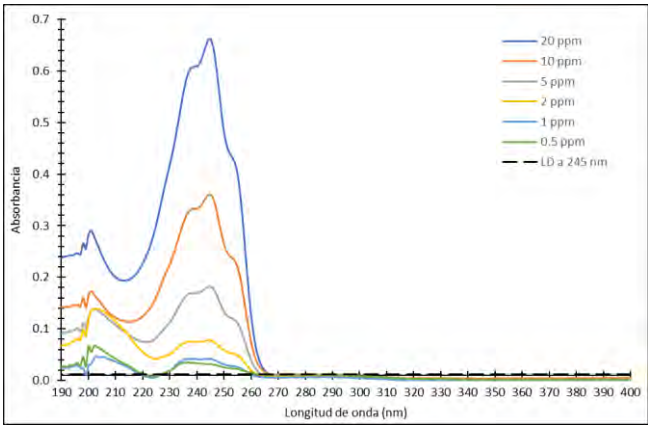


Figura 2. Barrido espectral de las soluciones de la curva de calibración y límite de detección (*LD*) estimado a 245 nm, trazado para todo el intervalo de longitudes de onda.

Se puede observar que conforme la concentración de Ivm es menor (p.e. 2.0, 1.0 y 0.5 mgL^{-1}) se pierde la definición del máximo en λ= 245 nm, debido a que la disminución de los máximos traslapados en 238 y 254 nm no es proporcional. Esta deformación de las señales podría reflejarse en la linealidad de la regresión, incrementando el error asociado al cálculo de concentraciones en las muestras analizadas a bajas concentraciones. En los pocos trabajos que reportan el espectro UV completo de la Ivm, se observa el mismo efecto debido a la disminución de la concentración del analito por debajo de los 5 mgL^{-1} (Madhan et al., 2019; Ramos et al., 2018).

La curva de calibración univariable se obtuvo para $\lambda_{máx}$ = 245 nm (Tabla 1).

Así mismo una primera curva de calibración multivariable se obtuvo siguiendo estrictamente el procedimiento reportado por Madhan y colaboradores (2019). En la Tabla 1 se presentan las longitudes de onda utilizadas y los parámetros obtenidos para las regresiones correspondientes.

Tabla 1. Parámetros de regresión lineal para longitudes de onda seleccionadas por Madhan et al. (2019) .

Longitud de Onda [nm]	Pendiente	Intercepto	R^2	LD [mg/L]
239	0.0300	0.0065	0.998	0.043
241	0.0304	0.0056	0.999	0.087
243	0.0319	0.0050	0.999	0.102
245 ($\lambda_{máx}$)	0.0328	0.0044	0.999	0.090
247	0.0303	0.0036	0.998	0.136
249	0.0257	0.0027	0.998	0.197
251	0.0224	0.0019	0.998	0.260
Suma	0.2036	0.0296		

Tabla 2. Parámetros de regresión lineal para longitudes onda próximas a $\lambda_{máx}$ con incrementos de 1 nm, dentro del intervalo 242-248.

Longitud de Onda [nm]	Pendiente	Intercepto	R2	LD [mg/L]
242	0.0311	0.0052	0.998	0.070
243	0.0319	0.0050	0.999	0.075
244	0.0327	0.0045	0.999	0.086
245 ($\lambda_{máx}$)	0.0328	0.0044	0.999	0.090
246	0.0320	0.0040	0.999	0.104
247	0.0303	0.0036	0.998	0.123
248	0.0280	0.0032	0.998	0.150
Suma	0.2189	0.0299		

Adicionalemente, se realizaron regresiones individuales para longitudes de onda de 242, 243, 244, 245, 246, 247 y 248, que difieren de las propuestas por Madhan et al. (2019) en el incremento de longitud de onda, reduciendo asi el intervalo entorno a la $\lambda_{máx}$= 245 (Tabla 2, Figura 3)

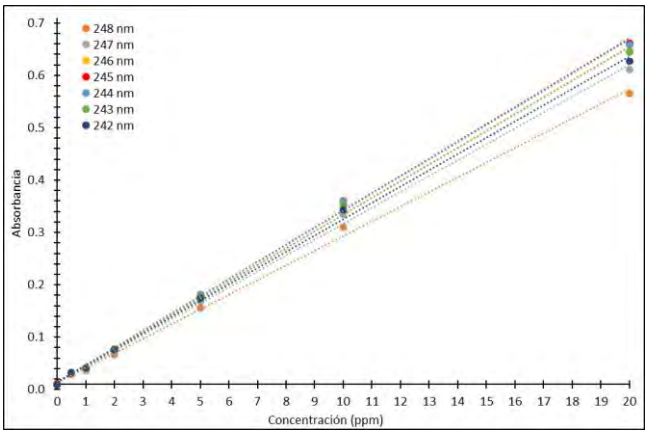


Figura 3. Sobreposición de las regresiones lineales individuales obtenidas en 7 longitudes de onda distintas

Los dos conjuntos de datos anteriores presentan parámetros de regresión semejantes, sin embargo, los límites de detección de las regresiones comprendidas en el intervalo 242 a 248 nm son, en general, menores a los límites obtenidos con las λ entre 239 y 251 nm. Estoparece indicar que la reducción del intervalo de λ permite identificar mejor la variacion de las señales a bajasconcentraciones.

También se elaboraron las curvas de calibración promedio, la primera con los datos de las siete longitudes de onda (n=7) en el intervalo 242 a 248 nm y la segunda utilizando sólo los tres valores más altos de absorbancia (n=3), sin tomar en cuenta la longitud de onda a la que se observaron (Figura 4).

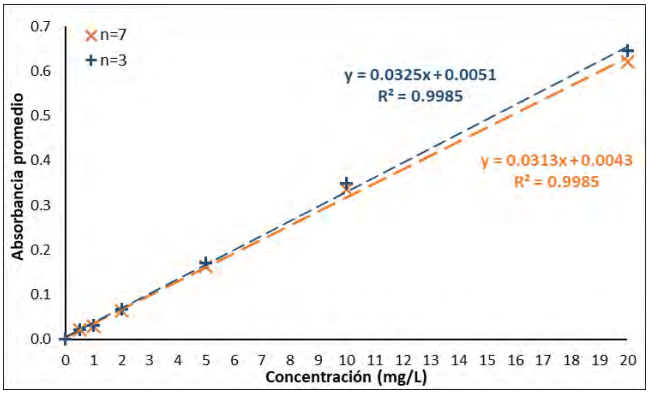


Figura 4. Curvas de calibración promedio y sus párametros descriptivos, utilizando datos de siete (n=7) o tres (n=3) longitudes de onda distintas para obtener los promedios.

Por cualquiera de estos dos últimos métodos de calibración, los coeficientes R^2 de las regresiones validan la linealidad de las rectas ($R \geq 0.998$).

Conceptualizando el parámetro pendiente en las regresiones tanto individuales (Tablas 1 y 2) como promediadas (Figura 4) se observa un mínimo del 2.2% de sensibilidad de la propiedad medida respecto del cambio de concentración. Cabe destacar que la menor sensibilidad se observa en la regresión a 251 nm, que es la longitud de onda más alta utilizada por Madhan et al. (2019).

Las desviaciones de la linealidad más notables corresponde a las regresiones de 242, 247 y 248 nm en sus concentraciones mas altas (10 y 20 pm, m) y se presentan como residuales tanto positivos (0.0186 para 10 mgL^{-1}) como negativos (-0.0096 para 20 mgL^{-1}).

La cuantificación de Ivm en las muestras comerciales se realizó con cada uno de los métodos de calibración. Para la utilización de las calibraciones multivariable se aplicó el modelo de la Ecuación 1 (Arayne et al, 2009), con los valores 0.2036 para m_{tot} y 0.0296 para b_{tot}, en el intervalo de 239-251 nm y con 0.2189 para m_{tot} y 0.0299 b_{tot} en el intervalo 242-248 nm.

La muestra con mejor recuperación respecto del contenido declarado (2 mg) fue Endovet®, seguida por Ivexterm®. La baja recuperación de Ivm en la muestra Veridex® fue consistente entre las réplicas, como lo muestra el valor de su desviación estándar (*S*) (Tabla 3).

Tabla 3. Cuantificación de Ivermectina (mg) en muestras comerciales aplicando los 5 métodos de calibración para mediciones UV.

		Uni-v	Multi-v 239-251	Multi-v 242-248	Prom n=7	Prom n=3
Endovet®	$\bar{x}$	1.99	2.16	2.01	2.01	1.99
	S	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	%RSD	99.74	107.92	100.35	100.39	99.77
Veridex®	$\bar{x}$	4.88	5.27	4.91	4.91	4.89
	S	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	%RSD	81.36	87.90	81.75	81.76	81.49
Ivexterm®	$\bar{x}$	6.37	6.87	6.39	6.39	6.54
	S	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.15
	%RSD	106.11	114.56	106.57	106.56	109.08

Métodos de calibración: Univariable (Uni-v), Multivariable (Multi-v), Promedio de absorbancias a 7 longitudes de onda (Prom. n=7), Promedio de absorbancias a tres longitudes de onada (n=3). $\bar{x}$: Promedio. *S*: desviación estándar entre replicas. *%RSD*: Desviación estándar relativa al contenido reportado en el producto comercial, expresada en porcentaje.

Para las muestras Endovet® e Ivexterm®, la comparación estadística de los resultados de cada método de calibración muestra diferencias significativas ($p<0.05$) entre la calibración por regresión tradicional y los métodos Multi-v (239-251), Muti-v (242-248) y Prom. N=7. La calibración multivariable con 7 datos de de absorbancia entre los 239 y 251 nm ha sido propuesta por Arayne et al., (2009) y retomada por Madhan et al., (2019) para la determinación de Ivm. Este último autor concluye que esa técnica es la mejor alternativa para el análisis rutinario de medicamentos. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo indican que, para las muestras Endovet® e Ivexterm®, la técnica Multi-v (239-251) produce una sobreestimación significativa del contenido de Ivm. Incluso para la muestra Veridex ®, que en general reporta recobros menores al 82%, el recobro de la determinación multivariable con el intervalo de 239 a 251 nm llega hasta 88%.

Las diferencias significativas de la calibración Uni-v con la Multi-v (242-248) y la Prom. (n=7) se traducen en valores %RSD aproximadamente de la misma magnitud, pero por debajo y por arriba (±0.30) de la cantidad de Ivm de referencia, por lo que estos tres métodos podrían considerarse equivalentes. En el caso de la muestra con bajo contenido de Ivm (Endovet ®) el método Prom (n=3) tambien mostró resultados comparables.

Conclusiones

Aunque las técnicas de análisis de ivermectina, como la HPLC, presentan condiciones analíticas favorables en productos comerciales, evitando errores de estimación presentes en métodos más simples, es necesario recalcar

que la instrumentación de dichas técnicas conlleva un alto costo de inversión, consumibles y mantenimiento que eleva el costo de los análisis. La optimización de la espectrometría UV resulta una alternativa viable y accesible para el análisis cuantitativo de ivermectina.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, no se observaron ventajas del método Multi-v (239-251) sobre el método Uni-v. Sin embargo, los resultados obtenidos de las calibraciones Multi-v (242-248) y Prom n=7, sobre todo al determinar bajas concentraciones, indican que estos enfoques podrían resultar útiles al trabajar con muestras de menor concentración, minimizando el efecto de la variación en los valores de $\lambda_{máx}$ debido a la pobre definición de los máximos.

Como futuros retos queda evaluar el desempeño de las calibraciones Multi-v (242-248) y Prom n=7 con diferentes rangos de concentración de Ivm de relevancia ambiental, así como llevar a cabo la validación del método bajo condiciones experimentales específicas, buscando su aplicación para cuantificar la degradación de este fármaco al aplicar tratamientos fotocatalíticos. Adicionalmente, se debe estudiar la validación y aplicación de la calibración multivariable en muestras que resulten de diferentes matrices y procedimientos de preparación de muestra, para determinar si contribuye a disminuir la variabilidad de los resultados debida a estas diferencias.

Agradecimientos

Agradecimiento al Dr. Cirilo García del Laboratorio de Química Orgánica y Análisis Instrumental (UAM-Azc) por facilitarnos el acceso al equipo Uv-Vis Cary 100 de Agilent Technologies.

Referencias

Acevedo-Ramírez, P.M.C. y Torres-Gutiérrez, E. (2020) Efectos ambientales de la Ivermectina: un medicamento propuesto para tratar COVID-19. *Nuestra tierra. Órgano de divulgación de la estación regional de noreste, UNAM.* 17, 3-6.

Albornoz, L.L., Soroka, V.D. & Silva, M. (2021). Photo-mediated and advanced oxidative processes applied for the treatment of effluents with drugs used for the treatment of early COVID-19: Review. *Environmental advances,* 6, 100140. doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100140

Arayne, M. S., Sultana, N., Zuberi, M. V., & Siddiqui, F. A. (2009). Spectrophotometric quantitation of metformin in bulk drug and pharmaceutical formulations using multivariate technique. *Indian journal of pharmaceutical science*s, 71, 331-335. doi: 10.4103/0250-474X.56022

Garric, J., Vollat, B., Duis, K., Péry, A., Junker, T., Ramil, M., Fink, G., & Ternes, T. A. (2007). Effects of the parasiticide ivermectin on the cladoceran Daphnia magna and the green alga Pseudokirchneriella subcapitata. *Chemosphere*, 69(6), 903–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.070

González Cantellano, M.A. y Montaño Zétina, L.M. (2015). La espectroscopia y su tecnología: Un repaso histórico y su importancia para el siglo XXI. *Latin-American Journal of Physics Education*, 9, 13

Havlíková,L., Šatínský, D., Solich, P. (2016) Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology. *Chemosphere*,144, 21-28. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.039.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). https://www.inegi.org.mx/temas/ganaderia/#Informacion_general

Kitzman, D., Wei, S-Y., Fleckenstein, L. (2006). Liquid chromatographic assay of ivermectin in human plasma for application to clinical pharmacokinetic studies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 40, 1013-1020. doi: 10.1016/j.jpba.2005.08.026

Macedo da Costa, F. y Duarte P. Netto, A. (2012). Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de ivermectina em medicamentos de uso veterinário. *Química Nova*, 35, 616-622.

Madhan, S., Kavitha, J., Lakshmi K.S. (2019) Multivariate calibration technique for the spectrophotometric quantification of ivermectin in pharmaceutical formulation. *Assian Journal os pharmaceutical and clinical research* 12, 444-451.

Magnusson, B. and Örnemark, U. (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.

Núñez, M. J., Palma, C., Araneda, M., Cabezas, I., & Pérez, R. (2007). Validación de un método analítico y determinación de residuos de ivermectina en tejidos de ovino. Revista Científica, 17(6), 557-565.

Olu-Owolabi, B. I., Diagboya, P. N., Mtunzi, F. M., & Düring, R. A. (2021). Utilizing eco-friendly kaolinite-biochar

composite adsorbent for removal of ivermectin in aqueous media. *Journal of environmental management*, 279, 111619. doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111619

Pérez, L., Palma, C., Villegas, R., Vega, M., Pérez, R. (2006). Metodología analítica y detección de residuos de ivermectina en muestras de leche de rebaños de la provincia de Ñuble, Chile. *Archivos de medicina veterinaria*, 38(2), 143-150. dx.doi.org/10.4067/S0301-732X2006000200008

Ramos Barros, A.P., Silva Barbosa A., Duarte Lima, E., Rodrigues Sátiro, J., Conceição Albuquerque, M.V, Silva Lopes, W. (2018). Utilização de esferas de TiO_2/alumina para degradação de ivermectina em um reator fotocatalitico. [Presentación de articulo]. 48º Congresso Nacional de Saneamento da Assemae. Fortaleza, Brasil. https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2019/09/tio2alumina-ivermectina-reator-fotocatalitico.pdf

Rath, S., Pereira, L.A., Bosco, S.M.D., Maniero, M.G., Fostier, A.H., Guimaraes, J.R., (2015). Fate of ivermectin in the terrestrial and aquatic environment: mobility, degradation, and toxicity towards Daphnia similis. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 23, 5654–5666. doi: 10.1007/s11356-015-5787-6

Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. Industria Veterinaria indispensable para preservar la salud animal. Gobierno de México, 2018. https://www.gob.mx/senasica/prensa/industria-veterinaria-indispensable-para-preservar-la-salud-animal

Tufail, A., Price, W.E., Hai, F.I. (2020). A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes, *Chemosphere*, 260,127460. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460.

Química del Agua

Comparación de dos trenes de tratamiento primario de aguas residuales municipales

Naranjo Sánchez José de Jesús, Reyes Martínez Alejandro, Espitia Cabrera Alfonso*, Quintana Díaz María Berenice

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: aec@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-4703-1934

Recibido:
12/mayo/2022

Aceptado:
13/diciembre/2022

Palabras clave:
Aguas residuales, tratamiento primario

Keywords:
Wasterwater, primary treatment

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue diseñar y comparar un tren de tratamiento primario conformado por un sistema de coagulación con un mezclador estático en línea y filtración rápida versus un tren de tratamiento primario convencional que consiste en coagulación – floculación - sedimentación y filtración. Las aguas residuales se obtuvieron en la Unidad Azcapotzalco bajo condiciones ambientales de la zona. Al agua residual y al agua proveniente de los trenes de tratamiento se les midió: potencial de hidrógeno, temperatura, sólidos disueltos totales, demanda química de oxígeno, oxígeno disuelto, potencial de óxido-reducción y conductividad eléctrica. El tratamiento convencional es un poco más eficiente que el tratamiento de coagulación en línea y filtración rápida, aunque cabe aclarar que es mucho más lento y costoso. Sin embargo, el tratamiento de coagulación en línea y filtración rápida representa un ahorro en costos de energía, reactivos empleados y tiempo de operación. Es importante mencionar que el mezclador estático fue fabricación propia y que un mezclador estático en línea podría incrementar la eficiencia del tratamiento.

ABSTRACT

The purpose of this work was to design and compare a primary treatment train consisting of an online coagulation in a static mixer and rapid filtration system versus a conventional primary treatment train consisted of coagulation-flocculation-sedimentation and filtration. The wastewater was obtained from UAM Azcapotzalco campus discharges under environmental conditions of the zone. the following parameters from Wastewater and effluents treatment trains were measured: hydrogen potential, temperature, total dissolved solids, dissolved oxygen, oxide-reduction potential and electrical conductivity. Conventional treatment was a little more efficient tan online coagulation and rapid filtration treatment, although it should be noted that it is much slower and more expensive. However, the online coagulation and rapid filtration treatment represent saving in energy costs, reagents used and operating time. Is important to mention that the static mixer was self-fabricated and that a commercial static mixer would increase the treatment efficiency.

Introducción

Las aguas residuales presentan niveles de contaminación en los cuales se encuentran sólidos flotantes, partículas suspendidas y coloidales, desechos orgánicos y grasas, y aceites que requieren un tratamiento primario para su eliminación.

Este trabajo busca reducir las operaciones unitarias (coagulación-floculación-sedimentación y filtración) de un tren de tratamiento convencional versus un tren de tratamiento de dos operaciones unitarias, coagulación en línea y filtración rápida. En el cual al reemplazar la coagulación floculación sedimentación por la coagulación en línea en un mezclador estático con la ventaja de la ausencia de piezas móviles y, por lo tanto, un bajo mantenimiento; sin requisitos de energía externa para la formación de coagulos que facilitan la filtración (Hahn et al., 2000) al pasar agua a través de un medio poroso en el cual queden retenidos los contaminantes en suspensión. (Quiroz et al., 2019)

Las aguas residuales contienen sustancias que están tanto disueltas como en suspensión, estas pueden ser orgánicas o inorgánicas. La materia en suspensión puede ser de un tamaño y tener una densidad tal que pueda eliminarse con sedimentación, pero algunas de estas partículas son coloides de un tamaño submicrónico con cargas superficiales, que las hace repelerse continuamente, impidiendo su aglomeración y la formación de una partícula más grande para poder sedimentar.

La carga eléctrica del mismo signo de las partículas coloidales origina una repulsión entre ellas, impidiendo su unión y la separación del líquido, por lo que es necesario adicionar un electrolito que neutralice la carga eléctrica del coloide para eliminarlas por decantación. La neutralización de las cargas eléctricas de los coloides en suspensión en las aguas residuales es la condición primordial para un buen tratamiento por coagulación y floculación (Lorenzo-Acosta et al., 2006).

La coagulación y la floculación tienen lugar en etapas sucesivas, de forma que una vez desestabilizadas las partículas, la colisión entre ellas permita el crecimiento de los micro flóculos, apenas visibles a simple vista, hasta formar mayores flóculos (Eleonora et al., 2019).

La mezcla rápida se refiere a la etapa del proceso de coagulación y es posiblemente la operación más importante del proceso, ya que es donde se produce la desestabilización de los coloides. Es aquí donde tienen lugar las reacciones de desestabilización y donde se forman las partículas de coágulos primarios, cuyas características influyen significativamente en la cinética de floculación posterior (Bratby et al., 2016). Esta etapa ocurre en forma instántanea y en el experimento para el tratamiento convencional se realizó con un mezclador a 250 rpm durante tres minutos.

Posterior a la coagulación se añaden polímeros o sustancias aglutinantes como la bentonita, que en un mezclado lento, a 25 rpm durante 25 minutos, permiten que los coagulos se aglomeren formando flóculos de mayor tamaño que por gravedad pueden sedimentarse.

La filtración puede realizarse posterior a la coagulación o como pulimento al sobrenadante de la sedimentación para garantizar la remoción de sólidos refractarios ala coagulacion-floculación.

El objetivo básico de la filtración, por lo tanto, es separar las partículas, que no han quedado retenidos en los procesos de coagulación-flocuación y sedimentación. En consecuencia, el trabajo que los filtros desempeñan depende directamente de la mayor o menor eficacia de los procesos mencionados.

En este trabajo, como tratamiento alternativo, a través de una filtración secuencial con diversos materiales filtrantes como grava, arena. zeoiltas, antracita y un filtro poliéster, después de una coagulación en línea en un mezclador estático usando la energía de la bomba que conduce el agua residual a través del tren de tratamiento se remueven los sólidos sedimentables, filtrables y coloidales en la filtración secuencial

Metodología

Parámetros del agua residual

Para llevar a cabo la comparación de los dos trenes de tratamiento primario se evaluaron los siguientes parámetros importantes, como son; pH, potencial de óxido reducción (ORP), demanda química de oxígeno, DQO, conductividad eléctrica($\boldsymbol{\sigma}$), sólidos totales disueltos (TDS), oxígeno disuelto (DO), temperatura, y color.

Prueba de Jarras

La cantidad de coagulante y floculante se determinó en la prueba de jarras en donde se establecen las condiciones de operación, tiempo de mezclado lento y rápido y el orden y tiempo de dosificación de reactivos.

El mezclado rápido tiene como objetivo el generar la turbulencia necesaria para que los reactivos empleados entren en contacto con las partículas coloidales a fin de neutralizar sus cargas, lograr desestabilizarlas y que se

aglomeren dando la formación de coágulos, con gradientes que van de 50 a 300 rpm.

En el mezclado lento con un gradiente de 20 a 40 rpm ocurre la formación de flóculos de mayor tamaño que posteriormente son retirados en el proceso de sedimentación/filtración (Lorenzo-Acosta, 2006).

Se hizo la prueba de jarras a distintas dosis de coagulante y floculante, buscando el valor óptimo para la realización y comparación de ambos trenes de tratamiento de aguas residuales. Se emplearon muestras de 1 litro de agua residual para la prueba con mezclado rápido a 250 rpm durante 3 minutos añadiendo sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante al 7%, variando esta cantidad 80, 90, 100, 120, 150 y 170 mg/l, posteriormente se añadió bentonita $SiO_3.H_2O$ como floculante con mezcla lenta a 25 rpm por 25 min.

Los resultados obtenidos de la prueba de jarras se muestran en la figura 1. La cantidad optima de coagulante para emplear en los dos trenes de tratamiento, es de 100 mg de coagulante/ l y de1 g de bentonita/l.

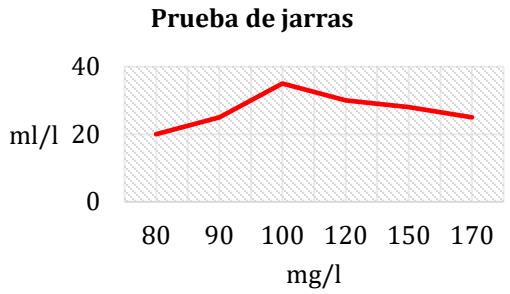


Figura 1. Prueba de jarras dosis de sulfato de aluminio(mg/l) vs volumen de floculos formados y sedimentados(ml/l).

Trenes de tratamiento

En las figuras 2 y 3 se muestra el tren de tratamiento convencional. Posterior a la sedimentción, el sistema de filtrado consta de: un filtro multicapa (grava, arena sílica, zeolita y antracita), un filtro de antracita y un filtro poliéster.



Figura 2. Tren de tratamiento de agua convencional.

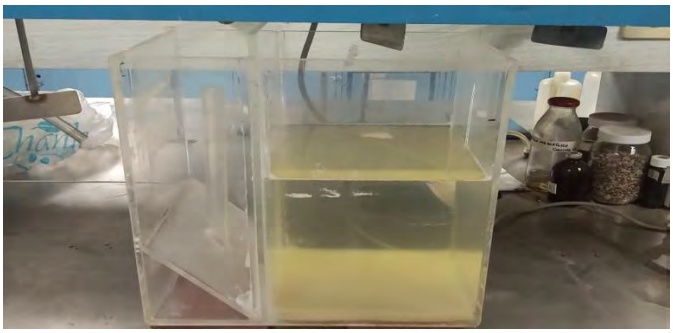


Figura 3. Sedimentación en tratamiento convencional.

En la figura 4 se muestra el tren de tratamiento de coagulación en línea en el mezclador estático y filtración rápida con el mismo sistema de un filtro multicapa, un filtro de antracita y un filtro poliéster. La figura 5 muestra el mezclador estático.



Figura 4. Tren de tratamiento de coagulación en línea filtración rápida.



Figura 5. Mezclador estático

Las descargas de los dos trenes de tratamiento fueron recolectadas en frascos de boca ancha para la medición de parámetros.

Con un Medidor Multiparámetros 556 MPS marca YSI de lectura directa, se determinan los parámetros de calidad del agua. Para la medición de DQO se usó un reactor marca HACH y un Fotómetro multiparamétrico para DQO modelo HI 83399 marca HANNA.

Resultados y discusión

En ambos trenes de tratamiento se tomaron muestras por triplicado para compar parámetros (Tabla 1).

Tabla 1. Medición de parámetros del agua sin y con tratamiento.

	Agua residual	Tratamiento Convencional			Tratamiento Coagulación en línea y filtración rápida		
Muestras	1	1	2	3	1	2	3
$\sigma\left[\mu S/_{cm}\right]$	1863	1075	953	874	869	1093	1361
TDS $\left[g/_{L}\right]$	1.410	0.787	0.747	0.694	0.644	0.843	1.187
DO $\left[mg/_{L}\right]$	2.44	7.05	3.12	3.94	5.71	4.98	5.57
ORP	-114	-55	-10	-10	-32	-11	-17
pH	8.46	7.20	6.65	6.51	6.98	6.70	6.60
Temperatu re [°C]	24.26	23.16	23.16	23.16	23.33	23.33	23.33

Para poder establecer el comportamiento de ambos trenes de tratamiento, se presenta en la Tabla 2 un comparativo de los valores de los parámetros obtenidos experimentalmente.

Tabla 2. Comparación de los valores promedio de ambos trenes de tratamiento.

Parámetros	Agua residual	Promedio de muestras tratamiento convencional (Eficiencia, %)	Promedio de muestras tratamiento coagulación en línea y filtración rápida (eficiencia, %)
$\sigma\left[\mu S/_{cm}\right]$	1863	967.3 (48%)	1107.6 (40.6%)
TDS $\left[g/_{L}\right]$	1.410	0.742 (47.4 %)	0.891 (36.8%)
DO $\left[mg/_{L}\right]$	2.44	4.70	5.42
ORP	-114	-25 (78.1%)	-20 (82.4%)
pH	8.46	6.78 NA	6.76 NA
Temperatura [°C]	24.26	23.16 NA	23.33 NA

El valor del parámetro de conductividad eléctrica disminuyó en ambos trenes de tratamiento, sin embargo, el que dio un resultado mejor fue el tren de tratamiento primario convencional arrojando una conductividad eléctrica promedio de 967.3 µS/cm en comparación con 1863 µS/cm del agua residual recolectada, indicando la descomposición en iones de las sales disueltas.

El ORP es un parámetro que indica cuando un agua es reductora u oxidante. En este proyecto la medición de ORP de -114 mV (agua residual), -25 mV (tratamiento convencional), -20 mV (tratamiento de coagulación en línea), indica que, se tiene un agua con poder reductor. Presentando una oxidación del material presente en el agua residual ligeramente mayor para el tratamiento alternativo.

En el tren de tratamiento convencional se obtuvo una menor cantidad de TDS, ya que este tratamiento requiere de un coagulante y floculante, que logran capturar más sólidos teniendo así una mejor eficiencia. En el tren de tratamiento de coagulación en línea solo se requiere del coagulante y la turbulencia que se genera dentro del mezclador estático, siendo un poco menos eficiente, o 47.4% vs 36.8%

Se puede observar también una mayor cantidad de oxígeno disuelto con el tratamiento de coagulación en línea y filtrado rápido, lo que generalmente indica que se tiene agua de mejor calidad, como resultado de la turbulencia que ocurre en el mezclador estático. Los valores de pH y de temperatura reportados para ambos trenes de tratamiento tienen casi el mismo valor sin observar cambios significativos

Toda vez que la Demanda Química del Oxígeno es un parámetro reglamentado en la nueva NOM-001-SEMARNAT-2021 para descarga de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación, se determinaron Los valores experimentales de la demanda química de oxígeno para las muestras.

En la tabla 3 se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 3. Valores experimentales de DQO.

Muestra	DQO Primera muestra	DQO segunda muestra	DQO Tercera muestra
Agua residual	66 mg/l	66 mg/l	66 mg/l
Con tratamiento convencional	29 mg/l	37 mg/l	49 mg/l
Con Tratamiento de coagulación en línea y filtración rápida	35 mg/l	41 mg/l	46 mg/l

El promedio de eficiencias de DQO fue 70.45% para el tren de tratamiento convencional mientras que en el tren de tratamiento de coagulación el línea y filtración rápida fue de 69.31%, por lo que la diferencia No es significativa

Cabe resaltar que el valor de la DQO del agua residual se encuentra por debajo de la norma de 150 mg/L promedio para aguas residuales que se descargan a ríos y una de las razones es porque por la pandemia habian pocos usuarios de los servicios sanitarios en la UAM-Azc, por lo que consideramos que es un valor atipico y lo importante de la experimentación son las eficiencias encontradas que resultan ser muy alentadoras para el tratamiento primario.

Conclusiones

En el tren de tratamiento primario de coagulación en línea en un mezclador estático y filtración rápida, se elimina el uso de un tanque con un agitador mecánico para la coagulación y como no se utiliza la floculación, tambien se elimina otro tanque con su sistema de agitación mecánica

Asimismo, al no emplear material floculante se elimina un consumible y al eliminar el tiempo requerido para la mezcla lenta para la floculación y el tiempo para la sedimentación que también se elimina, el proceso global es más rápido con eficiencias casi similares.

Con esto se puede concluir que la propuesta del tren de tratamiento primario alternativo de coagulación en línea y filtración rápida es funcional y presenta las ventajas de disminuir los costos por consumo de energía y equipos al eliminar taques y sistemas de agitación mecánicos, así como de consumibles al eliminar el floculante, con el beneficio adicional de que es más rápido el proceso de tratamiento primario de las aguas residuales. *Que también contribuye a la reducción de costos*

Finalmente, es importante mencionar que el mezclador estático fue una construcción propia debido al espacio disponible para la experimentación y que si se adquiere un mezclador estático de línea, es posible que mejore la eficiencia en los parámetros evaluados

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco por su apoyo para llevar a cabo las pruebas experimentales en sus instalaciones y por su interés en apoyar nuevas tecnologías.

Referencias

Bratby, J. (2016). Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. *Water Intelligence Online,* 15(0). doi:10.2166/9781780407500.

Eleonora Vollan. (2019). Flocculation: Processes and Applications. Nova.

Hahn, H. H., Hoffmann, E., & Ødegaard, H. (Eds.). (2000). Chemical Water and

Lorenzo-Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 40(2), 10-17.

Quiroz S., Menéndez C. & Izquierdo E. (2019). *Tratamiento de agua y aguas residuales*. Manabí – Ecuador. UTM – Universidad Técnica de Manabí

NOM-001-SEMARNAT-2021. Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.

Evaluación del consumo energético de un reactor electroquímico, para la reducción de Cr (VI), con diferente arreglo de electro-deflectores

Rincón Marín Andrea Marcela, Lugo Hinojosa Jesús Eduardo, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: mar20109999@gmail.com

Recibido:
12/mayo/2022

Aceptado:
12/diciembre/2022

Palabras clave:
Electrodos,
Cr (VI),
potencia

Keywords:
Electrode,
Cr (VI),
baffles

RESUMEN

En el presente trabajo se utilizaron electrodos tubulares que funcionan como deflectores (electro-deflectores) en el reactor electroquímico de mezcla completa, durante el proceso de reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La agitación en el reactor, se llevó a cabo con un impulsor tipo PBT. Se evaluó el efecto que tiene la cantidad de electro-deflectores en el consumo de potencia durante el proceso, mediante mediciones experimentales del torque. Así mismo, se evaluaron diferentes velocidades de agitación para cada número de electro-deflectores. Las pruebas se realizaron con una solución de 130 mg Cr (VI)/L, a un pH de 2 y densidad de corriente constante (33 A/m^2). Se encontró que el consumo energético en el reactor electroquímico en el proceso de reducción de Cr (VI), es el mínimo con la configuración de 4 electro-deflectores a 300 RPM.

ABSTRACT

In this work, electrodes were used as baffles (electro-baffles) in the electrochemical reactor to remove Cr (VI) in aqueous media. Mixing in the reactor was performed by a PBT impeller. The effect of the number of electro-baffles, in the agitated tank, on the power consumption was evaluated by experimental torque measurements. Also, different impeller rotational speeds with the different number of electro-baffles in the tank were evaluated. Tests were performed with a 130 mg de Cr (VI)/L at pH=2 and current density constant of 33 A/m^2 with the different number of electro-baffles in the reactor. It was found that the lowest total power consumption with the electrochemical reactor with 4 electro-baffles operated at 300 RPM was obtained.

Introducción

El cromo hexavalente (Cr (VI)) es uno de los contaminantes más comunes de las industrias: galvanoplastia, textil, curtido de pieles, tintas y pigmentos. Al ser desechado a cuerpos acuosos resulta nocivo para el medio ambiente, así como cancerígeno para los seres vivos que entran en contacto con él, se le relaciona sobre todo a la leucemia, cáncer de huesos y de estómago. Actualmente su disposición a cuerpos acuosos está legislada a un límite máximo de 0.5 mg/L (NOM-002-SEMARNAT-1996). Debido a esto es necesario retirar el Cr (VI) de los cuerpos de agua, aunque existen dos problemas principales, la concentración es muy baja para recuperar el cromo como metal y que el Cr (VI) es completamente soluble en agua.

Existen diversos tratamientos para remover el Cr (VI) de efluentes contaminados, algunos lo retiran por medio de la adsorción (organismos biológicos (Oyetibo et al., 2013) o compuestos inorgánicos (Altun y Kar, 2016)), y otros reducen el Cr (VI) a Cr (III), como el intercambio iónico (Meshram et al., 2018), la coagulación química (Qin et al., 2005) o el electroquímico, posteriormente el Cr (III) se precipita modificando el pH de la solución para retirarlo completamente.

El proceso electroquímico resulta ventajoso, pese al costo energético que implica su utilización; esto se debe a que genera la menor cantidad de productos sólidos utilizando la menor cantidad de reactivos. Debido a esto surge la necesidad de encontrar condiciones de operación en el reactor que minimicen el costo energético por mezclado y mejore el desempeño del reactor electroquímico de tanque agitado para la remoción de Cr (VI).

Las sales de cromo son ampliamente utilizadas en la galvanoplastia (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998) para dar recubrimientos a las piezas metálicas, estos procesos pueden tener fines decorativos (pocas capas delgadas) o para endurecer las piezas (varias capas espesas). En 1998 existían alrededor de 612 empresas dedicadas a la galvanoplastia de las cuales 417 corresponden a microempresas (1 a 15 empleados) y tan solo 19 a grandes empresas (más de 250 empleados). En el Distrito Federal residían 95 de dichas empresas.

El cromado se realiza con ácido crómico (H_2CrO_4), ácido sulfúrico y óxido crómico (Cr_2O_3) en un proceso como se describe en la Figura 1. Los principales residuos que contienen Cr (VI) son lodos concentrados y aguas de enjuague.

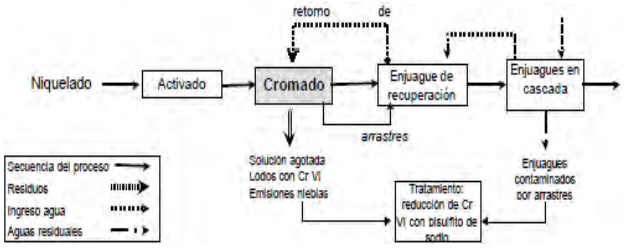


Figura 1. Proceso de cromado (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998).

El curtido de pieles tiene cuatro pasos (Instituto nacional de ecología y cambio climático, 2007) descritas en la Figura 2; la ¨Ribera¨ se encarga de lavar la piel y retirar pelo, proteínas y sales; el ¨Curtido¨ imparte la estabilidad química y logra que la piel no se dañe con el tiempo, la temperatura y la humedad; el recurtido, teñido y engrase "RTE" le otorga a la piel las características necesarias para fabricar artículos y el "Acabado" se encarga de darle la forma y los detalles al producto.

Las sales de cromo son utilizadas cuando se curte la piel con sales inorgánicas; este método es preferido al curtido vegetal dado que es posible reutilizar las sales de cromo, al contrario de las sales vegetales, la más común es un sulfato básico de cromo. El proceso de curtido se ejemplifica en la figura 2. Aunque el RTE difiere en muchos aspectos del curtido, el cromo es utilizado en la misma forma.

A pesar de que el Cr (VI) como colorante se utiliza en la fabricación de una gran variedad de pigmentos, se pretende dejar de utilizar el dicromato de amonio ($(NH_4)_2Cr_2O_7$), cuya composición es tóxica, en la elaboración de pigmentos cerámicos y en su lugar usar óxido de cromo (Cr_2O_3) (Clemente et al., 2015), que tiene menor nivel de toxicidad.

Tabla 1. Límites permisibles de descarga de Cr (VI) a cuerpos acuosos.

Descarga	Cantidad de Cr (VI) promedio en mg / L
Mensual	0.5
Diaria	0.75
Instantánea	1

Las sales de Cr (VI) tienen efectos perjudiciales para los seres humanos, animales y el medio ambiente. En los humanos es conocido que produce cáncer de pulmón y alteraciones como llagas en la piel, en caso de ingesta del Cr (VI) se le ha relacionado a problemas reproductivos y al cáncer de estómago (SEMARNAT, 1996). La norma mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, indica los límites máximos permitidos para la concentración del Cr (VI) en aguas de descarga, estos están presentados en la tabla 1.

El límite de descarga mensual de Cr (VI) es 0.5 mg/L, aunque existan variaciones de descarga, es imprescindible adaptarse al límite establecido.

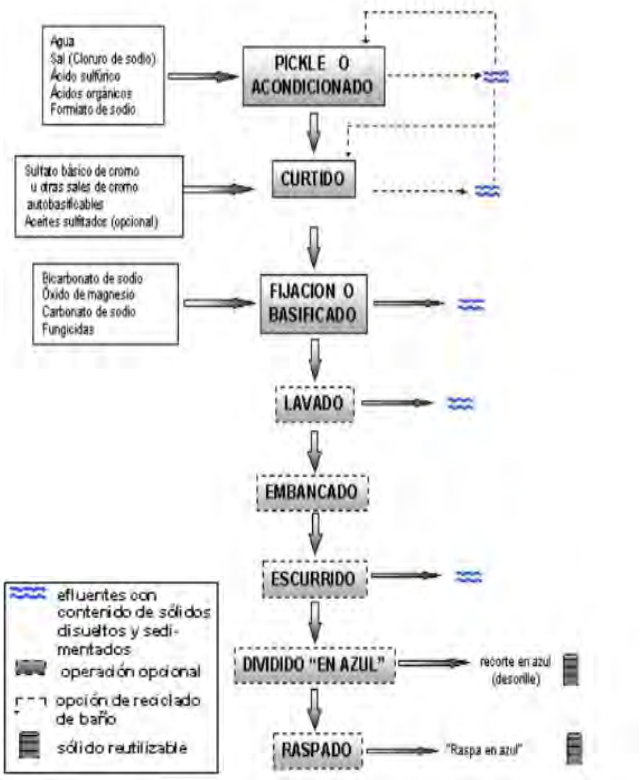


Figura 2. Proceso de curtido con cromo (Instituto nacional de ecología y cambio climático, 2008).

El Cr (VI) es un metal que no forma compuestos solubles en agua, por lo que es necesario reducirlo antes de poder separarlo. Existen varios métodos para este fin: procesos biológicos, de coagulación química, el proceso electroquímico, entre otros; existen también métodos de absorción y adsorción para retirar el Cr (VI) sin hacerlo reaccionar, sin embargo, en estos procesos el cromo debe ser reducido posterior a la desorción. Algunos de estos procesos son:

La coagulación química utiliza sulfato de aluminio o cloruro de hierro (II) como agentes coagulantes, para esto es necesario que las partículas contaminantes sean expuestas directamente a los coagulantes; este proceso genera una gran cantidad de aglomerados. Al hacerse la reacción a diferentes pH se encontró que la conversión del Cr (VI) fue del 34.6% para pH de 3 y de 89.6% para pH 11, ambas con concentraciones del coagulante menores a 400 mg/L. Para concentraciones del coagulante mayores a 500 mg/L y pH de 11, la remoción es del 99% (Dermentzis et al., 2021).

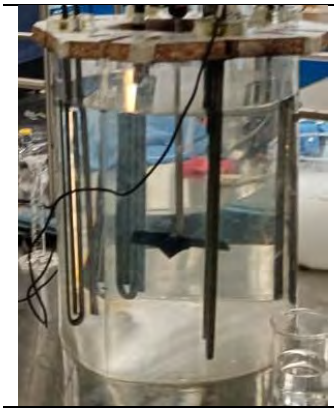
La biosorción de Cr (VI) con bacterias resistentes aisladas (Oyetibo et al., 2013) estudió la absorción a distintas temperaturas y valores de pH, encontrándose que las condiciones óptimas de operación son con la bacteria *Pseudomona aeruginosa,* para una concentración inicial de 450 mg/L de Cr (VI), a concentraciones menores el rendimiento baja hasta un 50 %, con temperatura de 30°C y pH de 2, alcanzando el máximo de absorción (74.0 mg/gdw) y retirando hasta el 80% del Cr (VI) de la solución con una desorción de Cr (VI) del 92.7% del cromo absorbido; La desorción se realizó con Carbonato de Sodio.

El uso de adsorbentes fue estudiado por Altun y Kar (Altun y Kar, 2016); realizando la adsorción con compuestos orgánicos como la cascara de nuez, las cuales combinadas con componentes como la arena logran mayor adsorción, sin embargo, la remoción del Cr (VI) no logra cumplir los resultados esperados ya que la adsorción máxima es del 95.69%: Es necesario tratar posteriormente el cromo adsorbido, lo cual representa un costo extra.

La remoción de Cr (VI) con resinas de Amberlita (Meshram et al., 2018) (macro retículas de intercambio iónico fuertemente básico) requiere concentraciones iniciales menores a 200 ppm y flujos de 10 mL/min. Se puede adsorber todo el Cr (VI) en un tiempo de contacto con la resina de seis minutos, a condiciones ácidas (pH de 1-6). La máxima remoción alcanzada es del 97% en pH de 4.5-5 a una concentración inicial de 50 ppm.

Metodología

El reactor utilizado es un tanque de 12 L cuyas medidas se describen en la Figura 3.

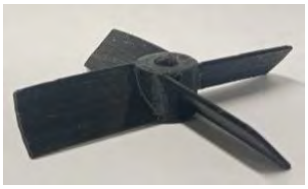


Tanque	
Componente	Medida
Diámetro	250.00 mm
Altura	250.00 mm
Separación con respecto al fondo	83.00 mm
Capacidad	12 L

Figura 3. Características del tanque.

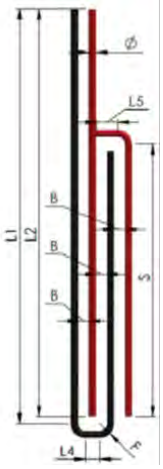
Se utiliza un único impulsor, Figura 4, cuyos bordes están ligeramente redondeados. Por su parte los electrodos-deflectores tuvieron 3 tipos de arreglos (4, 8 y 12 pares de electrodos-deflectores), cuyas dimensiones físicas

están descritas en la Figura 5. Los electrodos-deflectores son hechos de acero al carbón.



Impulsor (Por sus siglas en inglés "PBT")-turbina de álabes inclinados	
Distancia al fondo del tanque	83.00 mm
Diámetro	83.00 mm
Ancho del ala	1.90 mm
Grosor del ala	16.60 mm

Figura 4. Características del impulsor.



Componente	Medida
Diámetro (d)	6.35 mm
Separación (B)	5.00 mm
Longitud 1 (L1)	290.00 mm
Longitud 2 (L2)	285.30 mm
Longitud S (S)	210.00 mm
Ancho 1 (L4)	12.60 mm
Ancho 2 (L5)	12.70 mm
Área total	0.018925 m^2

Figura 5. Características de los electrodos-deflectores.

Reducción electroquímica del Cr (VI)

El tratamiento fue llevado a cabo en el reactor empleando solución de 130 mg Cr (VI)/L en agua destilada.

Los electrodos-deflectores se limpian antes de utilizarlos con ácido sulfúrico grado técnico y/o lijándolos, posteriormente se sumergen en una solución ácida con el fin de eliminar cualquier capa de pasivación formada en su superficie. Finalmente, se colocan en el reactor y se conectan a una fuente de corriente continua de manera que los conectores estén uno externo (cátodo) y uno interno (ánodo), para evitar el desgaste de un solo electrodo, este orden se invierte entre experimentos. Es necesario medir el voltaje [V] y el amperaje [A] los cuales se usan para monitorear el proceso. Al hacer pasar la corriente se mantuvo la densidad de corriente en todos los experimentos a 33 A/m^2, parta ello se incrementó el amperaje cuando se emplearon más electro-deflectores. Los amperajes utilizados durante los experimentos, para las diferentes velocidades de agitación (100, 300 y 500 RPM) fueron, 2.5, 5.0 y 7.5 A, para 4, 8 y 12 electro-deflectores, respectivamente.

El muestreo se realizó a intervalos de tiempo regulares, extrayendo aproximadamente 10 mL de solución, registrando el amperaje, el voltaje y el pH, en caso de que el pH aumentara a más de 2 se añadía ácido sulfúrico 3M (de 5 a 10 mL), al finalizar la reacción se mide la absorbancia de las muestras en una longitud de onda de 540 nm; esto se realiza tomando 1 mL de cada muestra y añadiendo 1 mL de ácido sulfúrico 3M, se afora a 100 mL y finalmente se agregan 2 mL de 1,5-difenilcarbazida; la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de Cr (VI).

Tiempo de mezclado

El tiempo de mezclado (θ_{95}) se midió en el tanque de 12 L con agua sin cromo y sin corriente. Los electrodos se colocan, limpios para evitar contaminación del agua. Las experimentaciones se realizaron con los tres arreglos, 4, 8 y 12 electro-deflectores y a las 3 velocidades de operación., 100, 300 y 500 RPM.

Para calcular el θ_{95} se usa un pulso de trazador de 10 mL de agua salina (concentración 60 g/L). Al ser una solución salina la variable a medir es la conductividad del líquido (cuya variación medible ocurrió de los 500 µS/cm hasta los 2000 µS/cm), estos sensores se colocan en dos puntos del tanque y se registran los valores cada segundo, la medición se detiene cuando se estabiliza el valor, el agua del reactor se debía cambiar cada que la conductividad alcanzaba el valor máximo medible. El procedimiento se repite 4 veces para encontrar la desviación estándar; con este parámetro es posible calcular la uniformidad; se toma el valor del tiempo de mezclado cuando la uniformidad es de al menos el 95%.

Los cálculos importantes a considerar son:

El cambio de la conductividad descrito por la ecuación 2:

$$\Delta C = C_i - C_0 \qquad Ecuación\ 2$$

Donde

ΔC = Cambio de la conductividad.

C_i = Conductividad al tiempo t.

C_0 = Conductividad inicial.

La conversión a una cantidad adimensional con 0 como el valor inicial y 1 como el valor final descrita en la ecuación 3:

$$C_j = \frac{\Delta C_t - \Delta C_0}{\Delta C_\infty - \Delta C_0} \qquad Ecuación\ 3$$

ΔC_t = Cambio de la conductividad al tiempo t.

ΔC_0 = Cambio de la conductividad en t = 0 (valor igual con 0).

ΔC_∞ = Cambio de la conductividad al estabilizarse el valor.

C_j = Conductividad normalizada.

Finalmente, la uniformidad se describe por la ecuación 4:

$$U = 1 - \frac{\sigma_{C_j}}{\bar{C}_j} \qquad Ecuación\ 4$$

U = Uniformidad

σ_{C_j} = Desviación estándar

C_j = Promedio de la conductividad normalizada al tiempo t.

Medición experimental del torque

Para calcular la potencia y el número de potencia es necesario medir el torque. Se utilizó un torquimetro (TRH605-FSH02037), Futek USB320 Digital Signal Conditioner con precisión of ±0.1%, que puede operar hasta 7000 RPM, el cual se acopló al eje de rotación del impulsor. Se obtuvieron de 12,000 mediciones por corrida, utilizando el promedio para el cálculo del torque. La potencia se calcula con la ecuación 5.

$$P_A = 2\pi N\tau \qquad Ecuación\ 5$$

P_A = Potencia consumida en el mezclado (W).

N = Número de revoluciones por segundo.

τ = Torque.

Adicionalmente se puede hacer el cálculo del número de potencia con el fin de escalarlo, este número se describe en la ecuación 6:

$$N_p = \frac{P_A}{N^3 d^5 \rho} \qquad Ecuación\ 6$$

P_A = Potencia consumida en el mezclado (W).

N = Número de revoluciones por segundo.

d = diámetro del impulsor (m)

ρ = densidad (g/L)

Así mismo, el número de Reynolds (Re) se obtuvo con la ecuación 7.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \mathrm{N} d^2}{\mu} \text{ Ecuación 7}$$

Donde: μ = viscosidad (Pa·s)

Resultados y discusión

Tabla 2. Tiempos de mezclado (θ_{95}) para 4, 8 y 12 electro-deflectores a las velocidades de agitación utilizadas en el tratamiento electroquímico.

	θ_{95}		
RPM	4 deflectores	8 deflectores	12 deflectores
100	39	35	26
300	10	9	9
500	8	5	7

Como se muestra en la Tabla 2, θ_{95} se reducen cuando se aumenta la velocidad de agitación. La disminución más importante ocurre de 100 RPM a 300 RPM, cuatro veces mayor que a 300 RPM. Se observa que a 300 rpm, la diferencia entre los tiempos de mezclado no es significativa para todos los casos. En el caso de 4 y 12 electro-deflectores, al aumentar las RPM de 300 a 500 RPM, el tiempo de mezclado se reduce en un 20% para 4 electro-deflectores y 22% para 12 deflectores; para 8 deflectores la diferencia es de 44%. Por otra parte, a 500 RPM, el mayor θ_{95} se obitene con 4 electro-defelctores y el menro con 8 electrodeflectores que es un 37.5% menor.

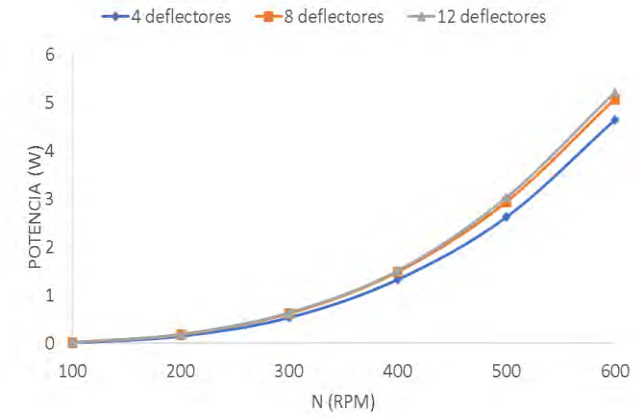


Figura 6. Potencia de agitación con 4, 8 y 12 deflectores a diferentes velocidades de agitación.

La Figura 6 muestra la potencia consumida de cada configuración, se aprecia que para la configuración de 4 electro-deflectores la potencia es la menor de todos los casos. La Figura 7 muestra la potencia con y sin corriente en los electrodos.

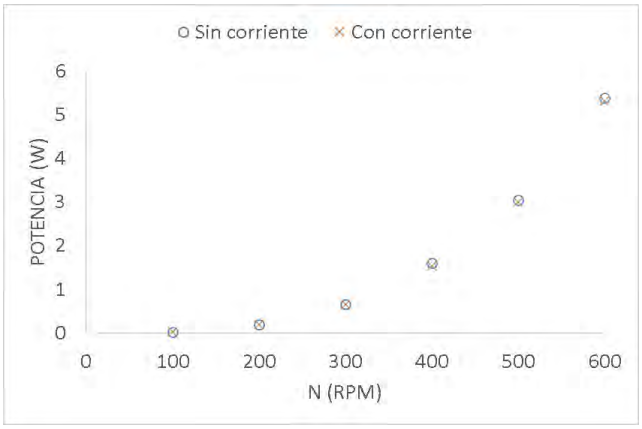


Figura 7. Potencia con 12 deflectores de 100 RPM a 600 RPM con tratamiento y sin tratamiento.

Se observa que con corriente la potencia es es similar a la de sin corriente. En la Figura 8 se muestra el número de potencia en función del Reynolds (Re).

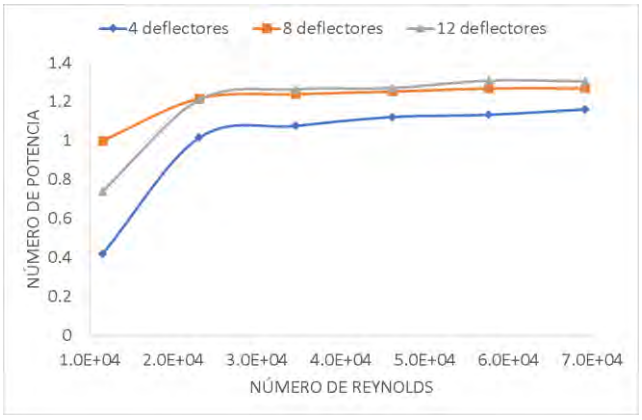


Figura 8. Comportamiento del número de potencia con 4, 8 y 12 deflectores a diferentes velocidades de agitación.

Se observa que el Re no varía en el regimen turbulento a RPM>200 (Re > 2x 10^4) (Bittorf, S.M. Kresta), en todos los casos. Se observa que la configuración de 4 deflectores presenta el menor N_p (1.1). En el caso de 8 y 12 la diferencia es poco apreciable (en promedio es 1.97 % mayor el N_p del rango de 200 RPM a 600 RPM, se opera en régimen turbulento), a excepción de la configuración a 100 RPM. En los tres casos el N_p tiene un aumento considerable de 100 RPM a 200 RPM (régimen de transición). En la Figura 9 se presenta el tiempo de tratamiento para la configuración de 4 deflectores tubulares a diferentes velocidades de agitación. A 100 RPM es de 72 minutos, en cambio a 300 RPM es de 57.5 minutos y de 500 RPM es de 48 minutos.

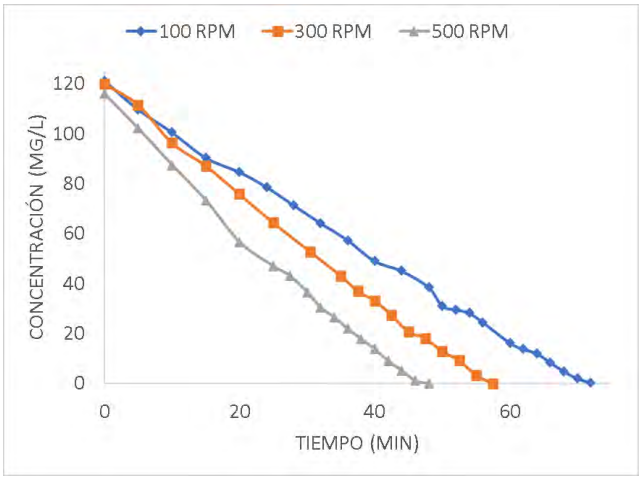


Figura 9. Reducción electroquímica del Cr (VI) con 4 deflectores y 2.5 [A] a 100 RPM, 300 RPM y 500 RPM.

En la Figura 10 se presenta el tiempo de tratamiento para la configuración de 8 deflectores tubulares a diferentes velocidades de agitación.

El tiempo de tratamiento a 100 RPM es de 35 minutos, en cambio a 300 RPM es de 27.5 minutos y de 500 RPM es de 24 minutos; para este caso en particular el tiempo de tratamiento tiene una reducción de 3.5 min al pasar de 300 RPM a 500 RPM, debido al mayor bombeo y circulación en el tanque a partir de 300 RPM

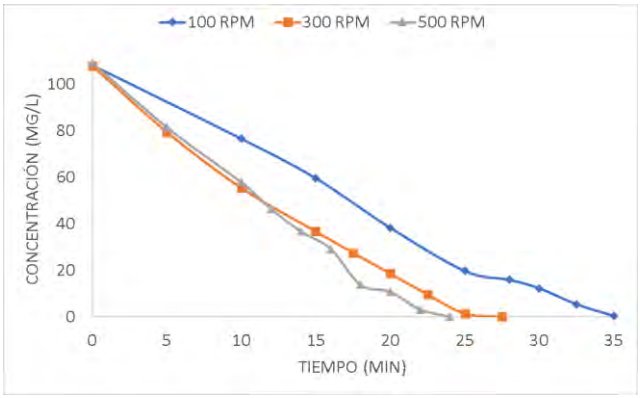


Figura 10. Reducción electroquímica del Cr (VI) con 8 deflectores y 5 [A] a 100 RPM, 300 RPM y 500 RPM.

Para el arreglo de 12 deflectores (Figura 11) el tiempo de tratamiento a 100 RPM es de 21 minutos, en cambio a 300 RPM es de 18 minutos y de 500 RPM es de 16 minutos

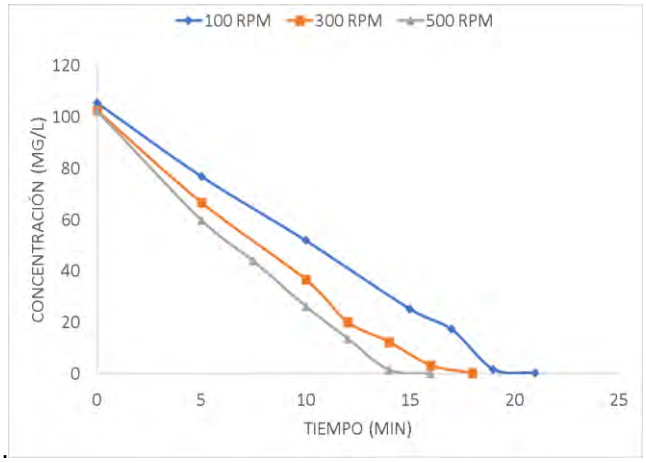


Figura 11. Reducción electroquímica del Cr (VI) con 12 deflectores y [7.5 A] a 100 RPM, 300 RPM y 500 RPM.

Las diferencias entre las velocidades de agitación son de 3 minutos (100 RPM y 300 RPM) y 2 minutos (300 RPM y 500 RPM); estos tiempos de tratamiento indica que la configuración de 12 deflectores es favorable para procesos en los que es necesario reducir el Cr (VI) rápidamente. En la tabla 3 se observa que el menor tiempo de tratamiento (16 min) se encuentra con 12 deflectores a 500 RPM y el mayor tiempo de tratamiento se encuentra con 4 deflectores a 100 RPM.

Tabla 3. Tiempos de tratamiento para todas las configuraciones experimentales.

RPM	4 deflectores	8 deflectores	12 deflectores
100	72	35	21
300	57.5	27.5	18
500	48	24	16

Como se observa, la velocidad de reducción del Cr(VI) mediente el proceso electroquimico es afectada por la cantidad de electro-deflectores, asi como la velocidad de agitación. El consumo total de energía del proceso se divide en la energía consumida por los electro-deflectores y la energía de agitación.

En la Figura 12 se muestra la energía total consumida, observándose que con 4 deflectores y 300 RPM se encuentra la configuración que menor energía consume en el proceso.

La energía total consumida (Figura 12) por el proceso es menor con la configuración de 4 deflectores a 300 RPM, pese a que el tiempo de tratamiento (Tabla 3) es mayor en 47.90% que cuando se usan 8 electro-deflectores y 31.36% que con 12 electro-deflectores. Lo anterior se puede explicar porque la energía de los electrodos utilizada a 300 RPM es menor a las demás configuraciones. Sin embargo, debido a que no hay una buena agitación en el tanque, que se refleja en el mayor θ_{95} (tabla 2), el consumo de la energía total es mayor a 500 RPM.

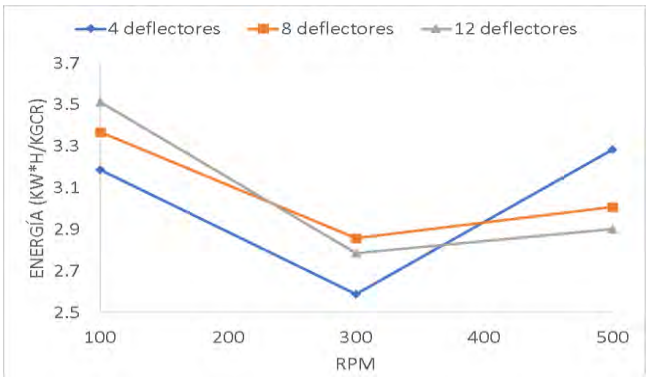


Figura 12. Energía total consumida a diferentes condiciones de agitación con 4, 8 y 12 deflectores.

En la Figura 13, se observa que la energía consumida por los electro-deflectores es mayor a la energía consumida por la agitación para todas las configuraciones empleadas y se incrementa a medida que se añaden electro-deflectores, sin embargo, se reduce al aumentar la velocidad de agitación

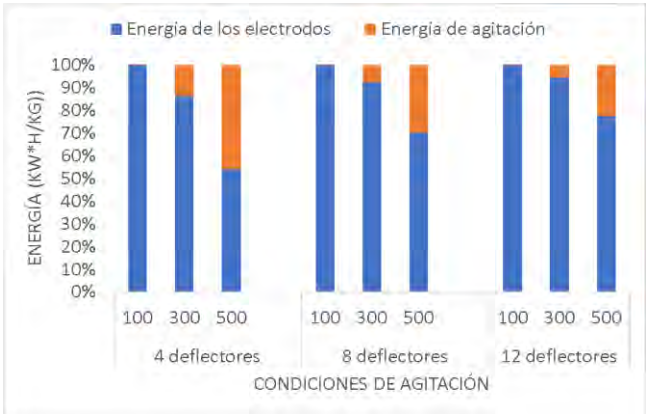


Figura 13. Porcentaje de influencia de la energía consumida por los electro-deflectores y la de agitación sobre la energía total.

El consumo mínimo de energía total se obtiene a 300 RPM con 4 deflectores (Figura 12), sin embargo, a 500 RPM, la energía de mezclado representa el 46% de la energía total (Figura 13), que es mayor a las otras dos configuraciones. Loanterior se explica ya que a 300 RPM, se presenta el mayor θ_{95},

En la Figura 14 se observan los litros de ácido utilizados por kilogramo de cromo removido.

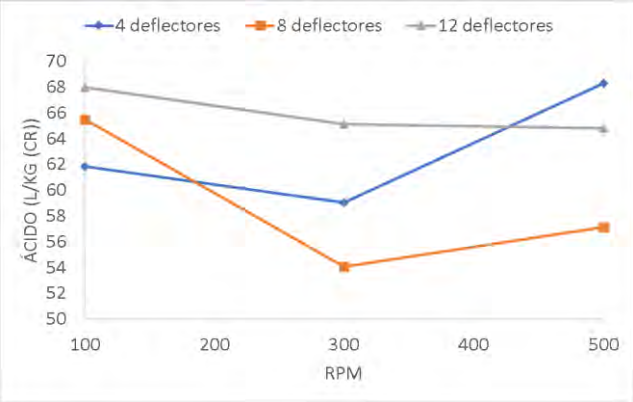


Figura 14. Ácido utilizado (L/kgCr (VI)) para cada configuración de deflectores

El menor consumo del ácido en el proceso corresponde a la condición de 300 RPM para las configuraciones de 4 y 8 deflectores tubulares, sin embargo, la configuración de 8 deflectores fue la que menos ácido requirió. Es importante señalar que, aunque se consumió menos ácido, con esta configuración se tiene la menor eficiencia energética de todas las configuraciones a la misma velocidad de agitación (Figura 12), por lo que es necesario tomarlo en cuenta pues el costo del proceso por el consumo de ácido, puede ser mayor.

Conclusiones

En el reactor electroquímico con electro-deflectores para la reducción de Cr (VI), se encuentra que el mayor tiempo de tratamiento y consumo energético de cada arreglo de 4, 8 y 12 deflectores es a 100 RPM. A 500 RPM el tiempo es el menor para cada arreglo, sin embargo, el consumo energético es alto. A 300 RPM se encuentra el menor consumo energético con un tiempo de tratamiento aceptable.

Como se observa, la energía total consumida es la suma la energía consumida en los electro-deflectores, y la energía de agitación Durante el proceso en los electrodos se consume la mayor parte de la energía (desde el 50% hasta el 99%). Se encontró que la energía utilizada en los electrodos aumenta a medida que se incrementa la cantidad de deflectores y se reduce al aumentar la velocidad de agitación.

El consumo total de energía es mínimo con 4 electrodos a 300 RPM. En cambio, si se utilizan 12 deflectores a 300 RPM se aumenta el consumo energético en 7.6%; pero el tiempo de tratamiento se reduce a un tercio. Los resultados muestran que el consumo energético, con el arreglo de 8 deflectores a 300 RPM, se aumenta en 10.4% y se reduce el tiempo a la mitad con respecto a 4 deflectores a 300 RPM.

Agradecimientos

Agradesco a los trabajadores del país porque gracias a ellos yo pude tener educación y recursos, así como a todos los profesores que han sido parte de mi vida académica y principalmente a mis padres por todo su amor y apoyo a lo largo de mi vida.

Referencias

Altun, T., & Kar, Y. (2016). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials, 31(*5), 501–509.

Clemente Morales-Rodríguez, I. I., Blas Agustín Estévez-Tamayo, D. I., & Ferro-Nieto, A. I. (2015). Technology for the management of the lazy reagent dichromate of ammonium by means of their conversion in ceramic pigment. 2(2), 261.

Comisión Ambiental Metropolitana., 1998. manual de minimización, tratamiento y disposición concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia. México D.F.: s.n

Dermentzis, K., Karakosta, K., Chatzichristou, C., & Spanos, T. (2021). Comparing Chemical Coagulation and Electrocoagulation on removal efficiency of Chromium (VI) from Galvanic Effluents. *Journal of Engineering Science and Technology Review, 14*(2), 54–58.

Instituto nacional de ecología y cambio climático. (2007). Descripción del proceso de curtido. Ciudad de México: SEMARNAT.

K.J. Bittorf, S.M. Kresta. Limits of fully developed turbulence in a stirred tank. 10 th European Conference on Mixing. Editors: H.E.A. van den Akker, J.J. Derksen (2000*). Elsevier Science B. V.*

Meshram, P., Ghosh, A., R.M., Y., Pandey, B., & M.L., T. (2018). Removal of hexavalent chromium from Mine Effluents by Ion Exchange Resins-Comparative Study of Amberlite IRA 400 and IRA 900 1. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 533-542. Obtenido de https://doi.org/10.3103/S1067821218050103.

NOM-002-SEMARNAT-1996. (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Acuerdo de Reforma de Nomenclatura de las Normas expedidas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Oyetibo, G. O., Ilori, M. O., Obayori, O. S., & Amund, O. O. (2013). Chromium (VI) biosorption properties of multiple resistant bacteria isolated from industrial sewerage. *Environmental Monitoring and Assessment, 185*(8), 6809–6818.

Qin G., McGuire M.J., Blute N.K., Seidel C., Fong L., Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation and filtration: A pilot-scale study, Environ. Sci. Technol. (2005) 39 6321-6327.

Efecto de la temperatura, tiempo de carbonización, concentración del activador y relación de impregnación en el rendimiento de carbón activado obtenido a partir de residuos de mango (*Mangifera indica*)

Regalado Ruíz Rubén Zamir[1], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[2], May Lozano Marcos[2], Bautista Barrera Jesús Manuel[1], Yáñez Bringas Francisco Xavier[3], Rivadeneyra Romero Gabriela[1]*

[1]Universidad del Istmo, Departamento de Ingeniería de Petroleos. Cd. Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Seccion, Sto. Domingo Tehuantepec, Oax., C.P. 70760. Mexico
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[3]Instituto Tecnologico Superior de Martínez de la Torre, Academia de Ciencias Basicas. Camino a Cartago S/N, Col. Vega Redonda, Martínez de la Torre, Ver., C.P. 93610. Mexico.

*Autor para correspondencia: profesora.gaby.rivadeneyra@gmail.com

Recibido:
05/junio/2022

Aceptado:
10/diciembre/2022

Palabras clave:
Carbon activado (CA), factores significativos, rendimiento

Keywords:
Activated carbon (AC), significant factors, yield

RESUMEN

El carbón activado (CA) es un adsorbente con amplia gama de aplicaciones en la industria, empleándose para la adsorción de diversos contaminantes en las aguas residuales, tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. En esta investigación se determinaron los efectos de los factores: tiempo de carbonización, temperatura de carbonización, concentración del activador (ácido fosfórico) y relación de impregnación sobre el rendimiento del CA empleando como precursor semillas de mango (*Mangifera indica*), mediante un diseño experimental factorial completo 2^4. Las condiciones mediante las cuales se obtuvo un mayor rendimiento de CA, fueron: Temperatura, 400°C; Tiempo, 90 minutos; concentración, 60% y relación de impregnación, 1:1. Por otra parte, el CA preparado, adsorbió el 95% de azul de metileno durante los primeros 5 minutos, mientras que después de este tiempo la velocidad de adsorción decreció, alcanzando el equilibrio a los 150 minutos.

ABSTRACT

Activated carbon (AC) is an adsorbent with a wide range of applications in industry, being used for the adsorption of various pollutants in wastewater, both inorganic and organic. In this research, the effects of factors: carbonization time, carbonization temperature, activator concentration (phosphoric acid), and impregnation ratio on AC yield were determined using mango seeds (*Mangifera indica*) as a precursor, using a 2^4 complete factorial design. The conditions by which a higher AC yield was obtained were: Temperature, 400°C; Time, 90 minutes; concentration, 60% and impregnation ratio, 1:1. On the other hand, the prepared AC adsorbed 95% of methylene blue during the first 5 minutes, after this time the adsorption rate decreased, reaching equilibrium at 150 minutes.

Introducción

El carbón activado (CA) es un adsorbente ampliamente utilizado tanto para la adsorción de gases como de líquidos (Kirubakaran et al., 1991), debido a su alta área superficial (alrededor de 800 ± 1500 m^2/g), lo cual permite la adsorción de contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos (Kyzas et al., 2016). En este sentido, el CA se ha empleado para la adsorción de metales pesados, colorantes tales como azul de metileno, verde de malaquita, etc., y fármacos, tales como antidepresivos, hormonas, diuréticos, y estimulantes (Ho et al., 2009; Akar et al., 2013; Ouyang et al., 2020). El carbón activado puede producirse a partir de diversas fuentes, tales como minerales, vegetales o animales; gran parte de los carbones activados comerciales se obtienen a partir de carbón, turba, residuos de petróleo, madera y fuentes no renovables (Ozdemir et al., 2014), lo cual ha llevado a desarrollar investigación referente a la producción de CA proveniente de residuos agroindustriales por ser económicos, renovables y abundantes (Kalderis et al., 2008). La preparación del CA tiene un papel sumamente importante, puesto que las propiedades del mismo están en función del tipo de activador empleado, siendo el ácido fosfórico el que presenta menos efectos adversos al ambiente en comparación con el cloruro de zinc y también requiere el empleo de menores temperaturas de carbonización que las necesarias con hidróxido de potasio (Heidarinejad et al., 2020). Otras variables tales como la temperatura y tiempo de carbonización y la concentración del activador o la relación de impregnación también han sido estudiadas referentes a la preparación del CA mediante metodología de superficie de respuesta (Iwar et al., 2021), sin embargo, son pocos los estudios que reportan el empleo de algún diseño experimental, además de que el CA puede producirse de diversas fuentes, por lo cual se requiere utilizar un enfoque de preparación en donde se identifiquen los efectos de las variables que intervienen en la misma para el precursor empleado en particular.

Dado lo anterior, el objetivo principal de esta investigación fue determinar el efecto del tiempo de carbonización, temperatura de carbonización, concentración del activador (ácido fosfórico) y relación de impregnación del mismo sobre el rendimiento del carbón activado empleando como precursor semillas de mango (*Mangifera indica*), así como la realización de cinéticas de adsorción del carbón obtenido empleando una solución de 100 mg/L de azul de metileno, debido a que se ha empleado como compuesto modelo para la evaluación de la eliminación de contaminantes orgánicos (Ho et al., 2009).

Metodología

Diseño experimental

Con el objetivo de determinar las condiciones en las cuales se obtuviera en mayor rendimiento en la producción de CA y siendo ésta la variable de respuesta, se utilizó un diseño factorial completo 2^4, el cual contó con dos niveles (alto y bajo) para cada factor. Se efectuaron dos réplicas, teniendo un total de 32 experimentos. Los factores y sus respectivos niveles se observan en la Tabla 1. El análisis de datos se realizó mediante el empleo del software Minitab® 19. Se empleó un nivel de significancia (α) de 0.05.

Tabla 1. Niveles altos y bajos de diseño experimental factorial completo 2^4.

Factor	Código del factor	Nivel del factor	
		-1	+1
Temperatura de carbonización (°C)	A	400	450
Tiempo de carbonización (min)	B	90	120
Concentración del activador (%)	C	50	60
Relación de impregnación	D	1:1	1:2

Preparación del adsorbente

Se colectaron los residuos de mango (*Mangifera indica*) provenientes del mercado municipal de Santo Domingo, Tehuantepec, Oax., en donde se tiene una gran tradición del consumo del mismo, como dulce de mango o *Chiña' de mango*, como se le conoce en Zapoteco. Debido a lo anterior, se tiene una fuente constante de residuos de esta fruta, de donde se tomaron 10 Kg de hueso y se retiró el material fibroso hasta obtener únicamente la semilla, las cuales se secaron en una estufa Thermo Scientific®, tipo Heratherm OGH100-S, a una temperatura de 110 °C durante 12 horas, posteriormente se molieron en un mortero y se pasaron por un tamiz con tamaño de partícula de 6 mm.

Se pesaron muestras de 10 g de semilla tamizada como precursor y se realizó la impregnaron con H_3PO_4 como activador a concentraciones de 50 y 60 % (v/v), con relaciones de impregnación de 1:1 y 1:2 (g/mL) con un tiempo de contacto de 5 horas a 25 °C, posteriormente, las muestras se colocaron en la estufa a 110 °C durante

12 horas. La carbonización de las muestras se efectuó a temperaturas de 400 y 450 °C, en un horno horizontal programable Thermo Scientific®, Linderberg Blue M, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, durante tiempos de 90 y 180 minutos según el diseño experimental propuesto.

El carbón activado (CA) obtenido se lavó con agua destilada a 90 °C, ajustando el pH con solución de NaOH 0.1 N, mediante el empleo de un potenciómetro Fisher Scientific® AP 115, hasta que el agua de lavado se encontró en un rango de pH de entre 6.5 y 7; posteriormente, el carbón activado se secó a 110 °C durante 12 horas, se molió y se tamizó mediante un tamiz de malla 60. Los carbones activados se pesaron y se evaluó su rendimiento, el cual se define como la cantidad de carbón activado obtenido a partir del precursor seco, se obtuvo mediante la ecuación (1):

$$\text{Rendimiento CA (\%)} = \frac{W_f}{W_o} \times 100 \qquad \text{Ec. 1}$$

Donde W_f (g) es el peso del CA obtenido y W_o (g) es el peso del precursor seco.

Prueba de adsorción de carbón activado

Se realizaron pruebas de adsorción al CA que presentó mayor rendimiento según el diseño experimental, mediante cinéticas con azul de metileno. El experimento de desarrolló por triplicado. Para realizar lo antes descrito se llevó a cabo un barrido espectral, en el rango de 400 a 750 nm, empleando soluciones de azul de metileno con concentraciones de entre 1 y 10 mg/L, para lo cual se utilizó un espectrofotómetro UV-visible marca DLAB modelo N4S. Se pesó una muestra de 300 mg de CA y se emplearon 200 mL de una solución de 100 mg/L de azul de metileno (AM) para determinar el porcentaje adsorbido durante un tiempo total de 300 minutos, con agitación a 60 rpm a un pH=7.0.

Resultados y discusión

Análisis de varianza para el rendimiento de carbón activado

En la Tabla 2 se muestra el análisis de varianza para el rendimiento de CA, en donde GL corresponde a los grados de libertad, $SC_{Ajust.}$ corresponde a la suma de cuadrados ajustada, MC_{Ajust} corresponde a la suma de cuadrados, Valor F corresponde al estadístico de prueba y el Valor p corresponde a la probabilidad. Se puede observar, de manera general, que los efectos de los factores principales, así como también las interacciones de dos y tres términos tienen efectos significativos en el rendimiento, no así la interacción de los cuatro factores, esto último representa que no existe interacción de la temperatura de carbonización, el tiempo de carbonización, la concentración del activador y la relación de impregnación sobre el rendimiento del CA.

Efecto de los factores principales

Los resultados presentados en la Tabla 2 y en la Figura 1, muestran que la temperatura de carbonización (A) no presenta un efecto significativo en el rendimiento (p=0.182), mientras que el efecto del tiempo de carbonización (B) es significativo (p = 0.000) con un coeficiente negativo, lo que indica que el rendimiento del CA, disminuye con el incremento del tiempo de carbonización.

Tabla 2. ANOVA para el Rendimiento de carbón activado.

Fuente	GL	$SC_{Ajust.}$	$MC_{Ajust.}$	Valor F	Valor p
Modelo	15	175.408	11.6939	13.64	0.000
Lineal	4	65.568	16.3920	19.11	0.000
A	1	1.672	1.6722	1.95	0.182
B	1	22.103	22.1029	25.77	0.000
C	1	7.337	7.3373	8.56	0.010
D	1	34.455	34.4554	40.18	0.000
Interacciones de 2 términos	6	91.131	15.1884	17.71	0.000
AB	1	20.395	20.3953	23.78	0.000
AC	1	1.883	1.8833	2.20	0.158
AD	1	0.014	0.0142	0.02	0.899
BC	1	9.272	9.2719	10.81	0.005
BD	1	41.194	41.1937	48.03	0.000
CD	1	18.372	18.3724	21.42	0.000
Interacciones de 3 términos	4	17.433	4.3581	5.08	0.008
ABC	1	3.422	3.4224	3.99	0.063
ABD	1	11.838	11.8378	13.80	0.002
ACD	1	2.166	2.1658	2.53	0.132
BCD	1	0.007	0.0066	0.01	0.931
Interacciones de 4 términos	1	1.277	1.2772	1.49	0.240
ABCD	1	1.277	1.2772	1.49	0.240
Error	16	13.721	0.8576		
Total	31	189.130			

Con respecto la concentración del activador (C), se puede observar que tiene un efecto significativo en el rendimiento (p = 0.010) con un coeficiente positivo, por lo cual, al incrementar la concentración del activador incrementará el rendimiento del CA. La relación de impregnación (D) también presenta un efecto significativo en el rendimiento con un efecto positivo, por lo cual el rendimiento incrementará en cuanto incremente la relación de impregnación.

De igual manera se puede observar que los factores B y D, al presentar un mayor Valor F, como se observa en la Tabla 2, tienen un efecto mayor en la variable de respuesta, teniendo un coeficiente negativo y positivo, respectivamente (Figura 1).

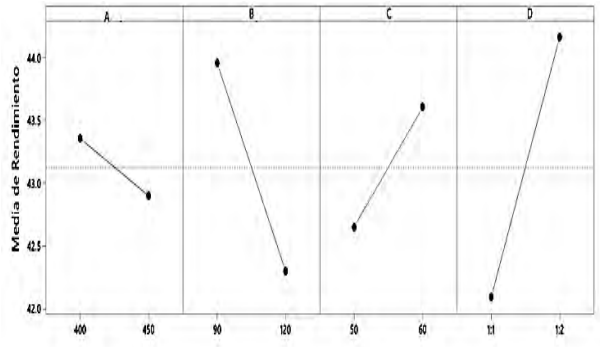


Figura 1. Gráfica de efectos principales en el rendimiento de CA.

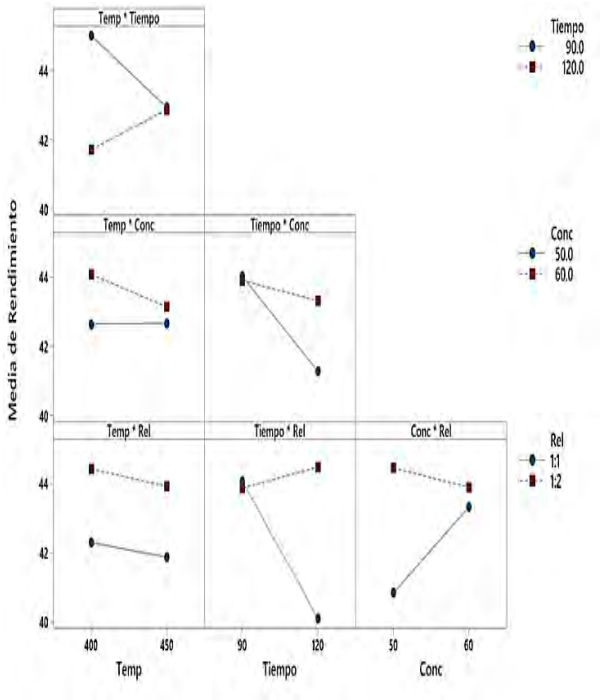


Figura 2. Gráfica de interacción para el rendimiento de CA.

La Figura 2 muestra las interacciones entre los factores estudiados (AB, AC, AD, BC, BD, CD). La gráfica muestra que la interacción entre los factores tiempo de carbonización y relación de impregnación (BD) es la más fuerte, seguida de las interacciones entre la temperatura de carbonización y el tiempo de carbonización (AB), concentración del precursor y relación de impregnación (CD) y tiempo de carbonización y concentración de activador (BC) debido a que estas interacciones tienen líneas menos paralelas.

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para rendimiento de carbón activado

En la Figura 3 se observa el diagrama de Pareto de efectos estandarizados, donde se observa que la línea vertical punteada en color rojo representa la referencia, con un valor de 2.12, para un nivel de confianza de 95 %. Se muestran los efectos principales y sus interacciones que se extienden más allá del valor de referencia y que por lo tanto son significativos, siendo los siguientes: BD, D, B, AB, CD, ABD, BC y C, en orden de mayor a menor efecto en el rendimiento, es decir, el efecto del tiempo de carbonización y la relación de impregnación (BD), es el más significativo en el rendimiento de CA; por otra parte, la concentración del activador (C), si bien es significativa, tiene menor efecto en el rendimiento del CA.

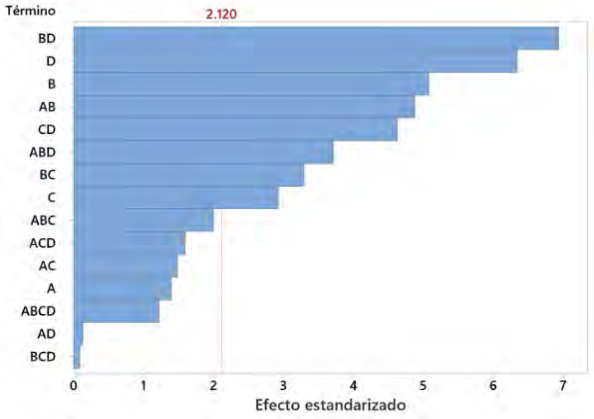


Figura 3. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para rendimiento de CA.

Probabilidad normal de efectos estandarizados

En la Figura 4 se observa la gráfica de probabilidad de efectos estandarizados verificando que los datos muestran una distribución normal. Se observa, además, que los factores B, C y D junto con las interacciones de AB, BC, BD, CD y ABD son significativas ya que se encuentran alejados de la línea recta.

Los factores principales y sus interacciones (B, CD, ABD) que se encuentran del lado izquierdo de la línea, tienen

un efecto negativo en el rendimiento. Por otra parte, los factores e interacciones (C, D, AB, BC, BD) que se encuentran del lado derecho de la línea tienen un efecto positivo en el rendimiento. También se observó que la interacción BD tiene el mayor efecto debido a que su punto se encuentra más alejado de la línea de referencia. También se encontró que los efectos de los factores principales y sus interacciones disminuyen en el siguiente orden: BD> D> B> AB> CD> ABD> BC> C. Estos resultados concuerdan con lo observado en la Figura 3 y los datos presentados en la Tabla 2.

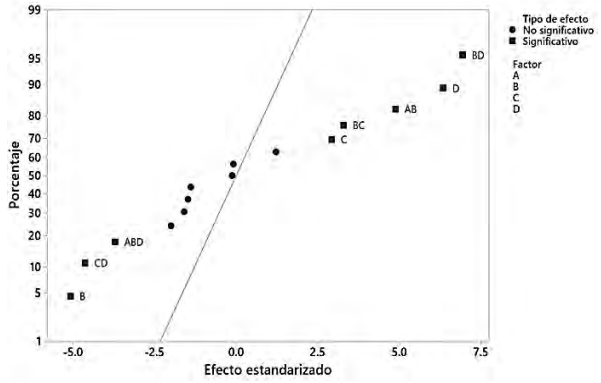
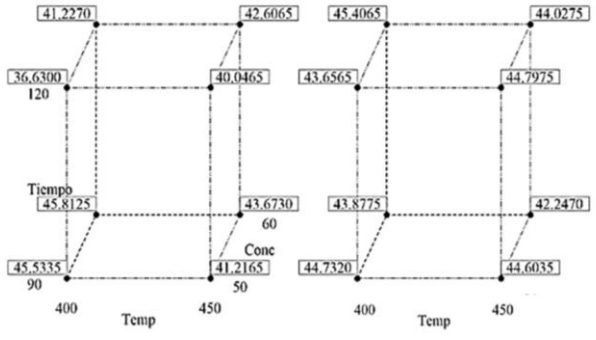


Figura 4. Gráfica de probabilidad normal de efectos estandarizados.

Gráfica de cubo

En la Figura 5 se muestra la gráfica de cubo de medias ajustadas de rendimiento, a las dos relaciones de impregnación, en donde se identifica con mayor facilidad qué combinación de factores promueven un mayor rendimiento en el CA, tanto en su nivel bajo como alto. Se puede observar que el mayor rendimiento de CA se alcanzó con los siguientes factores: Temperatura de carbonización, 400 °C; Tiempo de carbonización, 90 minutos; Concentración del activador, 60% y con una Relación de impregnación, 1:1.



a) b)

Figura 5. Gráfica del cubo de medias ajustadas para rendimiento de CA con Relación de impregnación: (a) 1.1 y (b) 1.2.

Pruebas de adsorción de azul de metileno en el carbón activado

En la Figura 6 se observan los valores promedio de los tres experimentos realizados para la cinética de adsorción de CA, realizadas con el carbón activado en cuyas condiciones se obtuvo el mayor rendimiento, se monitoreó la adsorción durante un tiempo de 200 minutos. Se puede observar que durante los primeros cinco minutos se lleva a cabo el 95 % de adsorción del AM, mientras que después de este tiempo la velocidad de adsorción decrece, alcanzando el equilibrio a los 150 minutos.

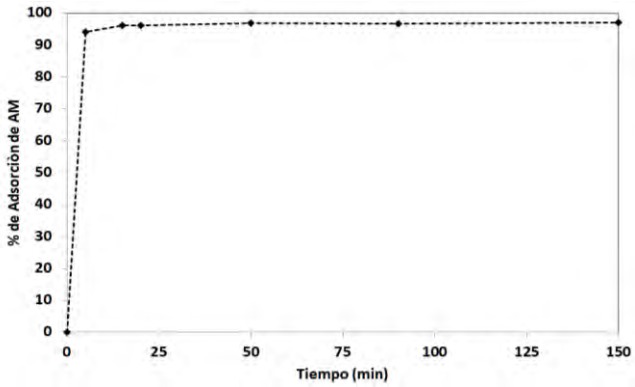


Figura 6. Variación de la concentración de Azul de Metileno adsorbida en el CA, en función del tiempo.

Conclusiones

Mediante el empleo de un diseño experimental factorial 2^4 fue posible determinar que sí existe efecto en los factores que intervienen en la elaboración del CA a partir de semillas de mango como precursor. Con base en los resultados, se encontró que las condiciones mediante las cuales se obtuvo un mayor rendimiento de CA, son: Temperatura de carbonización, 400 °C; Tiempo de carbonización, 90 minutos; concentración del activador, 60% y relación de impregnación, 1:1. Adicionalmente, con el CA preparado en las condiciones mencionadas, se tuvo un porcentaje de adsorción de 95% de AM en un tiempo de 5 min y un tiempo de equilibrio de 150 minutos. Con base en lo anterior, las semillas de mango son un precursor potencial que requiere de mayor investigación para su futuro empleo en adsorción de contaminantes en agua y efluentes residuales.

Referencias

Akar, E., Altinisik, A., & Seki, Y. (2013). Usin Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution. *Ecological Engineering*, 52, 19-27. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.032

Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidar, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393–415.

Ho, Y. S., Malarvizhi, R., & Sulochana, N. (2009). Equilibrium Isotherm Studies of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Delonix regia Pods. *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 111-116.

Iwar, R. T., Ogedengbe, K., Katibi, K. K., & Oshido, L. E. (2021). Meso-microporous activated carbon derived from Raffia palm shells: optimization of synthesis conditions using response surface methodology. *Heliyon*(e07301).doi:https://doi.org/10.1016/j.heliyon. 2021.e07301

Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., & Diamado, E. (2008). Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 6809-6816. doi:DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041

Kirubakaran, C. J., Krishnaiah, K., & Seshadri, S. K. (1991). Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in a fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2411-2416. doi:https://doi.org/10.1021/ie00059a008

Kyzas, G., Deliyanni, E., & Matis, K. (2016). Activated Carbons Produced by Pyrolysis of Waste Potato Peels: Cobalt Ions Removal by Adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 74-83. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038

Ouyang, J., Zhou, L., Liu, Z., Heng, J., & Chen, W. (2020). Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical mircopollutants from wastewater: A review. *Separation and Purification Technology*, 253(117536).

Ozdemir, I., Sahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology,* 200-206. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Utilización de los Índices de Calidad (ICA's) para la evaluación del agua del arroyo Río Puerta Grande en la Cd. de México en el estiaje

Díaz Rodea Sebastián[2], Espejo Montes Fátima de los Ángeles[3], Gómez Núñez Jersaín[4], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Gómez Salazar Sergio[5], Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Division CBI, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana. Estudiante en Servicio Social. Division CBI, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[3]Universidad Autonoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Division CBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[4]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a, Division CBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[5]Departamento de Ingenieri aQuí mica. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino Garcí aBarragan No.1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430. Mexico.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
13/diciembre/2022

Palabras clave:
Indice de Calidad,
evaluacion,
Rí oPuerta Grande

Keywords:
Indice de Calidad,
evaluacion,
Rí oPuerta Grande

RESUMEN

Un ICA es útil para evaluar un agua, integra parámetros físicos, fisicoquímicos y biológicos combinándolos matemáticamente, describe el grado de contaminación de un agua y su condición global. Puede utilizarse para asesorar a autoridades gubernamentales y sociedad civil sobre estrategias para conservar o solucionar el problema ambiental de un agua. El objetivo de este trabajo fue la evaluación de la calidad del agua del arroyo Río Puerta Grande situado en la Barranca Tarango, CDMX, declarada Área de Valor Ambiental, donde el arroyo presenta deterioro en su calidad por las descargas residuales. Se utilizaron para la evaluación tres ICAS: WQF de la NSF, y los ICA'S de León y Montoya, *et.al.* La conclusión fue que en el estiaje del 2020 su situación fue crítica ya que el agua *está muy mala* o *muy contaminada,* según León y Montoya, *et.al.*, que al tener más parámetros coincidieron en el resultado, mejor que la NSF con menos parámetros, se recomienda tener cuidado al seleccionar el ICA al evaluar un agua.

ABSTRACT

An ICA is useful to evaluate a water, it integrates physical, physicochemical and biological parameters combining them mathematically, it describes the degree of contamination of a water and its global condition. It can be used to advise government authorities and civil society on strategies to conserve or solve the environmental problem of water. The objective of this work was the evaluation of the water quality of the Río Puerta Grande stream located in the Barranca Tarango, CDMX, declared an Area of Environmental Value, where the stream presents deterioration in its quality due to residual discharges. Three ICAs were used for the evaluation: WQF of the NSF, and the ICA'S of León and Montoya, et.al. The conclusion was that in the 2020 dry season their situation was critical since the water is very bad or highly contaminated, according to León and Montoya, et.al., who, having more parameters, agreed on the result, better than the NSF with less. parameters, it is recommended to be careful when selecting the ICA when evaluating a water.

Introducción

La microcuenca Tarango se encuentra ubicada en el sur-poniente de la Ciudad de México, en la alcaldía Álvaro Obregón, que comprende ríos, barrancas y una presa con alrededor de 60 mil habitantes. Con 378 hectáreas de superficie, en las que se encuentran dos arroyos: el Río Puerta Grande y el Río Puente Colorado (Barrancas de Tarango, 2022). En el 2009 fue considerada como Área de Valor Ambiental (AVA), (Ley Ambiental de Protección a la Tierra en el Distrito Federal, 2017) destinada únicamente para actividades de conservación y restauración ecológica. En esta zona existen unos sesenta mil habitantes, que cubren 26 colonias, que descargan sus aguas residuales al arroyo, por lo que está corriendo el riesgo de contaminar una buena sección del mismo y perder éste su calidad, afectándolo aguas abajo y poniendo en riesgo el Área de Valor Ambiental. Pese al deterioro y contaminación, la Barranca de Tarango y el arroyo Rio Puerta Grande aún conservan gran parte de su potencial ambiental y representan un importante recurso para la región, razón por lo cual se hace necesario promover acciones para mitigar y recuperarlo (Procuraduría Ambiental y Ordenamiento Territorial del D.F. PAOT, 2010). La barranca Tarango al igual que otras barrancas de la misma zona ha sido formada por erupción volcánica y lluvias torrenciales. Tiene una superficie que funciona como cauce que se alimenta de aguas pluviales y de los escurrimientos provenientes de las laderas y ramificaciones, cuenta con una superficie de cerca de 280 hectáreas y sus dos arroyos el Río Puerta Grande y el Puente Colorado, datos del INEGI-ATL-SIALT, 2010. Esta zona recibe anualmente cerca de mil milímetros de columna de agua de lluvia, lo que significa que podría captar un volumen cercano a los 3 millones de metros cúbicos de agua (Valencia, 2017). Además, las laderas urbanizadas de la barranca Tarango representan otras 300 hectáreas que aportan otro tanto de agua. El problema es que en el estiaje el agua que predomina es de las descargas municipales que ponen en riesgo en alto grado su calidad. La calidad de un agua tanto superficial (río, arroyo o lago), como subterránea es importante para la determinación del grado de la pureza o de la contaminación que posee, donde esta puede ser de origen físico, fisicoquímico o biológico, asimismo de la capacidad del cuerpo hídrico de restituir sus propiedades o las condiciones que tenía antes de ser afectado. Una manera de conocer o evaluar las condiciones de un cuerpo acuático, es calcular un índice que combine matemáticamente a todas las medidas de calidad del agua y que indique una descripción general y de fácil entendimiento de si un agua está contaminada o en qué grado de contaminación se encuentra e incluso si está limpia de contaminantes, es decir que el índice puede reflejar la condición global del mismo (Fernández *et al*., 2005), según estos autores, se conocen más de 30 índices de calidad de un agua que son de uso común, y consideran un número de variables que se encuentran entre 3 y 72. La mayoría de estos índices incluyen al menos tres de los siguientes parámetros: OD (Oxígeno Disuelto), DBO_5 (Demanda Bioquímica de Oxígeno), nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$) y nitrógeno en forma de nitrato ($N\text{-}NO_3^-$), fósforo en forma de ortofosfato ($P\text{-}PO_4^{3-}$), potencial de hidrógeno (pH), sólidos disueltos totales (SDT), Sólidos suspendidos totales (SST). Horton (1965) ha sido uno de los pioneros en el intento de generar una metodología unificada para el cálculo de un Índice de Calidad (ICA). Posteriormente con trabajos de mayor envergadura, la National Sanitation Foundation (NSF) de Estados Unidos, realizó un estudio para evaluar el QWI o ICA con base en nueve parámetros. Prati, *et. al*. (1971), presentaron un trabajo con trece parámetros y Dinius (1972)a realizó otro similar con once parámetros. Entre los ICA más empleados se destaca el propuesto por Brown *et. al.,* 1970 que es una versión modificada del Water Quality Index (WQI), desarrollada por la de la National Sanitation Foundation (NSF), este índice goza de amplia difusión y aplicación (Fernández *et. al*., 2005). Según Cude (2001), las revisiones de los índices de calidad de un agua han constituido una continua preocupación por su importancia, como lo demuestran los diferentes estudios, los cuales han generado nuevos enfoques y a su vez han proporcionado nuevas herramientas para el desarrollo de otros índices (Dinius,1987b; Kung *et. al*., 1992; Dojlido, *et. al.*, 1994). Entre las primeras comparaciones son destacables las de Landwehr & Deininger (1976), seguidas por Ott (1978) quien realizó una revisión de los índices usados en los Estados Unidos, además de una discusión detallada sobre la teoría y práctica de los índices ambientales en Europa los aportes han provenido de estudios como los de Van Helmond y Breukel (1996). En México Montoya, *et. al*. (1997), León (1991)a y León (1992)b desarrollaron ICAS que se aplican por la Conagua.

Según Torres, *et. al.*, (2009), los ICAS en fuentes superficiales son utilizados principalmente para el control de agua para consumo humano, donde al aplicar un índice de calidad del agua tiene las siguientes ventajas:

1. Aplicar un método simple, conciso y válido para expresar la importancia de los datos generados en el laboratorio.

2. Identificar las tendencias de la calidad del agua y definir las áreas problemáticas.

3. Priorizar la calidad de un agua en forma detallada.

No obstante, su aplicación tiene ciertas limitaciones, pues no se pueden evaluar todos los riesgos presentes en un agua, como el caso de la presencia de sustancias tóxicas y por lo tanto no son de aplicación universal, pues dependen de las condiciones ambientales que presenta la cuenca de una región, además considera que cuando el agua contiene una fuerte contaminación el valor del ICA es cercano o igual a 0%; mientras que en aguas limpias con excelentes condiciones es de 100%.

El objetivo de este trabajo fue la realización de una evaluación de la calidad del agua del arroyo Río Puerta Grande que es el más importante de la microcuenca Tarango, mediante la aplicación y comparación de los índices de calidad (ICAS o WQF) de la NSF (Brown *et. al.* 1970), el de León (1992)a, (1992)b y el de Montoya, *et. al*., (1997), con la finalidad de evaluar con estos índices la situación del arroyo durante el año 2020 en el periodo de estiaje.

Para la agrupación de los parámetros existen dos técnicas básicas; las denominadas aritméticas y las multiplicativas, (Brown *et. al.* 1970). A su vez pueden o no ponderarse con pesos específicos para cada parámetro. Landwehr y Denninger (1976), demostraron la superioridad del cálculo a través de técnicas multiplicativas, que son mucho más sensibles que las aritméticas a la variación de los parámetros, por lo que reflejan con mayor precisión un cambio de calidad.

En cuanto a la ponderación, Ott (1978) indica que el asignar pesos específicos a los parámetros se tiene el riesgo de introducir cierto grado de subjetividad en la evaluación, pero por otro lado sugiere que es importante una asignación racional y unificada de dichos pesos de acuerdo al uso del agua y de la importancia de los parámetros en relación al riesgo que implique el aumento o disminución de su concentración.

El intento más reciente para el diseño del ICA es el de Dinius (1972)a que diseñó, a partir de la evaluación e interacción de parámetros, un ICA de tipo multiplicativo y con asignación de pesos específicos por parámetro, que adaptó León en 1992a.

Metodología experimental

Sitios de muestreo

En la figura 1 se presentan siete sitios de muestreo durante el estiaje del año 2020 del arroyo Río Puerta Grande. Los puntos amarillos son las poblaciones que descargan arriba de la barranca, donde hay zonas de mayor descarga residual urbana, los puntos negros son los sitios de muestreo en el arroyo. Estas aguas de descarga residual dominan mayormente en la época de estiaje. El sitio S1 está en la parte alta del cauce, es una zona boscosa, a partir del sitio S2 al S5, se encuentran las poblaciones arriba de la barranca donde el arroyo corre en plena cañada y la luz solar penetra relativamente poco. Los sitios S6 y S7 ya se encuentran fuera de la cañada y reciben con plenitud los rayos del sol.

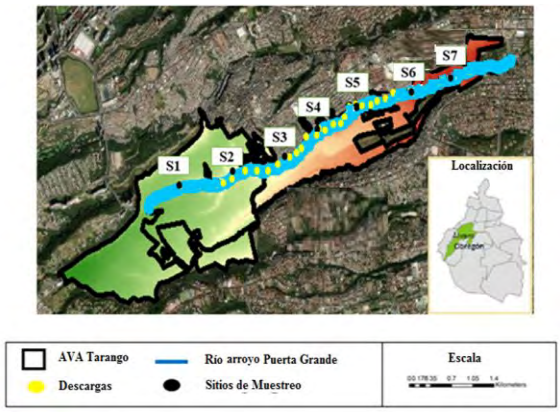


Figura 1. Sitios de muestreo en el arroyo Río Puerta Grande durante el estiaje de 2022.

Utilización de los parámetros para la obtención de los ICAS en el estiaje durante el año 2020

Se utilizaron tres índices de calidad el National Sanitation Foundation (NSF), la de León-Dinius que desarrolló el Instituto de Tecnología del Agua (IMTA) y el de Montoya y et. al. que utiliza la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA).

Tabla 1. Relación de índices de calidad y escala de calificaciones

Índice	Ecuación	Observaciones	País	Escala de calificaciones
NSF (National Sanitation Foundation) Ott, (1978), Brown *et. al.*, (1970)	$WQI = \sum_{i=1}^{n} Si_i W_i$	Promedio aritmético ponderado: *Wi*: peso o porcentaje asignado al i-ésimo parámetro Sfi: subíndice de i-ésimo parámetro n: Número de subíndices	EU	Excelente 91-100 Buena 71-90 Media 51-70 Mala 26-50 Muy Mala 0-25
ICA-León. (1991)a, (1992)b Dinius (1972)a, (1987)b	$ICA = \prod_{i=1}^{n} Q_i^{W_i}$	Promedio geométrico ponderado: Wi: peso o porcentaje asignado al i-ésimo parámetro Qi: subíndice de i-ésimo parámetro n: Número de subíndices	México	Excelente 91-100 Buena 71-90 Media 51-70 Mala 26-50 Muy Mala 0-25
ICA-Montoya, *et.al.*, (1997)	$ICA = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i W_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i}$	Ii: índice de calidad para el parámetro *Wi*: coeficiente de ponderación del parámetro i *Ii*: subíndice de i-ésimo parámetro n: Número de subíndices	México	ICA / Criterio General 85-100 No contaminado 70-84 Aceptable 50-69 Poco contaminado 0-29 Altamente contaminado

WQI (Water Quality Index)=ICA (Índice de Calidad del Agua)

En la Tabla 1 se indican las ecuaciones que se han desarrollado para cada ICA que se utilizó en el trabajo, donde se señalan las características, la comparación y escala de calificaciones para la obtención de la calidad del agua del arroyo Río Puerta Grande.

Utilización de los Índices de Calidad de la NSF *(WQI)*

Se utilizó este índice que es de uso internacional con el objeto de compararlo con los que utiliza el IMTA y la CONAGUA. Según la Tabla 1 la ecuación para el cálculo del índice para la NSF es un promedio aritmético ponderado, para el cual se tienen solo 7 parámetros cuyas ecuaciones se citan en la Tabla 2a así como el factor de ponderación para cada parámetro, cerrándose el total en 1 (Tabla 2b).

Tabla 2. (a). Ecuaciones que se utilizan en el índice de NSF. (b). Tabla del factor de ponderación para cada parámetro.

pH
$7 \leq pH = 8,\ SI=100$ $8 < pH = 11;\ SI = 100 * EXP((pH - 8) * (-0.5187742))$
Conductividad
No la considera
Alcalinidad
No la considera
Dureza
No la considera
OD
$3.3 mg/L < DO < 10.5 mg/L$ $SI = -80.28954 + 31.88249 * DO - 1.200999 * DO^2$
DBO_5
$8 mg/L < BDO; SI = 10$
Nitratos
$NO_3^- \leq \frac{3mg}{L}$ $SI = 100 * EXP(NO_3^- * (-0.460512))$
Fosfatos
$PO_4^{3-} \leq 0.25 mg/L$ $SI = 100 - 299.5406 * PO_4^{3-} - 0.1384108 * (PO_4^{3-})^2$ $0.25 mg/L < PO_4^{3-}$ $SI = 10$
Col. Fecales
$1600\#/100mL < FC$ $SI = 10$
SST
$280 mg/L < TSS$ $SI = 10$

(a)

Parámetro	Peso (Wi)
Demanda Bioquímica de oxígeno	018
Oxígeno disuelto	0.18
pH	0.13
Nitratos	0.11
Fosfatos	0.11
SST	0.13
Coliformes fecales	0.16
TOTAL	1.00

(b)

Utilización de los Índices de Calidad de León

El de León (1991)a y (1992)b, desarrollado en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), agrupa las variables contaminantes más representativas, es un modelo adaptado de Dinius, (1972)a, donde contempla técnicas multiplicativas y ponderadas (promedio geométrico ponderado), además útil para aguas superficiales.

La importancia del modelo reside en que ante la escasez de datos muestreados, el ICA que a falta del valor de algún parámetro, su peso se puede repartir en forma proporcional entre los que se hayan podido determinar y además de que se puede excluir del operador multiplicativo el de menor importancia al efectuar el cálculo global del ICA del agua sujeta a evaluación, pero cuidando los valores que permita la norma existente. En la Tabla 3a se presentan las ecuaciones para el cálculo del ICA de cada parámetro, en la Tabla 3b la tabla del factor de ponderación (W*i*=*Ii*). En este modelo se contemplan 10 parámetros que se propusieron para este arroyo.

Tabla 3. (a). Ecuaciones que se utilizan en el índice de León. (b). Tabla del factor de ponderación para cada parámetro.

ICA-León (1992)a, Dinius (1972)a
$ICA = \prod_{i=1}^{n} Q_i^{W_i}$
pH
$SI = 10^{(4.22 - 0.293 pH)}$
Conductividad
$SI = 540 * CE^{(-0.379)}$
Alcalinidad
$SI = \lfloor 105 * ALC \rfloor ^{((-0.186))}$
Dureza
$SI = 10^{(1.974 - (0.00174 * Dur.))}$
OD
$SI = \left\lvert \frac{DO}{DOsat} * 100 \right\rvert$
DBO_5
$SI = 120 * DBO^{(-0.673)}$
Nitratos
$SI = 162.2 * (NO_3^{-1})^{(-0.0343)}$
Fosfatos
$SI = 162.2 * (NO_3^{-1})^{(-0.0343)}$
Col. Fecales
$SI = 97.51 * [5 * FC^{(-0.27)}]$
SST
$SI = 97.51 * [5 * FC^{(-0.27)}]$

(a)

Parámetro	Peso (W_i)
Demanda Bioquímica de Oxigeno	0.25016
Oxigeno disuelto	0.2053
Coliformes fecales	0.2053
Conductividad eléctrica	0.0833
Fosfatos totales	0.02083
Nitrógeno en nitratos	0.02083
Alcalinidad	0.04166
Dureza total	0.04166
Potencial de hidrógeno (pH)	0.04166
Sólidos suspendidos	0.0833
TOTAL	1.0000

(b)

Utilización de los Índices de Calidad de Montoya et.al.

En México, para indicar la calidad de un agua se utiliza el Índice de Calidad (ICA) de Montoya et. al., (1997a) y aplicado por la CONAGUA. Permite determinar la calidad del agua mediante el análisis de parámetros físicos, físico-químicos y bacteriológicos, estableciendo el grado de contaminación existente en el agua en la fecha de un muestreo expresado como porcentaje de agua pura. Éste índice consideró 18 parámetros para su cálculo con distintos pesos relativos (Wi), según la importancia que se le concedía a cada uno de ellos en la evaluación total. En este trabajo, se utilizaron y compararon los Índices de Montoya *et. al.* para 10 parámetros: Potencial de Hidrógeno (pH), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Conductividad Eléctrica (CE), Alcalinidad (Alc.), Dureza Total (DT), Oxígeno Disuelto (OD), DBO_5, Nitratos, Fosfatos y Coliformes fecales.

En la Tabla 4a como en los dos casos anteriores se dan las ecuaciones para el cálculo de cada ICA, donde este utiliza las mismas ecuaciones que León, (1992a). Con el fin de obtener el OD del agua y aplicando la ecuación propuesta por Montoya et. al., (1997a) se calculó primero el OD de saturación obteniéndose la ecuación 1

OD de saturación = -7E-5*(ODsat)3+0.007.5E-3(ODsat)2-0.3965(ODsat)+14.587 Ecuación 1

Mediante una curva polinómica de orden tres, que se presenta en la figura 2, los valores con los que se construyó la curva se basaron en los datos que se muestran en la tabla 5.

Tabla 4. (a). Ecuaciones que se utilizan en el índice de Montoya. (b). Tabla del factor de ponderación para cada parámetro.

ICA-Montoya et. al. (1997)a
$ICA = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i W_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i}$
pH
$SI = 10^{(422-0.293pH)}$
Conductividad
$SI = 540 * CE^{(-0.379)}$
Alcalinidad
$SI = [105*ALC]^{((-0.186))}$
Dureza
$SI = 10^{(1.974-(0.00174*Dur.))}$
OD
$SI = \frac{DO}{DOsat} * 100$
DBO_5
$SI = 120 * DBO^{(-0.673)}$
Nitratos
$SI = 162.2 * (NO_3^{-1})^{(-0.0343)}$
Fosfatos
$SI = 162.2 * (NO_3^{-1})^{(-0.0343)}$
Col. Fecales
$SI = 97.51 * [5 * FC^{(-0.27)}]$
SST
$SI = 97.51 * [5 * FC^{(-0.27)}]$

Parámetro	Peso (W_i)
Demanda Bioquímica de Oxigeno	5
Oxigeno disuelto	5
Coliformes fecales	5
Conductividad eléctrica	2
Fosfatos totales	0.5
Nitrógeno en nitratos	0.5
Alcalinidad	1
Dureza total	1
Potencial de hidrógeno (pH)	1
Sólidos suspendidos	3
TOTAL	24

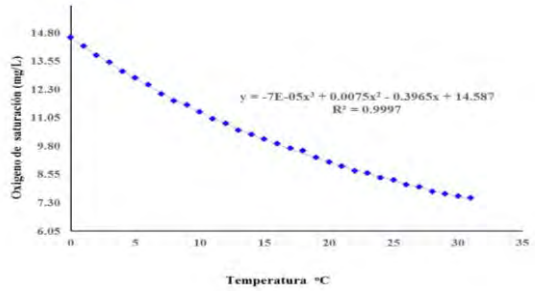


Figura 2. Curva polinómica para el cálculo de la ecuación del oxígeno de saturación en un cuerpo de agua.

Tabla 5. Valores del oxígeno de saturación en un cuerpo de agua a una temperatura dada.

Temperatura (°C)	OD mg/L	Temperatura (°C)	OD mg/L
0	14.5	16	9.9
1	14.2	17	9.7
2	13.8	18	9.6
3	13.5	19	9.3
4	13.1	20	9.1
5	12.8	21	8.9
6	12.5	22	8.7
7	12.1	23	8.6
8	11.8	24	8.4
9	11.6	25	8.3
10	11.13	26	8.1
11	11.00	27	8.00
12	10.80	28	7.8
13	10.50	29	7.7
14	10.30	30	7,6
15	10.10	31	7.5

*Concentración de OD disuelto equivalente a un grado de saturación al 100% a la temperatura anotada y la presión atmosférica normal. Obtenido de: Folleto Informativo: (https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3110sp.pdf. Recuperado el 23 de abril de 2022.

En la Tabla 4b están contenido los pesos Wi que utiliza el modelo para cada parámetro.

Resultados y discusión

A continuación, en la Tabla 6 se presentan los resultados de los cálculos de la WQI (ICA) para cada uno de los siete parámetros determinados en el estiaje y la global específicamente para el arroyo.

Tabla 6. Valor de la WQI para cada parámetro.

WQI	Sitios	Parámetros en el estiaje										
		pH	Cond.	Alc.	Dureza	OD	DBO_5	NO^{3-}	PO_4^{3-}	C. Fecal	SST	WQI global
NSF	S1	10.64				34.79	1.80	2.7463	1.64	1.60	1.30	54.52
$WQI = \sum_{i=1}^{n} SI_i W_i$	S2	10.39				34.68	1.80	2.7282	4.55	1.60	1.30	57.04
	S3	9.30				32.89	1.80	2.5593	1.63	1.60	1.30	50.54
	S4	8.81				32.91	1.80	2.4953	1.10	1.60	1.30	50.02
	S5	8.78				32.63	1.80	2.3738	1.10	1.60	1.30	49.58
	S6	10.90				33.70	1.80	1.9627	1.10	1.60	1.30	52.36
	S7	12.67				33.80	1.80	1.7834	1.10	1.60	1.30	54.04

En la figura 3 se observa que la influencia mayor la tiene el OD, lo que significa que hay mucha deficiencia de este parámetro en él arroyo. Posteriormente le sigue el pH. La DBO_5, no presentó, según este modelo de índice, mucha influencia, ni los Coliformes fecales, que permanecieron constantes a lo largo del cauce del arroyo

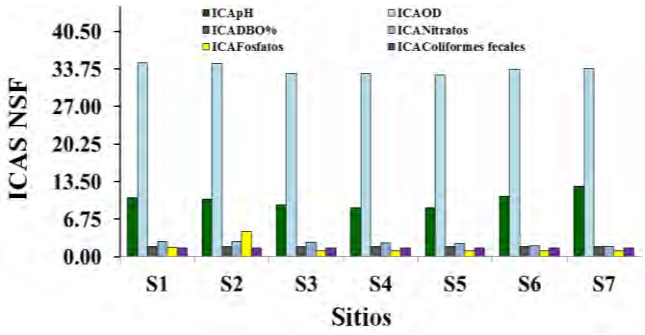


Figura 3. Variación e influencia del WQI de cada parámetro.

En la Tabla 7 se presentan los resultados de los cálculos del ICA (WQI) para cada uno de los diez parámetros y la global para el modelo de León.

Tabla 7. Valor del ICA para cada parámetro.

ICAS	Sitios	Parámetros en el estiaje										
		pH	Cond.	Alc.	Dureza	OD	DBO_5	NO^{3-}	PO_4^{3-}	C. fecal	SST	ICA global
León	S1	1.18	1.42	1.17	1.17	2.20	1.22	1.10	1.09	2.34	1.30	22.37
$ICA = \prod_{i=1}^{n} Q_i^{W_i}$	S2	1.18	1.42	1.17	1.16	2.20	1.18	1.10	1.09	2.33	1.29	21.46
	S3	1.18	1.42	1.17	1.16	2.13	1.19	1.10	1.09	2.28	1.29	20.20
	S4	1.17	1.42	1.17	1.16	2.13	1.24	1.10	1.09	2.28	1.29	20.93
	S5	1.17	1.42	1.17	1.16	2.12	1.20	1.10	1.09	2.28	1.29	20.15
	S6	1.19	1.40	1.16	1.16	2.20	1.20	1.10	1.09	2.30	1.29	20.97
	S7	1.20	1.41	1.17	1.16	2.23	1.20	1.10	1.09	2.29	1.28	21.58

La ecuación del ICA genera un valor entre 0 y 100, que califica la calidad del agua en función de su uso, y permite estimar su nivel de contaminación. Los valores de

ponderación para cada parámetro están dados en una escala de 0 a 6, se presentan las ponderaciones aplicadas en función de su importancia para cada uno de los 10 parámetros considerados en este trabajo.

En la figura 4 se observa que la influencia mayor la tienen los coliformes fecales, seguido del OD, aquí ya aparece mayor influencia de la DBO_5, además de los SST. Al contener más parámetros y dar la oportunidad de mayor peso al OD, DBO_5 y a los C. fecales, permite una mejor evaluación a la calidad del agua del arroyo.

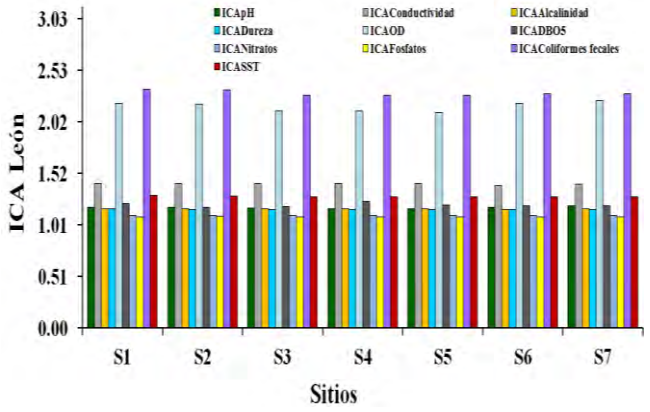


Figura 4. Variación e influencia del ICA de cada parámetro.

En la Tabla 8 se presentan los resultados de los cálculos de la WQI (ICA) para cada uno de los diez parámetros y la global. En un primer paso, a cada parámetro se le asignó un peso específico (W*i*) de acuerdo con su importancia en cuanto a la calidad del agua para este arroyo, los W*i*, de mayor jerarquía asignada fueron como se indica en la tabla 4b, el OD, la DBO_5 y los C. fecales.

Tabla 8. Valor del ICA para cada parámetro.

ICAS	Sitios	Parámetros en el estiaje										
		pH	Cond.	Alc.	Dureza	OD	DBO_5	NO_3^-	PO_4^{3-}	C.fecal	SST	ICA global
Montoya $ICA=\frac{\sum_{i=1}^{n} I_i W_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i}$	S1	2.34	3.20	1.72	1.60	1.82	0.08	4.62	2.98	6.49	0.91	25.78
	S2	2.02	3.24	1.72	1.53	1.57	0.08	4.55	2.66	5.88	0.87	24.12
	S3	1.89	3.28	1.68	1.60	1.55	0.10	4.52	2.46	5.83	0.86	23.78
	S4	1.88	3.33	1.66	1.57	1.52	0.09	4.47	2.26	5.83	0.86	23.47
	S5	2.49	3.51	1.61	1.57	1.83	0.09	4.30	2.22	6.05	0.85	24.53
	S6	3.22	3.86	1.66	1.56	1.95	0.09	4.22	2.23	6.03	0.84	25.66
	S7	2.41	3.66	1.77	1.65	1.84	0.09	4.63	2.67	6.59	0.95	26.25

En la figura 5 se puede ver que en el modelo de Montoya et. al.,(1997a) hay una influencia de los C. fecales, seguido del OD. En este modelo la conductividad también influye y está de acorde con los iones presentes, aunque según la ecuación para el cáculo del SI le dá poca influencia a la DBO_5 al contrario del ICA de León ver figura 4, donde este modelo también le da importancia a la conductividad.

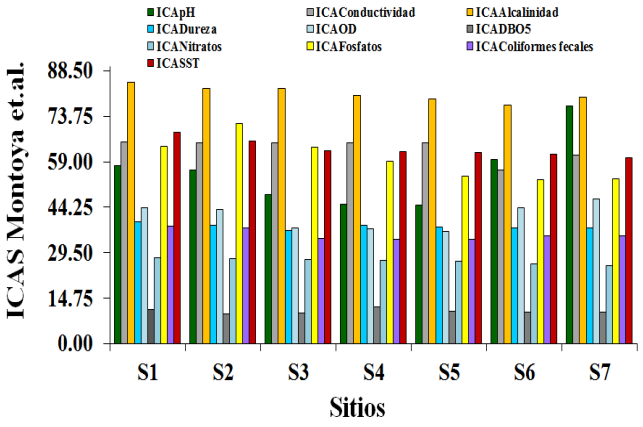


Figura 5. Variación e influencia del ICA de cada parámetro.

Evaluación global de los ICAS de cada modelo

Por último se presentan los resultados de la evaluación global, que es la finalidad de este trabajo, para ello se efectuó la comparación de los tres modelos, que se señalan en la figura 6.

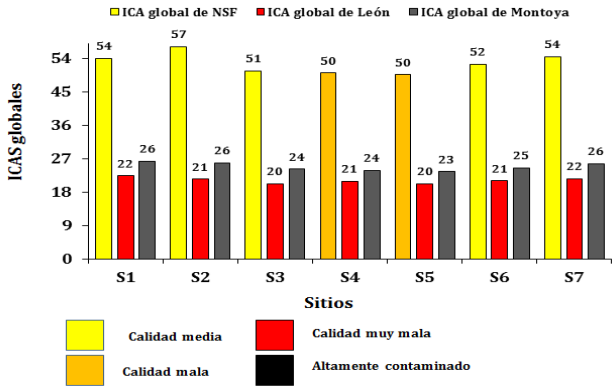


Figura 6. Evaluación de los ICAS globales obtenidos para el agua del arroyo considerando los tres modelos.

El modelo de calidad de la NSF, presentó para los sitios S1, S2, S3, S6 y S7 una ***calidad media*** y para los sitios S4 y S5 una ***calidad mala***. Sin embargo para los modelos de León y Montoya et.al., indican el primero una calidad ***muy mala*** y el segundo ***altamente contaminado*** que son más congruentes con los resultados observados principamente con la baja concentración de OD del agua del arroyo, como se indica en la figura 7.

La DBO_5 resultó muy alta como se muestra en la figura 8, que es congruente con las descargas de origen urbano arriba de la cañada. Por último en la figura 9, los C. fecales resultaron altos, lo que también es congruente con el tipo de descargas, que se agudizan en el estiaje.

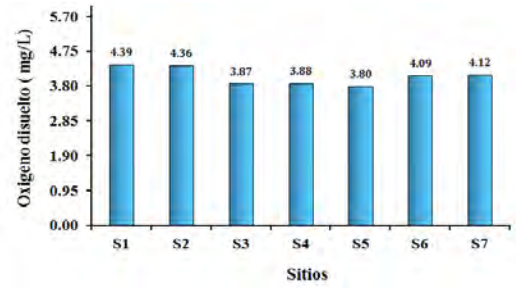


Figura 7. Valores del OD en los siete sitios en el estiaje.

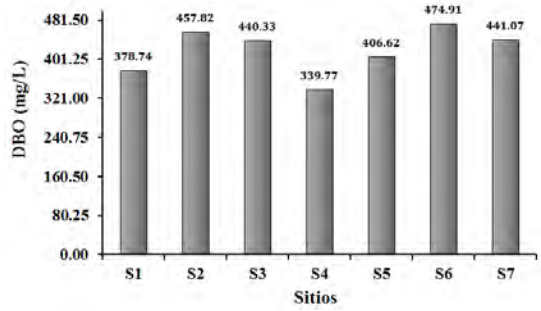


Figura 8. Valores de la DBO_5 en los siete sitios en el estiaje.

Estos tres prámetros son los más importantes por ser de alto riesgo, por el tipo de agua residual, sin demeritar a los demás, que también hay que considerar.

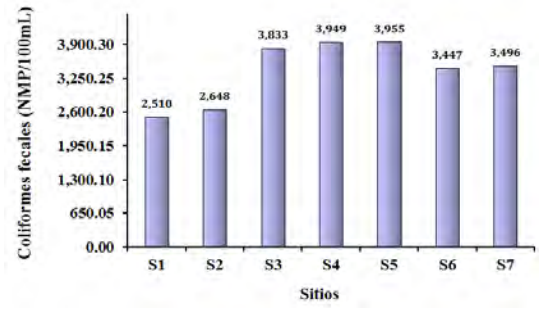


Figura 9. Valores de los C. fecales en los siete sitios en el estiaje.

Conclusiones

Es importante considerar los ICA's para la evaluación de la calidad de un agua tanto de ríos, arroyos o lagos, como las subterráneas, pues permiten determinar su grado de salud o de la contaminación que posee, además para aconsejar a las autoridades gubernamentales y sociedad civil el tipo de estrategias para conservar o solucionar el problema que presente el cuerpo de agua.

Debido que existen muchos índices de calidad de un agua que son de uso común y además consideran diferentes variables, hay que tener cuidado al seleccionar el ICA que se va a utilizar en función del tipo de cuerpo de agua y su posterior uso, ya sea para potabilizar, para recreo, para la industria y/o para la agricultura.

Respecto al problema del arroyo Río Puerta Grande por su importancia, el resultado en la temporada de estiaje al menos el del año 2020, su situación es crítica, pues el agua resultó ***muy mala*** o de ***alta contaminación***, según la evaluación al utilizar tres ICA's, donde los de León y Montoya, et. al., al contener más parámetros coincidieron en el resultado global mejor que el de la NSF.

Recomendaciones

Es importante continuar con los estudios de este arroyo, medir los parámetros en las temporada posterior a las lluvias y de nuevo en el estiaje. No solo en este cuerpo de agua, sino en otros arroyos en las barrancas de la CDMX, así como su recuperación pues son pulmones de la ciudad, además de la importancia de conservación de la biota que vive en ellas.

Referencias

ATL-INEGI-SIALT (2010). Simulador de flujos de agua de cuencas hidrográficas, Rescatado el 20 de septiembre de 2020. http://atl.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=1769:el-inegi-pone-en-linea-el-simulador-de-flujos-de-aguas-de-cuencas-hidrologicas&catid=128:sistema-de-informacion&Itemid=588

Barranca de Tarango: un pulmón de la CDMX que puede rescatarse. Recuperado el 12 de mayo de 2022 (https://www.e-consulta.com/nota/2018-08-08/nacion/barranca-de-tarango-un-pulmon-de-la-cdmx-que-puede-rescatarse)

Brown R. M., McClelland N. I., Deninger R. A. and Tozer R. G. (1970). A water quality index: do we dare? *Water & Sewage Works.* 117 (10), 339-343.

Cude, C. G. (2001). Oregon water quality index: a tool for evaluating water quality management effectiveness. *Journal of the American Resources Association,* 37(1), 125-137.

Dinius, S. H. (1972)a. Social accounting system for evaluating water resources*. Water Resources Research*, 8, 1159-1177.

Dinius S.H. (1987)b. Design of an index of water quality. Journal of the American Water Resources Association (JAWRA). Recuperado el16 de septiembre de 2020. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1987.tb02959.x

Dojlido J., Raniszewski, J. and Woyciechowska, J. (1994) *Water quality index applied to river in the vistula. River basin in Poland*. Enviromental Monitoring and Aassessment 33: 33-42

Fernández N.; Ramírez A; Solano F 2005. *Índices fisicoquímicos de calidad del agua un estudio comparativo.* Conferencia Internacional Usos Múltiples del Agua: Para la Vida y el Desarrollo Sostenible. Universidad del Valle/Instituto Cinara, pp 211-219

Horton, R.K. (1965) An Index Number System for Rating Water Quality. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 37, 300-306. Recuperado el 10 de octubre de 2020. http://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?Reference ID=1020268

Kung H.T.; Ying L.G.; Liu Y.C. (1992). A complementary tool to water quality index: fuzzy clustering analysis. *Journal of the American Water Resources Association (JAWRA)*. Recuperado el 11 de septiembre de 2020. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1992.tb03174.x ,

Landwehr, J.M. y Deiniger, R.A. (1976), A comparison of several water quality indexes. *J. Water Pollitaion Control Fedrn*., 48(5), 954-958.

Ley Ambiental de Protección a la Tierra en el Distrito Federal. (2017). Ultima reforma publicada en la Gaceta Oficial de la Ciudad de México, el 08 de septiembre de 2017. Recuperado el 25 de octubre de 2020. http://paot.org.mx/centro/leyes/df/pdf/2018/LEY_AMBIENTAL_PROTECCION_TIERRA_08_09_2017.pdf.

León, L.F., (1991)a. Índice de calidad del agua, ICA, Inf. # Sh-9101/01, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, México, p. 36.

León, L. F., (1992)b. Índices de calidad del agua (ICA), forma de estimarlos y aplicación en la cuenca Lerma-Chapala. Memorias del VII congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cocoyoc, Morelia, 20-26.

Montoya H.; Contreras C.; García V. (1997). Estudio integral de la calidad del agua en el Estado de Jalisco. Comisión. Nacional del Agua, Gerencia Regional Lerma-Santiago, Guadalajara.

Ott, W.R., 1978. Environmental indices, theory and practice, a Science, Ann Arbor, Michigan, ISBN 0-250-40191-6. In: Dinius, S.H., 1987. Design of a Water Quality Index. W.R. Bulletin, V23, #5, pp. 833-43

Prati L; Pavanello R. Pesarin F. (1971). Assesment of surface water quality by a single index of contamination. *Water Resouces*. 5,741-751

Procuraduría Ambiental y Ordenamiento Territorial del D.F. PAOT (2010). Zona de riesgo y vulnerabilidad ambiental en barrancas de la delegación Álvaro Obregón, Distrito Federal, p. 1-26. Recuperado el 20 agosto de 2021 (www.paot.org.mx/centro/temas/barrancas/docpaot/reportedebarrancas.pdf), el 20/09/2021

Torres, P; Cruz, C.H. Cruz; Patiño P.J, (2009). Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano una revisión crítica. *Revista Ingenierías de la Universidad de Medellin*, 8 (15), 79-94.

Valencia, E. (2017). Autosuficiencia hídrica para la Micro cuenca de Tarango. Ectagono, demo. m 500, mx Recuperado el 23 de febrero de 2020: http://demo.m500.mx/ectagono/2017/09/27/autosuficiencia-hidrica-para-la-micro-cuenca-de-tarango/.

Van Helmond, C.A.M. & R.M.A. Breukel. (1996). Physico-chemical water quality indices.Proceedings MTM-II-Posters-Surface Waters. 475-479

Contribuciones en el tratamiento de agua residual usando un consorcio sinérgico microalga-bacteria

Estrada Salinas Perla Raquel[1]*, Meléndez Estrada Jorge[1], Cruz Colín María del Rocío[2], Castañeda Briones María Teresa[2], Espinoza Castañeda Marisol[2], Chávez Martínez Margarita[2]

[1]Instituto Politecnico Nacional, Seccion de Estudios de Posgrado e Investigacion. Av. Juan de Dios Batiz S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico. C.P. 07738. Mexico.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: pres_97@hotmail.com ORCID *: 000-0002-8401-6805

Recibido:
14/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Microalgas,
agua residual,
consorcio bacteriano

Keywords:
Microalgae,
wastewater,
bacterial consortium

RESUMEN

El tratamiento biológico de aguas residuales consiste en la utilización de microorganismos para la eliminación de sustancias biodegradables disueltas. En este trabajo se propone la formación de un consorcio integrado por la microalga *Scenedesmus dimorphus* proporcionada por el laboratorio de microbiología de la UAM Azcapotzalco y por once cepas bacterianas aisladas de una muestra de agua residual mediante el método de diluciones, para su aplicación en los sistemas biológicos de tratamiento, lo que supondría una solución a la baja tolerancia de los microorganismos ante las fluctuaciones ambientales. Se logró con éxito la formación del consorcio microalga-bacteria, sin embargo, se presentaron condiciones que limitaron la depuración del agua residual, por lo que se recomienda ampliar el estudio de consorcios microbianos con el propósito de establecer condiciones ambientales que favorezcan la reducción de contaminantes presentes en el agua de desecho.

ABSTRACT

Biological wastewater treatment consists of use of microorganisms for removal of dissolved biodegradable substances. This work proposes the formation of a consortium integrated by microalgae *Scenedesmus dimorphus* strain provided by the microbiology laboratory from UAM Azcapotzalco and eleven bacterial strains isolated from a wastewater sample using the dilution method, for its application in biological treatment systems, which would be a solution to low tolerance of microorganisms to environmental fluctuations. The formation of the microalgae-bacteria consortium was successfully achieved; however, there were conditions that limited the purification of the wastewater, so it is recommended to extend the study of microbial consortia with the purpose of establishing environmental conditions that favour the reduction of pollutants present in the wastewater.

Introducción

El creciente aumento de la población trajo consigo un incremento en la generación de aguas residuales, las cuales se pueden definir como aquellas cuya calidad ha sido afectada negativamente por la actividad humana.

Tan sólo en México cada año se vierten a los cuerpos naturales de agua varios millones de metros cúbicos de agua residual de origen agrícola, municipal e industrial sin que hayan pasado por un tratamiento previo que, como podemos imaginar, afecta de manera negativa a los ecosistemas y a la salud de los seres vivos.

Tratar el agua residual nos brinda grandes beneficios, como una disminución en la contaminación de cuerpos de agua los cuales sirven para abastecer a la población para su uso y consumo.

Además, se ha comprobado que la inversión en infraestructura de agua y saneamiento tiene efectos positivos evidentes en la reducción de la incidencia de enfermedades gastrointestinales, lo que disminuye el gasto en Salud Pública (FCCyT AC, 2019).

Una de las alternativas para tratar las aguas negras son los procesos basados en sistemas biológicos, empleando microorganismos capaces de degradar los nutrientes y material orgánico presentes en las aguas negras.

El tratamiento biológico de aguas residuales consiste en el control del medio ambiente dentro del sistema para que los microorganismos presentes consigan condiciones de crecimiento óptimas y así eliminar las sustancias biodegradables disueltas en el agua residual, conocidas como sustrato, las cuales abastecen de alimento a los microorganismos y, en condiciones aerobias, se transforman en diferentes productos como agua, dióxido de carbono y biomasa. En la mayoría de los casos, la materia orgánica soluble e insoluble, así como el nitrógeno, son eliminados eficientemente por la acción biológica.

En el caso del agua residual doméstica, el principal objetivo es la reducción de la materia orgánica presente, la eliminación de nutrientes, como el nitrógeno y el fósforo, para evitar el crecimiento de plantas acuáticas. Para el agua de usos industriales el objetivo es la reducción de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Regularmente es necesario un tratamiento previo debido a la toxicidad de estos compuestos hacia los organismos (Guillén, s.f.).

Por lo anterior, podemos afirmar que este tipo de sistemas conllevan una serie de desventajas, entre las que podemos destacar es que los microorganismos involucrados en estos procesos no resisten las fluctuaciones ambientales que se presentan en las aguas residuales.

Para solventar la baja resistencia de los microorganismos usados en sistemas de tratamiento biológico se propone la utilización de un consorcio sinérgico integrado por dos poblaciones de microorganismos: microalgas y bacterias.

Un consorcio microbiano es una asociación natural de dos o más poblaciones microbianas, de diferentes especies, que actúan conjuntamente como una comunidad en un sistema complejo, donde todos se benefician de las actividades de los demás. La asociación refleja estilos de vida sinérgicos (donde los miembros cooperan y comparten nutrientes) en el que el crecimiento y el flujo cíclico de nutrientes se conduce más efectiva y eficientemente que en poblaciones individuales (López et al., 2007).

Asimismo, un consorcio microbiano puede desempeñar funciones complicadas que poblaciones individuales no podrían; además, la vida en asociación puede generar mayor resistencia a las fluctuaciones del ambiente y promover la estabilidad de los miembros, en el tiempo (Ochoa y Montoya, 2010).

Debido a que los microorganismos provenientes del agua residual se encuentran presentes en cantidades muy pequeñas, lo que se traduce en la incapacidad de degradación de los contaminantes y su baja tolerancia a la presencia de contaminantes, se consideró trabajar con un consorcio formado por dos grupos de organismos. Una cepa de microalga y once cepas de bacterias aisladas de una muestra de agua residual. Se planteó dicha asociación usando diferentes grupos de organismos, debido a que ambos grupos requieren fuentes energéticas y nutricionales distintas, por lo que la remoción de los constituyentes del agua residual fuera más completa.

Específicamente, en los consorcios microalga-bacteria se puede observar una relación simbiótica que permite a estos microorganismos (microalgas y bacterias), aumentar su crecimiento y por tanto mejorar las tasas de absorción de nutrientes. Las microalgas liberan compuestos orgánicos durante la fotosíntesis que pueden ser aprovechados por las bacterias como fuente de carbono y energía, y el O_2 que se utiliza como aceptor de electrones para degradar la materia orgánica. Asimismo, las bacterias liberan CO_2 que puede ser aprovechado para las reacciones fotosintéticas de las microalgas (Posso, 2019).

Las microalgas usadas son del género *Scenedesmus dimorphus*, ya que, según Jiang et. al. (2013), es una microalga que tolera fluctuaciones ambientales como concentraciones altas de dióxido de azufre (SO_2) y monóxido de nitrógeno (NO), así como gran resistencia a altas concentraciones de carbono en forma de dióxido de carbono (CO_2).

El consorcio bacteriano estuvo integrado por diversas bacterias aisladas de una muestra de agua residual, lo cual resuelve la problemática de la baja resistencia o disminuida tolerancia a contaminantes gracias a que son microorganismos que están adaptados a este tipo de condiciones ambientales.

El objetivo de esta investigación fue evaluar el potencial sinérgico que tiene el consorcio microalga-bacterias para degradar los constituyentes solubles existentes en el agua residual.

Metodología

Preparación de los medios de cultivo

Para la inoculación e incubación de las bacterias se utilizó agar bacteriológico y agar de soya tripticaseína para comparar el comportamiento de los microorganismos en cada medio y definir cuál contribuye mejor a su óptimo desarrollo en la etapa de aislamiento. Para la etapa de propagación bacteriana se utilizó caldo de soya tripticaseína.

El medio de cultivo para la microalga Scenedesmus dimorphus fue BG-11 modificado, el cual contenía (gr/L): $NaNO_3$, 1.5; $MgSO_4$ $7H_2O$, 0.075; K_2HPO_4, 0.04; $CaCl_2$ $2H_2O$, 0.036; Na_2CO_3, 0.02; ácido cítrico, 0.006, citrato de amonio férrico, 0.006; EDTA, 0.001; mezcla de metales traza A5, 1 ml/L.

La mezcla de metales traza A5 contenía (gr/L): H_3BO_3, 2.86; $MnCl_2$ $4H_2O$, 1.81; Na_2MoO_4 $2H_2O$, 0.39; $ZnSO_4$ $7H_2O$, 0.222; $CuSO_4$ $5H_2O$, 0.079; $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$, 0.049.

Obtención de los microorganismos

La cepa de microalga *Scenedesmus dimorphus* fue proporcionada por el laboratorio de microbiología de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Las bacterias se aislaron utilizando el método de diluciones con una muestra de agua residual obtenida del influente de la Planta de Tratamiento de Agua Residual de Perinorte en Cuautitlán Izcalli. Las diluciones del agua residual se efectuaron en una solución salina de Cloruro de Sodio (NaCl) con una concentración del 8.5%. Las diluciones de agua residual para la obtención de las bacterias a utilizar en el consorcio fueron de 10^{-1} hasta 10^{-9}.

Una vez realizadas las ocho diluciones de agua residual, se usó la técnica de siembra de superficie en placa sobre agar bacteriológico y agar de soya tripticaseína, a fin de poder aislar las bacterias provenientes de la muestra de agua residual y así comparar el comportamiento de las mismas ante diferentes medios de cultivo. Se preparó una caja Petri para cada dilución en ambos medios de cultivo, teniendo así un total de 16 cajas. En cada caja Petri se agregaron 25 ml de agar y 1 ml de dilución.

Las cajas Petri se metieron a una incubadora durante un periodo de 24 horas con una temperatura constante de 37°C, temperatura a la cual se ha demostrado que el crecimiento bacteriano es acelerado. El periodo de incubación se extendió hasta 96 horas en los casos en que no se presentó un crecimiento de colonias bacterianas.

Aislamiento de las bacterias

Una vez transcurrido el periodo de incubación se obtuvieron once cepas bacterianas las cuales fueron aisladas en tubos de ensayo con agar inclinado por la técnica de resiembra de caja a tubo. Se resembró cada una de las cepas por duplicado en agar de soya tripticaseína y agar bacteriológico. Los tubos fueron incubados a una temperatura de 37°C por un periodo de 96 horas.

La figura 1 muestra los tubos de ensayo con agar inclinado los cuales contenían las colonias de bacterias aisladas de la muestra de agua residual.

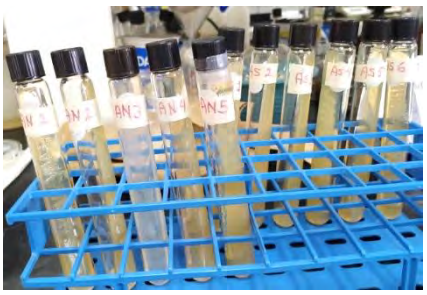


Figura 1. Tubos de ensayo con colonias bacterianas aisladas de una muestra de agua residual en agar de soya tripticaseína.

Propagación de las bacterias

Al término del periodo de incubación se realizó la propagación por duplicado de cada una de las cepas bacterianas en tubos de ensayo que contenían 5 ml de caldo de soya tripticaseína, utilizando la técnica de resiembra de bacterias de un medio sólido a un medio líquido con asa. Los tubos fueron sometidos a un periodo de incubación de 48 horas a una temperatura de 37°C.

Para saber si los microorganismos aislados y propagados resultaron viables para la formación del consorcio se midió su absorbancia con ayuda de un espectrofotómetro marca *Shimadzu* modelo *UV-1800* a una longitud de onda de 625 nm, y haciendo una comparación con la escala de McFarland se estimó el número de unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml) presentes en los tubos de ensayo. La tabla 1 muestra el promedio de la absorbancia medida por triplicado de las soluciones de la escala de McFarland a una longitud de onda de 625 nm.

Tabla 1. Absorbancia medida de las soluciones de la escala de McFarland (García, 2019).

Tubo	Absorbancia medida (nm)	No. Aproximado de bacterias (UFCx10^8/ml)
0.5	0.2410	1.5
1	0.4106	3
2	0.5393	6
3	0.6723	9
4	0.7850	12
5	0.8853	15
6	1.0240	18
7	1.0690	21
8	1.3066	24
9	1.3053	27
10	1.3350	30

Propagación de las microalgas

La inoculación de las microalgas se llevó a cabo bajo condiciones estériles en matraces Erlenmeyer de 1000 ml los cuales contenían 500 ml de caldo BG-11 modificado. El inóculo representó el 1% del volumen total del medio contenido en cada matraz, es decir, se agregaron 5 ml de la cepa de microalga *Scenedesmus dimorphus*.

La fase de incubación duró dos semanas en las cuales se logró observar el crecimiento de la biomasa, los matraces se colocaron cerca de una ventana donde tuvieran la exposición de luz solar con periodos de luz y oscuridad. En esta fase no se les suministró algún tipo de gas independiente al aire que contenía previamente el matraz. En la figura 2 se observan los matraces con el inóculo de *Scenedesmus dimorphus* después del período de incubación.



Figura 2. Inóculo de la microalga *Scenedesmus dimorphus*.

Formación del consorcio

La formación del consorcio bacteriano se realizó en un matraz de 250 ml que contenía 125 ml de caldo estéril de soya tripticaseína. Se vació el contenido de los once tubos de ensayo con las cepas de bacterias aisladas y propagadas en caldo de soya tripticaseína. Cada tubo contenía 4 ml de caldo.

Inoculación de reactores en lote

Se utilizaron seis matraces Kitasato de 500 ml a los que se les añadieron 450 ml de una muestra de agua residual obtenida del influente de una Planta de Tratamiento de Agua Residual. En la tabla 2 se muestra la cantidad de inóculo utilizada para cada matraz.

Tabla 2. Cantidad de inóculo utilizada en cada reactor.

Número de reactor	Cantidad de inóculo (ml)	
	Scenedesmus dimorphus	Consorcio bacteriano
1	0	0
2	4	0
3	0	4
4	4	4
5	4	4
6	4	4

Como se observa en la tabla 2, se usaron los matraces 1, 2 y 3 como controles o testigos para poder realizar una comparación entre los matraces que fueron inoculados únicamente con bacterias o con microalgas, los que fueron inoculados con ambos microorganismos y aquellos que no fueron inoculados.

El reactor 1 no se inoculó con ningún microorganismo adicional a los endémicos provenientes del agua residual (abiótico), el reactor 2 se inoculó únicamente con la cepa de la microalga *Scenedesmus dimorphus*, y el reactor 3 fue inoculado sólo con el consorcio bacteriano.

Montaje de reactores en lote

El suministro de luz se realizó mediante lámparas fluorescentes de 20 w, las cuales proporcionan 1250 lúmenes de intensidad, intensidad a la cual se ha demostrado que se mejora la fijación de dióxido de carbono y la producción de biomasa por parte de las microalgas. Las lámparas se conectaron a un temporizador digital programable que permitió tener periodos de luz y oscuridad de 12 horas.

Para el suministro de aire se utilizó un compresor que liberaba aproximadamente 0.4 L/min a cada reactor con una concentración de dióxido de carbono de 385 ppm.

El mezclado de los reactores se realizó mediante equipos de agitación magnética, los cuales funcionaron a 100 rpm, lo que permitió disolver el dióxido de carbono en el medio de cultivo y ayudar a que se tenga una concentración uniforme de CO_2 dentro del reactor.

La figura 3, muestra el montaje de los reactores en lote con el suministro de aire y de iluminación artificial.



Figura 3. Montaje de los reactores en lote.

Resultados y discusión

Colonias bacterianas aisladas

La tabla 3 muestra los resultados del aislamiento de bacterias por la técnica de siembra de superficie en placa sobre agar bacteriológico y agar de soya tripticaseína en un periodo de 24 horas a una temperatura de 37°C.

Tabla 3. Número de cepas bacteriológicas aisladas por la técnica de siembra de superficie en placa de las diluciones de agua residual con un periodo de incubación de 24 horas.

Muestra	Número de cepas aisladas	
	Agar de soya tripticaseína	Agar bacteriológico
10^{-2}	Incontable	--
10^{-3}	2	--
10^{-4}	1	--
10^{-5}	2	--
10^{-6}	1	--

--: No se presentó un crecimiento de colonias visibles.

Como se observa en la tabla 3, el crecimiento de las bacterias se aceleró en el medio de agar de soya tripticaseína mientras que en el agar bacteriológico no se observó crecimiento de colonias, por lo que se extendió el periodo de incubación hasta 96 horas.

Por su parte, en las diluciones 10^{-7}, 10^{-8} y 10^{-9} no se presentó un crecimiento de colonias bacterianas visibles en niguno de los dos medios.

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos para el segundo periodo de incubación.

Tabla 4. Número de cepas bacteriológicas aisladas por la técnica de siembra de superficie en placa de las diluciones de agua residual con un periodo de incubación de 96 horas.

Muestra	Número de cepas aisladas	
	Agar de soya tripticaseína	Agar bacteriológico
10^{-2}	x	Incontable
10^{-3}	x	1
10^{-4}	x	2
10^{-5}	x	2
10^{-6}	x	--

--: No se presentó un crecimiento de colonias visibles.
x: Cajas Petri que ya no fueron sometidas al segundo periodo de incubación.

Las cajas Petri que contenían medio de cultivo agar de soya tripticaseína ya no fueron sometidas al segundo periodo de incubación ya que presentaron un crecimiento de colonias acelerado en las primeras 24 horas.

Por su parte, las cajas con las diluciones de 10^{-7}, 10^{-8} y 10^{-9} no presentaron crecimiento de colonias en el primer periodo de incubación en ninguno de los medios de cultivo, por lo que tampoco fueron sometidas al segundo periodo de incubación ya que se determinó que las diluciones eran demasiado altas para poder obtener unidades formadoras de colonias que pudieran aislarse.

Una vez concluidos los periodos de incubación pudieron aislarse once cepas bacterianas que se resembraron a tubos con agar bacteriológico y agar de soya tripticaseína.

Crecimiento de las cepas bacterianas aisladas

La tabla 5 muestra el crecimiento observado de la técnica de resiembra de caja a tubo de las cepas bacterianas aisladas en agar de soya tripticaseína y agar bacteriológico en un periodo de incubación de 24 horas a una temperatura de 37°C, así como la nomenclatura otorgada a cada una de las cepas aisladas.

Tabla 5. Crecimiento observado en la resiembra de caja a tubo de las cepas bacterianas aisladas en un periodo de incubación de 24 horas.

Medio de cultivo de la caja Petri	Dilución	Clave	Crecimiento observado en los tubos de ensayo	
			AST	AN
AST	10^{-3}	AS1	+++	--
AST	10^{-3}	AS2	+++	--
AST	10^{-4}	AS3	+++	--
AST	10^{-5}	AS4	+++	--
AST	10^{-5}	AS5	++	--
AST	10^{-6}	AS6	+++	--
AN	10^{-3}	AN1	+++	--
AN	10^{-4}	AN2	+++	--
AN	10^{-4}	AN3	--	--
AN	10^{-5}	AN4	++	--
AN	10^{-5}	AN5	++	--

AST: Medio de cultivo de agar de soya tripticaseína
AN: Medio de cultivo de agar bacteriológico
+++: Indica que se presentó un buen crecimiento de la colonia bacteriana.
++: Indica que se presentó un crecimiento regular de la colonia bacteriana.
+: Indica que se presentó un crecimiento deficiente de la colonia bacteriana.
--: Indica que no se presentó crecimiento alguno de la colonia bacteriana.

Como se observa en la tabla 5, las colonias bacterianas resembradas en los tubos con agar de soya tripticaseína, presentaron un crecimiento acelerado, sin importar que éstas se hayan sembrado inicialmente en agar de soya tripticaseína o en agar bacteriológico.

Los tubos que presentaron un crecimiento bacteriano de regular a bueno fueron almacenados y refrigerados a una temperatura de -4°C. En cambio, los tubos que contenían agar bacteriológico no presentaron un crecimiento de colonias, por lo se extendió su periodo de incubación hasta 48 horas con una temperatura constante de 37°C.

Al término del segundo periodo de incubación se logró observar que solamente dos tubos que contenían agar bacteriológico (AN3 y AN4) presentaron un crecimiento de microorganismos de regular a deficiente. Por su parte, el tubo que contenía agar de soya tripticaseína (AN3), el cual era el único que no había presentado crecimiento bacteriano, logró desarrollar colonias con un crecimiento deficiente.

No obstante, se decidió extender el periodo de incubación de los tubos que contenían agar bacteriológico y el tubo con agar de soya tripticaseína (AN3) para permitir que las colonias bacterianas presentaran un mejor crecimiento al observado.

Después del tercer periodo de incubación se observó que no hubo crecimiento bacteriano en los tubos que contenían agar bacteriológico, a excepción de los tubos AN3 y AN4 que desarrollaron un crecimiento de colonias de regular a bueno. En cambio, el tubo que contenía agar de soya tripticaseína AN3 no presentó un cambio en el desarrollo de sus colonias.

Tinción de Gram

Se realizó el procedimiento de tinción simple para poder determinar la morfología de las cepas aisladas a nivel microscópico, así como para conocer el tipo de colorante que se quedará fijado a su pared celular dependiendo de sus propiedades ácidas o básicas.

Cuando los microorganismos se tiñen de color rojo (Gram negativos) es debido a la carga negativa de la safranina, la cual es considerada un colorante ácido, en cambio, cuando se tiñen de morado (Gram positivos) es debido a que los aniones (+) del cristal violeta, el cual es considerado un colorante básico, se quedan fijados a la pared celular.

En la tabla 6 se muestran las características observadas de las cepas bacterianas aisladas con la técnica de tinción simple.

Tabla 6. Características de las cepas bacterianas aisladas.

Cepa	Frotis		Observaciones	Tipo de cultivo
	A	B		
AS1	G(-)	G(-)	Bacilos cortos	Puro
AS2	G(-)	G(-)	Bacilos	Puro
AS3	G(+)	G(+)	Cocobacilos	Puro
AS4	G(-)	G(-)	Cocobacilos	Puro
AS5	G(-)	G(-)	Bacilos esporulados	Puro
AS6	G(+)	G(+)	Bacilos esporulados	Puro
AN1	G(-)	G(-)	Estreptobacilos cortos esporulados	Puro
AN2	G (-)	G(-)	Bacilos cortos	Puro
AN3	G(-)	G(-)	Bacilos largos	Puro
AN4	G(-)	G(-)	Bacilos con cápsula	Puro
AN5	G(-)	G(-)	Bacilos cortos esporulados	Puro

G(-): Bacterias Gram negativas.
G(+): Bacterias Gram positivas.

Se realizaron extensiones o frotis por duplicado de cada una de las cepas aisladas en los tubos de ensayo con agar de soya tripticaseína, los cuales fueron los que presentaron mayor crecimiento de colonias, con excepción del tubo AN3, que presentó un mejor desarrollo de colonias en el agar bacteriológico.

La figura 4 muestra imágenes captadas en un microscopio *Carl Zeiss* modelo *Primo Star* con un acercamiento de 100x en un objetivo de inmersión.

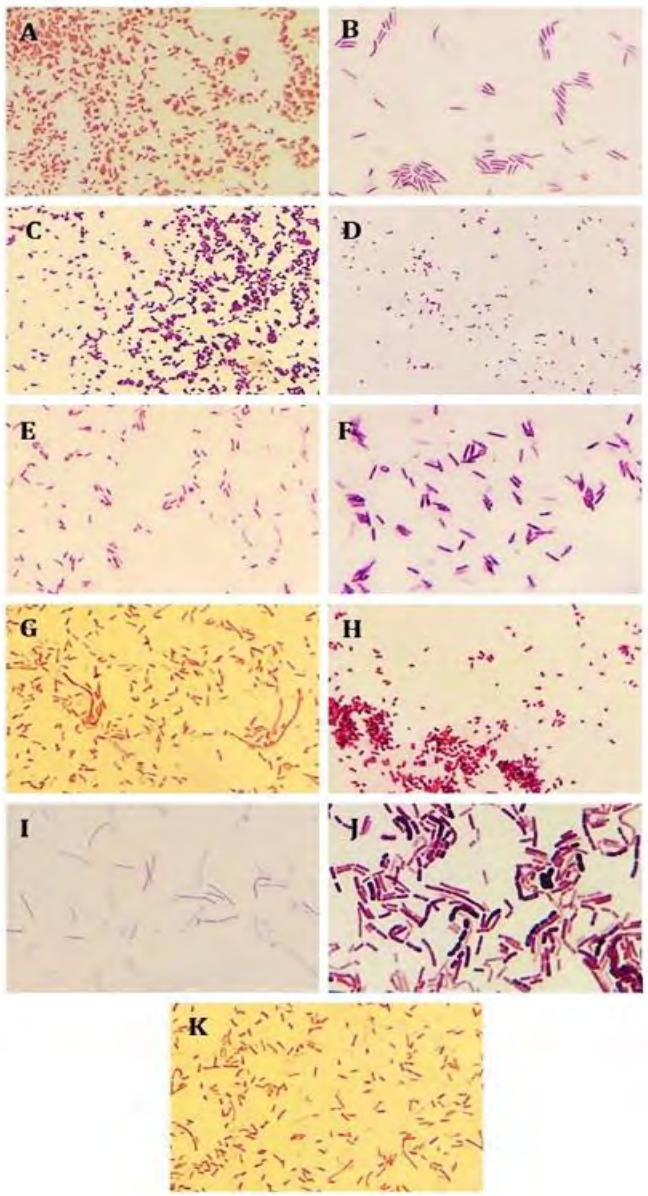


Figura 4. Micrografías de las cepas bacterianas aisladas, **A.** Cepa AS1, **B.** Cepa AS2, **C.** Cepa AS3, **D.** Cepa AS4, **E.** Cepa AS5, **F.** Cepa AS6, **G.** Cepa AN1, **H.** Cepa AN2, **I.** Cepa AN3, **J.** Cepa AN4, **K.** Cepa AN5.

Absorbancia

La tabla 7 muestra la medición de la absorbacia después de un periodo de propagación de 48 horas de las once cepas bacterianas inoculadas en los tubos de ensayo con caldo de soya tripticaseína, a una longitud de onda de 625 nm.

Tabla 7. Absorbancia medida de las cepas bacterianas aisladas en caldo de soya tripticaseína después de un periodo de incubación de 48 horas a 37°C, con una longitud de onda de 625 nm y número estimado de bacterias.

Cepa	Absorbancia medida (nm)	No. Aproximado de bacterias (UFCx10^8/ml)
AS1	1.569	32.92
AS2	0.399	3.14
AS3	1.492	30.96
AS4	0.901	15.92
AS5	0.211	--
AS6	0.153	--
AN1	1.478	30.61
AN2	1.742	37.33
AN3	0.137	--
AN4	0.737	11.74
AN5	0.366	2.30

--: Valores menores al límite de detección

Como se puede observar, las cepas AS5, AS6 y AN3 no tuvieron un desarrollo de colonias considerable en el valor de la absorbancia medida después del periodo de incubación de 48 horas, por lo que se les considera no viables para desarrollarse apropiadamente dentro del consorcio bacteriano.

Caracterización preliminar de la muestra de agua residual

La muestra de agua residual utilizada en los reactores en lote fue sometida a una caracterización preliminar para conocer los parámetros fisicos, químicos y biológicos antes de la inoculación de microorganismos. Los parámetros medidos fueron: potencial de hidrógeno (pH), temperatura, turbiedad, conductividad, Sólidos Disueltos Totales (SDT), Sólidos Sedimentables (SS), Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La tabla 8 muestra la caracterización inicial de la muestra de agua residual.

Tabla 8. Caracterización preliminar de la muestra de agua residual usada para los reactores.

Parámetro	Valor medido
pH	8.1
Temperatura	25.2 °C
Turbiedad	54.9 UNT
SST	90 mg/L
SS	1.8 ml/L
Conductividad	0.86 mS
SDT	420 mg/L
DQO	141 mg/L

pH: Potencial de hidrógeno
SST: Sólidos Suspendidos Totales
SS: Sólidos Sedimentables
SDT: Sólidos Disueltos Totales
DQO: Demanda Química de Oxígeno

Caracterización final de los reactores

Después de un periodo de 10 días en que los reactores contaron con suministro de aire y luz artificial, se realizó una caracterización de su contenido. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Caracterización final de los reactores.

Reactor	pH	Temperatura (°C)	Turbiedad (UNT)	SST (mg/L)
1	9.18	23.4	35.1	82
2	10.9	23.6	543	604
3	9.02	23.3	52.5	86
4	9.58	22.9	151	308
5	9.62	23.2	162	339
6	9.57	23.1	142	305

Reactor	SS (ml/L)	Conductividad (mS)	SDT (mg/L)	DQO (mg/L)
1	--	0.93	460	123
2	--	0.77	380	692
3	--	1.19	590	402
4	1.3	1.03	510	389
5	1.3	1.04	520	426
6	1.3	1.04	520	358

--: No se obtuvieron resultados debido a la cantidad insuficiente de volumen en los correspondientes reactores para realizar la medición.

La figura 5 muestra los reactores al término del periodo de 10 días de seguimiento.



Figura 5. Estado final de los reactores después de transcurridos los 10 días desde su inoculación.

Posterior al periodo de seguimiento del crecimiento poblacional del consorcio, los resultados muestran algunos detalles en cuanto al desarrollo de la biomasa y el consumo de los constituyentes. De acuerdo a Barreiro (2019) usando un consorcio microalga-bacteria, establece que el comportamiento de la relación existente biomasa-sustrato, puede ser multifactorial y que puede responder a factores específicos que influyen directamente en la cinética como: el tiempo de retención, la intensidad luminica, el oxígeno disuelto, la proporcion microalga-bacteria, la calidad del agua, entre otros. Sin embargo, para la presente investigación se puede deducir lo siguiente.

El reactor 1 no mostró variación significativa respecto a la caracterización inicial puesto que al ser el control abiótico, prácticamente no se alteraron las condiciones iniciales de los parámetros evaluados. No obstante, esto no sucedió con el resto de los controles y reactores usados. Se puede observar que la presencia del consorcio (microalga-bacteria), si influyó en las variaciones de los constituyentes evaluados, evidenciando condiciones de interacciones tanto antagónicas como benevolentes.

Lo anterior puede atestiguarse comparando los controles con los reactores que contenían los consorcios microalga-bacteria. El reactor 2, que representa únicamente a las microalgas sin cepas bacterianas, disminuyó sus concentraciones de SDT y conductividad, que estan relacionados con ciertas sales y minerales que son usadas por estas poblaciones como fuente de nutrientes y que, al no tener competencia por recursos, su desarrollo fue explosivo (de 670% superior al inicial considerando los SST), pero al involucrar los consorcios bacterianos (reactores 4, 5 y 6), la competencia por los recursos limitó enormemente la población microalgal reduciendo su desarrollo en casi la mitad respecto al reactor 2 (352%). Lo anterior explica el motivo por el cual el reactor 2 tuvo una carga orgánica final de 99 mg DQO/L · día, a diferencia del reactor 3 y de los reactores que contenían el consorcio (57.4 y 56 mg DQO/L · día respectivamente).

Al comparar los SDT y conductividad, se observa que el reactor 3, que representa los consocios bacterianos sin influencia de la microalga, no asimilan los sólidos solubles y minerales tan eficientemente como las microalgas (reactor 2) ya que éstas mostraron una eficiencia de remoción de componentes solubles de casi el 10%. No se descarta la posibilidad de que las interacciones entre los 11 grupos de bacterias hayan generado una situación de *stress* bacteriano en las poblaciones por la competencia de recursos, influyendo en la incapacidad de desarrollarse adecuadamente y sintetizar adecuadamente la fuente de carbono y nutrientes. Tchobanoglous *et al*., (2014), establecen que en reactores aerobios cuya base en la cadena trófica sean bacterias, regularmente no resulta viable la eliminación de componentes solubles nitrogenados, por lo que debe optarse por estrategias diferentes para remover amonio, amoniaco, nitritos y nitratos entre otros.

Se espera que en proyectos futuros se tenga la posibilidad de usar consorcios poblacionales microalga-bacteria individuales para tener más elementos en la interpretación de la asimilación de constituyentes y su efecto en la biomasa.

Conclusiones

Se lograron aislar y propagar exitosamente once cepas bacterianas del influente de un agua residual cruda y posteriormente inocularlas en reactores individuales obteniendo de esta manera un consorcio microalga-bacterias. Sin embargo, las interacciones entre la microalga *Scenedesmus dimorphus* y las once cepas bacterianas originaron condiciones que no favorecieron el desarrollo óptimo de éstas últimas, limitando el proceso de síntesis de los constituyentes del agua residual. Se recomienda usar diferentes proporciones de los consocios microalga-cepas bacterianas y las cepas bacterianas mediante diseños de experimentos para conocer las proporciones ideales y así evitar se generen asociaciones poblacionales antagónicas que inciden en *stress* poblacional y muerte celular, mismos que ralentizan los procesos de remoción esperados en la síntesis de constituyentes del agua residual.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado, al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y a la Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco por el apoyo proporcionado.

Referencias

Barreiro, S. (2019). Caracterización de los consorcios microalgas-bacterias en el tratamiento de agua residual urbana. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

FCCyT AC. Foro Consultivo, Científico y Tecnológico, AC. (2019). Tratamiento de aguas residuales. INCyTU, (28), 1-2.

García Delgadillo, I. (2019) Evaluación del efecto inhibitorio de NPs metálicas sobre el crecimiento bacteriano [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana].

Guillén, H. (s.f.). *Apuntes para la materia de procesos biológicos. Tratamientos biológicos aplicados a las aguas residuales.* Universidad Autónoma de Chiapas, México.

Jiang, Y., Zhang, W., Wang, J., Chen, Y., Shen, S., y Liu, T. (2013). Utilization of simulated flue gas for cultivation of Scenedesmus dimorphus. *Bioresource Technology*, (*128)*, 359–364.

López, T., Dominguez, L. y García, J. (2007). *Arreglo estructural de un consorcio microbiano de interés alimentario en la producción del vinagre.* Trabajo presentado en el octavo Congreso Nacional de Microscopía, octubre, México.

Ochoa, D. y Montoya, A. (2010). Consorcios microbianos: una metáfora biológica aplicada a la asociatividad empresarial en cadenas productivas agropecuarias. *Revista Facultad de Ciencias Económicas*, *18* (2), 55–74.

Posso, S. (2019). *Explorando la biodiversidad de consorcios microbianos amazónicos con capacidad biorremediadora de aguas residuales mediante secuenciación de última generación.* Tesis licenciatura, Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador.

Tchobanoglous, G. Burton, F. y Stensel, H.D. (2014). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse.* 5th ed. McGraww-Hill Companies Inc. 1819 p.

Estimación de la calidad del agua en el río Papagayo mediante Cadenas de Markov

Rivera Gómez Gema Paola, Meléndez Estrada Jorge*, Ulloa Ramírez Mario

Instituto Politecnico Nacional, ESIA-Zacatenco, Seccion de Estudios de Posgrado e Investigacion. Av. Juan de Dios Batiz s/n, Adolfo Lopez Mateos, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico, C.P. 07738. Mexico.

*Autor para correspondencia: jmelendeze@ipn.mx ORCID *:0000-0002-8401-6805

Recibido:
14/junio/2022

Aceptado:
13/diciembre/2022

Palabras clave:
Indice de Calidad del agua,
Cadenas de Markov,
rí oPapagayo

Keywords:
Water Quality Index,
Markov Chains,
Papagayo river

RESUMEN

El deterioro de las fuentes de abastecimiento de agua incide directamente en el nivel de riesgo sanitario presente y en el tipo de tratamiento requerido para su reducción; la evaluación de la calidad del agua permite tomar acciones de control y mitigación de esta, garantizando el suministro de forma segura. Una herramienta útil para llevar a cabo tal propósito son los índices de calidad del agua (ICA). Se aplicó un ICA, propuesto por Montoya y Contreras (1997), al río Papagayo, para las épocas de lluvia y sequías, como resultado se observa que el río tiene en promedio una calidad del agua del 62.55%, lo cual la hace no apta para consumo humano. Se aplicó el proceso de Cadenas de Markov para calcular la probabilidad de pasar de una calidad del agua a otra. El resultado arrojó que el río Papagayo permanece poco contaminado con una probabilidad de 0.457.

ABSTRACT

The deterioration of water supply sources directly affects the level of health risk present and the type of treatment required for its reduction; The evaluation of the quality of the water allows taking actions to control and mitigate it, safely guaranteeing the supply. A valuable tool to carry out this purpose is the water quality index (WQI). An ICA, proposed by Montoya and Contreras (1997), was applied to the Papagayo river for the rainy and dry seasons. As a result, it is observed that the river has an average water quality of 62.55%, which make it no suitable for human consumption. The Markov Chains process was applied to calculate the probability of passing from one water quality to another. The result showed that the Papagayo River remains little contaminated with a probability of 0.457.

Introducción

La supervivencia de la civilización se debe en gran medida a la facultad que se ha tenido para aprovechar los recursos naturales; sin embargo, la falta de planeación y desconocimiento de las posibles consecuencias de un mal aprovechamiento traen consigo la contaminación del ecosistema. El agua, ha sido afectada en gran medida por sustancias cada vez más contaminantes empleadas en las actividades domésticas, agrícolas, industriales, comerciales, etc., y debido a su composición química, son difíciles de tratar. La preservación de los cuerpos de agua superficial es importante ya que estos son el eje de desarrollo de los seres humanos; no obstante, de forma paradójica, muchas de estas actividades causan alteración y deterioro de estos. En términos generales, las aguas superficiales están sometidas a contaminación natural y de origen antrópico.

El mayor impacto sobre la salud pública se da a través de los sistemas de abastecimiento de agua; la alteración de las características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas de la fuente de abastecimiento incide directamente sobre el nivel de riesgo sanitario presente en el agua. El riesgo sanitario se define como el transporte de agentes contaminantes que puedan causar enfermedades de origen hídrico al ser humano y los animales.

En la mayoría de los países en desarrollo, el riesgo microbiológico es bastante marcado, principalmente asociado a un inadecuado saneamiento. Según datos de la ONU, afirman que aproximadamente el 80 % de todas las enfermedades y más de una tercera parte de las defunciones en estos países tienen por causa la ingesta de agua contaminada y hasta una décima parte del tiempo productivo de las personas se dedica al tratamiento de enfermedades asociadas a la calidad del agua.

En México, el deterioro del recurso hídrico también está asociado principalmente con el vertimiento de aguas residuales domésticas, industriales y de producción agrícola y ganadera y actividades como transporte terrestre, fluvial y marítimo de sustancias peligrosas, o residuos sólidos dispuestos en rellenos sanitarios.

De acuerdo con datos de INEGI, el balance hídrico de México señala que recibe un volumen anual promedio de 1 449 kilómetros cúbicos de agua de precipitación, de los cuales 70 % regresa a la atmósfera por evapotranspiración. Además del agua que proviene de la precipitación, el país recibe aproximadamente 48 kilómetros cúbicos por importaciones de los ríos de las fronteras norte y sur y exporta 0.43 kilómetros cúbicos anualmente del río Bravo a los Estados Unidos, de acuerdo con el Tratado sobre Distribución de Aguas

Internacionales del año 1944. Así, la disponibilidad natural media en el país es de 451.6 kilómetros cúbicos de agua en promedio al año. De ese volumen, alrededor del 80 % corresponde al escurrimiento superficial nacional (359.04 km^3 en 2017) y el restante 20 % (92.5 km^3) contribuye a la recarga de los acuíferos. El valor de la disponibilidad natural media nacional resulta superior al de la mayoría de los países europeos, pero es bajo en comparación con países como Brasil (8 647 km^3), Estados Unidos (3 069 km^3) o Canadá (2 902 km^3).

Con lo anterior, una herramienta útil para la toma de decisiones en la planificación ambiental de los cuerpos de aguas superficiales son los Índices de Calidad de Agua (ICA) (Espinal Carreón et al., 2013), que han sido utilizados por investigadores para evaluar la calidad de aguas superficiales alrededor del mundo. Fernández-Rodríguez & Guardado-Lacaba (2021) hicieron un estudio de la calidad del agua al río Cabaña en Moa, Cuba, aplicaron un ICA desarrollado por Montoya y Contreras (1997). El resultado arrojó que la calidad disminuye en el mismo sentido de la trayectoria del río. Hameed et al. (2015) evaluaron la calidad del agua del río Mahrut para uso de riego, el río está ubicado en la ciudad de Diyala en Irak, usando el Índice Canadiense de la Calidad del Agua (CCME WQI, por sus siglas en inglés), seleccionaron seis sitios de estudio y dos temporadas, verano e invierno. El resultado mostró que la calidad del agua del río es marginal. Balmaseda y García (2014) utilizaron el CCME WQI para valorar la calidad del agua del río Naranjo en la provincia Las Tunas en Cuba, esta investigación determinó que la calidad es pobre para el riego de cultivos agrícolas. Rubio Arias et al. (2014) realizaron un estudio de los parámetros fisicoquímicos y biológicos de la presa la Boquilla en Chihuahua, tomaron muestras mensuales durante un año a diferentes profundidades, calcularon un ICA y concluyeron que el agua de la presa se puede considerar conveniente para uso agrícola, pecuario y piscícola. Espinal Carreón et al. (2013) hicieron una evaluación de la calidad del agua de la laguna de Yuriria en Guanajuato, analizaron 21 parámetros físicos y químicos, utilizaron diferentes herramientas estadísticas para calcular un ICA. Los resultados concluyeron que la laguna tiene un alto grado de eutrofización y se encuentra variación en la calidad del agua por efecto de las diferentes épocas del año.

Dado que en nuestro país no se han implementado mecanismos efectivos para mitigar el deterioro de la calidad del agua, resulta importante proponer un criterio que nos permita predecir la probabilidad de que la calidad del agua pase de un estado a otro y, con base en

ello, poder tomar decisiones que nos permitan reducir el impacto de las actividades humanas sobre el recurso hídrico del país. Las cadenas de Markov son una herramienta que analiza un proceso estocástico y permite calcular la probabilidad con la que evolucionará cierto fenómeno. En este trabajo se utilizaron para calcular la probabilidad en que pasará de una calidad del agua a otra el río Papagayo. Algunos investigadores han utilizado este proceso estocástico para diversos usos. Guanay & Hernández (2011) hicieron un diagnóstico del estado en que se encontrarán en el futuro las tuberías de la red de alcantarillado de las localidades que abarcan la cuenca El Salitre, en Bogotá. Garrido (2008) aplicó cadenas de Markov para predecir fallas y actividades de mantenimiento a equipos eléctricos.

El objetivo de este trabajo fue calcular un ICA para el río Papagayo ubicado en el estado de Guerrero, el cual abastece de agua potable al municipio de Acapulco de Juárez. Además, se aplicó el procedimiento de cadenas de Markov para calcular la probabilidad que pasa de un estado de calidad de agua a otro el río Papagayo.

Área de estudio

El estudio se llevó a cabo en el río Papagayo, ubicado en el estado de Guerrero, en la cuenca del río Papagayo que forma parte de la Región Hidrológico Administrativa (RHA) V Pacífico Sur. El río tiene una longitud de 140 km y un escurrimiento natural medio superficial de 4 333 hm^3/año. Las coordenadas del nacimiento del río Papagayo son longitud $99^0 48´21´´$ OE, latitud $17^0 10´14´´$N y las coordenadas de la desembocadura son longitud $99^0 31´4´´$ OE, latitud $16^0 56´37´´$N (SEMARNAT, 2017). El clima predominante es cálido subhúmedo. Las lluvias se presentan en verano, entre los meses de junio y septiembre y la precipitación media anual es de 1 200 mm y evaporación del 80-90 %. La temperatura media anual de 25 ^oC con una mínima promedio de 18 ^0C y una máxima de 32 ^0C (INEGI, 2018).

El río Papagayo es uno de los principales recursos hídricos del estado, además de proveer de agua potable al municipio de Acapulco, se llevan a cabo actividades recreativas, actividades domésticas como lavar la ropa, bañarse y la pesca (Flores, 2014).

Estimación del Índice de Calidad del Agua (ICA) del río Papagayo

La contaminación de los recursos hídricos genera la necesidad de cuantificar, evaluar y monitorear la calidad del agua. Para la toma de decisiones, los expertos del tema desarrollaron un sistema con el cual se puede evaluar la calidad del agua espacial y temporalmente. La evaluación de la calidad del agua permite tomar acciones de control y así garantizar el suministro de agua segura.

El Índice de Calidad del Agua (ICA) expresa mediante un valor numérico el estado de la calidad en que se encuentra un cuerpo de agua, engloba varios parámetros fisicoquímicos y biológicos. Es una expresión sencilla, que reduce la gran cantidad de información que se obtiene al estudiar la calidad del agua de un recurso hídrico (Fernández y Guardado, 2021). El ICA ayuda a identificar las áreas con mayor contaminación de un río, permite comparar la calidad de diferentes tramos del mismo río o con otros ríos del mundo, así como definir la aptitud del cuerpo de agua, ya que el agua puede tener diferentes usos específicos (Universidad de Pamplona, 2022). A nivel mundial se han desarrollado varios modelos para obtener un ICA, en este trabajo se utilizó la metodología propuesta por Montoya y Contreras (1997).

Metodología

A partir de los registros de la calidad del agua de los ríos que hace CONAGUA durante todo el año, se seleccionaron 16 sitios de monitoreo ubicados en el río Papagayo y se obtuvo la información requerida de la base de datos de CONAGUA (Tabla 1 y figura 1).

Tabla 1. Clave y nombre de los sitios de monitoreo

Nº	Clave del sitio	Nombre del sitio
1	1222	RH20-1 COSTA CHICA-RIO VERDE
2	1223	RIO PAPAGAYO 10
3	1226	RIO PAPAGAYO 12
4	1227	DESEMBOCADURA RIO PAPAGAYO 11
5	1228	RIO PAPAGAYO 9
6	1229	RIO PAPAGAYO 8
7	1230	RIO PAPAGAYO 7
8	1231	RIO PAPAGAYO 6
9	1234	RIO PAPAGAYO 5
10	1236	RIO OMITLAN 2
11	1238	PUENTE PAPAGAYO
12	1239	PUENTE LAS HORQUETAS
13	1240	RIO PAPAGAYO 3
14	1241	RIO PAPAGAYO 2
15	1242	RIO PAPAGAYO 1
16	1243	RIO PAPAGAYO 4



Figura 1. Ubicación de sitios de monitoreo.

ICA propuesto por Montoya (1997)

Para el cálculo del índice de calidad del agua se empleó la ecuación 1:

$$ICA = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i W_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i} \quad \text{.....} \quad 1$$

Donde: ICA= Índice de Calidad del Agua
I_i = índice de calidad para el parámetro i
W_i= coeficiente de ponderación del parámetro i
n= número total de parámetros

Debido a que algunos parámetros son más representativos de la calidad del agua, se les asignó un peso ponderado a los valores de W_i, que son proporcionados por CONAGUA, la Tabla 2 muestra los valores para cada parámetro:

Tabla 2. Peso ponderado del parámetro Wi.

Parámetro	Peso (Wi)
Demanda Bioquímica de Oxígeno	5
Oxígeno disuelto	5
Coliformes fecales	4
Coliformes totales	3
Sustancias activas al azul de metileno	3
Conductividad eléctrica	2
Fosfatos totales (PO_4^{-3})	2
Grasas y aceites	2
Nitrógeno amoniacal (NH_3)	2
Nitrógeno en nitratos (NO_3^{-1})	2
Alcalinidad	1
Color	1
Dureza total	1
Potencial de Hidrógeno (pH)	1
Sólidos Suspendidos	1
Cloruros (Cl^{-1})	0.5
Sólidos disueltos	0.5
Turbiedad	0.5

Fuente: (CONAGUA, 1999).

Para los valores de I_i se utilizaron las ecuaciones de la Tabla 3.

Tabla 3. Ecuaciones para calcular el parámetro i.

Parámetro	Ecuación para I_i
Coliformes Fecales	$97.5[5(CF)]^{-0.27}$
Coliformes totales	$97.5(CT)^{-0.27}$
Demanda Bioquímica de Oxígeno	$120(DBO)^{-0.673}$
Fosfatos (PO_4)	$34.215(PO_4)^{-0.46}$
pH	$10^{0.2335pH+0.44}$ pH es menor que 6.7 100 pH está entre 6.7 y 7.3 $10^{4.22-0.293pH}$ pH es mayor que 7.3
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	$266.5(SST)^{-0.37}$
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	$109.1 - 0.0175\ (SDT)$
Nitrógeno de Nitratos (NO_3^{-1})	$62.2(N - NO_3)^{-0.343}$
Nitrógeno Amoniacal (NH_3)	$45.8(N - NH_3)^{-0.343}$
Color	$123\ (C)^{-0.295}$
Turbiedad	$108(T)^{-0.178}$
Conductividad eléctrica	$540(CE)^{-0.379}$
Alcalinidad total	$105(A)^{-0.186}$
Dureza total	$10^{1.974-0.00174(DT)}$
Cloruros	$121(Cl)^{-0.223}$
Oxígeno disuelto	$\frac{OD}{14.492 - 0.384T + 0.054T^2} x\ 100$
Grasas y aceites	$87.25(GA)^{-0.298}$
Sustancias activas al azul de metileno (D)	$100 - 16.8(D) + 0.161(D)^2$

Fuente: (Montoya et al., 1997).

Si el resultado del ICA es cercano al 100 % significa que la calidad del agua presenta excelentes condiciones, mientras que un ICA cercano a 0 % significa que el agua está fuertemente contaminada (Montoya et al., 1997) (Tabla 4).

Tabla 4. Intervalos de clasificación de la calidad del agua.

ICA	Criterio General
85 – 100 %	No contaminado
70 – 84 %	Aceptable
50 – 69 %	Poco contaminado
30 – 49 %	Contaminado
0 – 29 %	Altamente contaminado

Fuente: (Peñafiel, 2014)

Cálculo de la probabilidad de pasar de un estado de la calidad a otro aplicando Cadenas de Markov

Normalmente en los procesos estocásticos se hace el supuesto de independencia estocástica, sin embargo, existe una pequeña dependencia entre los fenómenos siguientes y las observaciones hechas anteriormente (Benjamin y Cornell, 2014). Las cadenas de Markov son un proceso estocástico que permiten predecir o describir un fenómeno tomando en cuenta un suceso inmediato anterior utilizando la probabilidad. La probabilidad que describe cómo evolucionará el proceso o fenómeno en el futuro depende solo del estado actual en que está el proceso y será independiente de los eventos pasados (Hillier & Lieberman, 2010). Esto se explica en la ecuación 2:

$$P[X(n+1) = x_{n+1} | X(n) = x_n] \quad \text{..... 2}$$

Es usual denominar Sistema al fenómeno que se está estudiando y estados del sistema a los eventos que se producen en cualquier instante de tiempo *t*. Es posible estimar vectores futuros de probabilidad de los estados del sistema mediante las probabilidades de transición del fenómeno. Estas probabilidades indicarán la probabilidad de que el sistema que está en un estado *i* en el tiempo *t* pase a un estado *j* en el tiempo *t*+1, esto es la propiedad markoviana y se representa como P (X_{t+1} =j | X_t = i). Esta propiedad es condicional y también se llama probabilidad de transición de un paso o estacionaria.

Primero se definen los estados (a,b) y con las observaciones que se tienen se define la matriz de transición (ecuación 3):

$$\begin{array}{c} \\ a \\ b \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} a & b \end{array} \\ \begin{bmatrix} p_{aa} & p_{ab} \\ p_{ba} & p_{bb} \end{bmatrix} \end{array} \quad \text{..... 3}$$

Con esta matriz se puede observar que la probabilidad de pasar del estado *a* (fila) al estado *a* (columna) es de p_{aa}, y la probabilidad de pasar del estado *b* (fila) a *b* (columna) es p_{bb}. Es importante mencionar que los estados de las filas son el estado actual (n) y los estados de las columnas son el estado futuro (n+1). Una vez calculada la matriz de transición, para poder calcular el vector de estado estable, el cual definirá la probabilidad de estar en un estado después de n pasos, se debe multiplicar las probabilidades calculadas en la matriz de transición por el vector de probabilidades de estado estable ($\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_n$).

Existen varias aplicaciones de las cadenas de Markov, como en el estudio de la genética de las poblaciones, la estimación de la demanda de ventas a través del tiempo, finanzas, entre otras, y en este trabajo se hace la aplicación para la predicción de cuál será la probabilidad de que las aguas del río Papagayo pasen de una calidad del agua a otra.

Resultados y discusión

Cálculo del Índice de Calidad del Agua por el método de Montoya (1997)

Para el cálculo del ICA se utilizaron nueve parámetros: Coliformes Fecales, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Turbiedad, Dureza total, Fosfatos (PO_4), pH, Sólidos Suspendidos, Nitrógeno Amoniacal NH_3 y Nitrógeno de Nitratos NO_3.

Se aplicó la ecuación 1 para la época de sequías y lluvias y para cada estación de monitoreo, esto para poder observar cómo se comporta la calidad del agua en las diferentes épocas del año en los 16 sitios evaluados. Los datos evaluados fueron del año 2020. Los resultados se observan en la tabla 5:

Tabla 5. Resultados del ICA por sitio de monitoreo.

Clave del sitio	Sequías	Lluvias
1222	76.51	61.82
1223	62.29	62.19
1226	70.90	64.69
1227	69.73	52.59
1228	84.31	64.00
1229	64.81	53.43
1230	65.65	53.04
1231	65.31	52.83
1234	64.71	59.30
1236	52.87	61.30
1238	55.74	59.50
1239	75.16	62.30
1240	57.13	58.64
1241	67.02	55.98
1242	67.11	60.10
1243	64.38	56.41
Promedio	66.48	58.63

Estos datos indican que la calidad del agua del río Papagayo presenta mejores condiciones en época de sequías, y que el sitio de monitoreo con mejores resultados se encuentra en la parte baja del río Papagayo, siendo este el 1228 con un ICA del 84.31 % que está dentro del intervalo aceptable. Por el contrario, el sitio

con más bajo ICA lo presenta el 1227 con 52.59 % en época de lluvias, está dentro del intervalo poco contaminado según el criterio general. Durante la época de sequías la dureza total se incrementó debido al bajo nivel de agua. Durante la época de lluvias la turbiedad y los sólidos suspendidos aumentaron debido al incremento en el caudal y a las corrientes de agua que arrastran materia suspendida. En cuanto a las coliformes fecales, en ningún sitio de monitoreo se cumple con la NOM-001-SEMARNAT-1996 y en época de lluvias aumentó este parámetro, aún más debido al arrastre de material fecal de las comunidades que viven aledañas al río. Los sólidos suspendidos y sedimentables se incrementaron en época de lluvias debido a que el agua arrastró la basura que se fue acumulando en época de sequías, así como el arrastre de la pérdida de suelos que se da en esa época. El pH tuvo valores entre 7 y 9, lo cual está dentro de la normatividad.

Cálculo de la probabilidad de pasar de un estado de la calidad del agua a otro, aplicando cadenas de Markov

Una vez que se determinó el ICA del río Papagayo para el año 2020, se escogió la estación con mejor resultado para hacer un análisis de Cadenas de Markov y poder calcular con qué probabilidad se pasará de un estado de la calidad a otro. El sitio de monitoreo con mejor resultado fue el 1228. Con los resultados de la calidad del agua proporcionada por CONAGUA se aplicó el método de cadenas de Markov, con las observaciones desde el 2012 hasta el 2020.

Primero se definieron tres estados de calidad del agua:

- Aceptable
- Poco Contaminado
- Contaminado

Con los datos de la calidad del agua se calculó la matriz de transición para representar las probabilidades de transición (tabla 6):

Tabla 6. Matriz de transicion.

	A.	P.C.	C.
A.	0.4	0.4	0.2
P.C.	0.25	0.44	0.31
C.	0.15	0.39	0.46

Esto significa que hay una probabilidad del 0.4 que la calidad permanezca Aceptable, una probabilidad de 0.4 que pase a Poco Contaminada y un 0.2 que pase a Contaminada. La probabilidad de que la calidad pase de Poco Contaminado a Aceptable es de 0.25, 0.44 que permanezca ahí y de 0.31 que pase a Contaminado. La probabilidad de que la calidad pase de Contaminado a Aceptable es de 0.15, 0.39 de que pase a Poco Contaminado y de 0.46 que permanezca Contaminado.

Al multiplicar la matriz con el vector de estado estable e igualarlo a cero se obtuvo el sistema de ecuaciones descrito en la figura 2:

$$\begin{aligned} -0.6\pi_1 \quad &+0.25\pi_2 \quad &+0.15\pi_3 \quad &= 0 \\ 0.4\pi_1 \quad &-0.56\pi_2 \quad &+0.39\pi_3 \quad &= 0 \\ 0.2\pi_1 \quad &+0.31\pi_2 \quad &-0.54\pi_3 \quad &= 0 \\ \pi_1 \quad &+\pi_2 \quad &+\pi_3 \quad &= 1 \end{aligned}$$

Figura 2. Sistema de ecuaciones obtenido de la matriz con el vector de estado estable.

El resultado del vector de probabilidades estable es:

$$\pi_1 = 0.26$$
$$\pi_2 = 0.41$$
$$\pi_3 = 0.33$$

Lo que significa que la calidad permanece con una probabilidad del 26 % en estado Aceptable, 41 % en estado Poco Contaminado y 33 % en estado Contaminando. Como ya se mencionó, la calidad del agua puede variar por la temporada del año, por la actividad antropogénica o por causas naturales. Es importante mencionar que la aplicación de Cadenas de Markov se obtuvieron con datos desde el 2012 pero es recomendable tener las observaciones de décadas anteriores para poder establecer las probabilidades con más exactitud.

La calidad el agua del río Papagayo tiene un promedio de 62.55 %, el cual está dentro del intervalo Poco contaminado, sin embargo, esta calidad cambia según sea la temporada del año, en sequías hay una mejor calidad que en época de lluvias, esto se puede presentar debido a que en época de lluvias hay un mayor arrastre de sedimentos, los cuales alteran la turbiedad, que es un parámetro muy importante debido a que está ligado directamente con la trasmisión de la luz solar en el agua, y puede llegar a afectar el procesos de fotosíntesis si es que no hay la suficiente transparencia para que la luz penetre. Si el proceso de fotosíntesis no se lleva a cabo de forma correcta, esto puede afectar los niveles de oxígeno disuelto en el agua y esto daría como resultado que las aguas del río Papagayo no puedan dar soporte a la vida animal y vegetal. En cuanto a los nutrientes, el nitrógeno y fósforo se encuentran dentro del intervalo permitido por la NOM-001-SEMARNAT, 1996.

Los niveles de coliformes fecales se encontraron alterados en todos los sitios de monitoreo, por lo que se recomienda mayor control en las descargas de agua doméstica de las localidades aledañas al río y de las descargas de agua de procedencia agrícola.

Conclusiones

La calidad el agua del río Papagayo se encuentra dentro del intervalo de Poco Contaminado al tener un 62.55 %, sin embargo, esta calidad puede variar según sea la temporada del año, siendo el periodo de estiaje una época con mejor calidad del agua.

La calidad del agua del río Papagayo no es apta para consumo humano si no hay un tratamiento de purificación previo, por lo que se recomienda considerar la construcción de una planta de tratamiento. No obstante, el agua es apta para usos secundarios como la agricultura, pesca y recreación.

El uso de un ICA permite comunicar el estado en que se encuentra la calidad del agua de un cuerpo de agua, así como su relación y tendencia espacial y temporal. El ICA propuesto por Montoya (1997) es de fácil interpretación y cálculo. Con los resultados las autoridades responsables pueden tomar acción para atender los problemas de contaminación y cumplir con la NOM-001-SEMARNAT-1996, en donde se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

En cuanto a la aplicación de las Cadenas de Markov, para identificar con qué probabilidad se pasará de una calidad de agua a otra, se puede decir que la calidad del agua permanece en estado Poco Contaminado con una probabilidad del 41 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado y al Instituto Politécnico Nacional (IPN).

Referencias

Balmaseda, C., & García, Y. (2014). Índice Canadiense de calidad de las aguas para la cuenca del río Naranjo, provincia Las Tunas, Cuba. *Ciencias Técnicas Agropecuarias*, *23*, 11–16.

Benjamin, J. R., & Cornell, C. A. (2014). Probability, statistics, and decision for civil engineers (First). Dover.

CONAGUA. (1999). *Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua. Índice de Calidad del Agua.*

Espinal Carreón, T., Sedeño Díaz, J. E., & López López, E. (2013). Evaluación de la calidad del agua en la Laguna de Yuriria, Guanajuato, México, mediante técnicas multivariadas: un análisis de valoración para dos épocas 2005, 2009-2010. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, *29*(3), 147–163.

Fernández-Rodríguez, M., & Guardado-Lacaba, R. M. (2021). Evaluación del Índice de Calidad del Agua (ICAsup) en el río Cabaña, Moa-Cuba. *Minería y Geología*, *37*, 105–119.

Flores Marin, M. A. (2014). *Gestión integrada de los recursos hídricos, de la cuenca hidrológica del río Papagayo, estado de Guerrero*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Garrido, V. (2008). A*plicación de las cadenas de Markov a transformadores de tensión y pararrayos ubicados en las subestaciones de interconexión eléctrica S.A. E.S.O.* Universidad Tecnológica de Bolívar.

Guanay, Y., & Hernández, N. (2011). C*adenas de Markov aplicadas a la toma de decisiones en gestión patrimonial de alcantarillados*. Pontificia Universidad Javeriana.

Hameed, A., Jawad, M., Obaidy, A., Awad, E. S., Kadhem, A. J., & al Mashhady, A. A. (2015). Evaluating Water Quality of Mahrut River, Diyala, Iraq for Irrigation. *Eng. &Tech.Journal*, *33(4).*

Caracterización del agua del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México durante el estiaje

Espejo Montes Fátima[2], Gómez Núñez Jersaín[3], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Valladares Rodríguez María Rita[1], Beltrán Rocha Julio César[4], Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Division CBI, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Division CBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico
[3]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a, Division CBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico
[4]Facultad de Agronomí a, Universidad Autonoma de Nuevo Leon. Francisco Villa S/n. Col Ex Hacienda el Canada, General Escobedo, Nuevo Leon, C.P.66050. Mexico.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
15/diciembre/2022

Palabras clave:
Rí oPuerta Grande, calidad del agua, parametros *in situ* y *ex situ*

Keywords:
Puerta Grande River, water quality, *in situ* and *ex situ* parameters

RESUMEN

El arroyo Río Puerta Grande se localiza en la microcuenca Tarango de la Cd. de México en un Área de Valor Ambiental, está situado en una barranca que recibe descargas urbanas. El gobierno, empresas y sociedad civil buscan su recuperación, por su importancia, necesitando para ello una previa caracterización, objetivo de este trabajo, para lo cual se realizaron muestreos en el estiaje durante el año 2020, en siete sitios. Se determinaron parámetros *in situ* como temperatura, pH, conductividad, ORP y OD y los. *ex situ* como SST, DQO, DBO, metales, nitratos, fosfatos, dureza, alcalinidad y *Coliformes fecales*. Con estos parámetros se determinó su situación ambiental mediante la NOM Semarnat-001-SEMARNAT-1996 y 2021, criterios USEPA. (1994) y de la República del Ecuador, se concluyó que parámetros como el OD, SST, *C, fecales*, DBO y DQO, son factores que más influyen en la calidad del agua del arroyo y no cumplieron con Normas y Criterios.

ABSTRACT

The Río Puerta Grande stream is located in the Tarango micro-basin of Mexico City in an Area of Environmental Value, is located in a ravine that receives urban discharges. The government, companies and civil society looking for its recovery by its importance, requiring for it a prior characterization, the objective of this work, for which sampling was carried out in dry season during 2021 year in seven sites. *In situ* parameters as temperature, pH, conductivity, ORP and DO and the *ex situ* as TSS, COD, BOD, metals, nitrates, phosphates, hardness, alkalinity and Fecal coliforms were determined. With these parameters, its environmental situation was determined through NOM Semarnat-001-SEMARNAT-1996 and 2021, USEPA criteria. (1994) and the Republic of Ecuador, it was concluded that parameters such as DO, SST, C, fecal, BOD and COD, are factors that most influence the quality of the stream water and did not comply with Standards and Criteria.

Introducción

El agua es el elemento más importante para los seres vivos, constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos, de los ecosistemas naturales, el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta, pero las distintas actividades antropogénicas han afectado el ciclo hidrológico (Pérez, 1979), generando consecuencias negativas en la calidad de vida de las poblaciones, en los ecosistemas naturales y en su biodiversidad. El deterioro de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas se ha incrementado, entre otras causas, por el aumento de la población, mayor producción de aguas residuales domésticas e industriales y las generadas en el sector agropecuario, mismas que al no ser restablecida su calidad, aportan contaminantes orgánicos e inorgánicos, nutrientes, compuestos tóxicos, microorganismos patógenos, residuos de fertilizantes y plaguicidas (CONAGUA SEMARNAT, 2011). La producción y consumo de bienes y servicios no sólo ha traído consigo una mayor demanda del líquido, sino también una mayor generación de aguas residuales, de las cuales una proporción importante se vierte sin tratamiento en los cuerpos de agua superficiales. Como resultado de su contaminación, muchos ecosistemas muestran signos evidentes de degradación, en algunos casos de manera irremediable, además de los problemas que actualmente se están suscitándose por el cambio climático. Ante este escenario el manejo de agua en el mundo y en México representa uno de los más importantes retos ambientales para el futuro (Informe Semarnat, 2020), sobre todo que en los últimos años se han incrementado el deterioro de los cuerpos acuáticos en el país debido a la mala planeación del uso de suelos en cuencas hidrográficas, sobreexplotación de acuíferos. y nulo tratamiento de aguas. residuales. Uno de estos problemas es el caso de la Barranca de Tarango que se ubica al poniente de la ciudad, entre las avenidas Centenario y Las Águilas, en la delegación Álvaro Obregón (figura 1a). Aunque es una zona de bosque templado, también tiene áreas húmedas y áridas. En esta barranca se encuentra el arroyo Río Puerta Grande que está dentro de un Área de Valor Ambiental (Ley Ambiental de Protección a la Tierra en el Distrito Federal, 2017) el riesgo es que actualmente recibe descargas residuales de tipo urbano, además de basura, por lo que se tiene la preocupación de que se esté contaminando, donde grupos como: gobierno, empresas y sociedad civil buscan su limpieza y recuperación, dada la importancia de la barranca en la Ciudad de México. Por este motivo se requiere primeramente una caracterización de su estado actual, para posteriormente establecer estrategias de tratamiento. En la figura 1b se presenta un ejemplo del problema.

El objetivo de este trabajo es la presentación de los resultados de la caracterización, de este cuerpo de agua mediante la toma de muestras, el monitoreo y medidas de parámetros *in situ* como: temperatura, conductividad, potencial redox (ORP), oxígeno disuelto (OD) y *ex situ* como: SST, dureza, alcalinidad, DBO_5, DQO, nitratos, fosfatos, calcio (Ca), magnesio (Mg) y *Coliformes fecales* en 7 sitios de muestreo, obtenidos en el estiaje del año 2020, donde predominaron más las descargas residuales de las poblaciones arriba de la barranca.



Figura 1. a). Ubicación de la barranca de Tarango en la Alcadía Álvaro Obregón, Cd. de México. b). Arroyo Río Puerta Grande, recibiendo descargas residuales.

Metodología

La primera etapa del estudio consistió en delimitar la Microcuenca Tarango a partir del software ARCGIS, (ESRI, ArcGIS 10.5, 2015). Se realizó el muestreo para la caracterización del agua del arroyo Río Puerta Grande. En la figura 2 se presentan los sitios seleccionados.

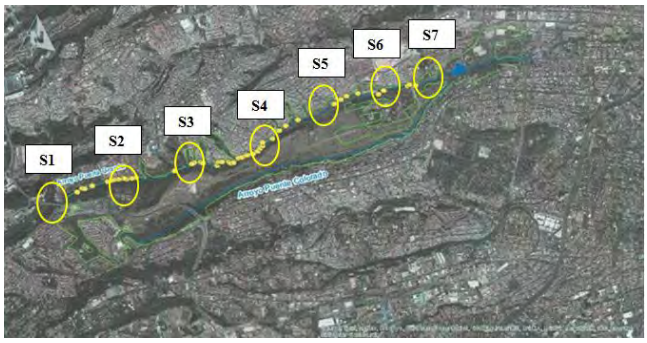


Figura 2. Sitios de muestreo en el arroyo Río Puerta Grande.

Por cada sitio se tomaron cuatro muestras simples a un metro de distancia de un punto central en recipientes previamente limpios para los análisis *ex situ*. Para los parámetros *in situ* se midieron en el mismo lugar que las muestras. Los parámetros medidos en campo fueron:

El pH según el método 150.1 de EPA-600/4-79-020 y la norma NMX-AA-008-SCFI-2016, con un electrodo también acoplado a un equipo de campo Corning. El pHmetro fue recalibrado periódicamente.

Para la conductividad eléctrica se utilizó un electrodo calibrado en mS/cm, según el método 120.1 de EPA-600/4-79-020 y la norma NMX-AA-093-SCFI-2000.

La temperatura se midió con un termómetro previamente calibrado integrado al equipo Corning, se consideró para este parámetro las normas NMX-AA-007-SCFI-2013.

El potencial redox (ORP) se determinó con un equipo Vernier Labcuest acoplado a electrodos, se utilizó el manual del fabricante, pues no existe normatividad.

El oxígeno disuelto (OD) se monitoreó con un equipo (YSI 55 Dissolved Oxygen), mediante una sonda acoplada al equipo, midiéndose a una profundidad de 20 cm en promedio. Para el análisis de este parámetro se consideró la norma NMX-AA-012-SCFI-2001.

Los análisis para los parámetros *ex situ* se efectuaron a nivel de laboratorio, como se indica a continuación:

Alcalinidad: de acuerdo a la norma NMX-AA-036-SCFI-2001. El pH se encontró en la región del HCO_3^-, se utilizó como titulante ácido sulfúrico 0.02N y como indicador anaranjado de metilo.

Dureza: Para su determinación se utilizó la siguiente fórmula, (Sawyer, *et al*., 2001)

$$\textbf{Dureza en}\ \frac{mg}{L}\ \textbf{de}\ CaCO_3 = \left[M^{2+}\left(\frac{mg}{L}\right)\right] * \left[\frac{50}{PE\ de\ M^{2+}}\right]$$

Dónde:
M2+= Es el estado de oxidación del metal
PE= Es el equivalente químico del ion metálico

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Se utilizó el método Hach 8000 (reflujo cerrado) y aplicando la norma APHA 5220C, 2017. Las muestras fueron previamente digeridas a 150°C en un digestor Hanna modelo CR-2200 y se leyeron en un . espectrofotómetro de luz visible DR/2400 Hach con el programa precargado 435.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5). La determinación se efectuó con un equipo VELP SCIENTIFICA, Modelo FOC225E, , para este análisis se consideraron el manual del equipo y la norma NMX-AA-028-SCFI-2001.

Determinación de nitratos. El análisis de nitratos se efectuó en un equipo Complete Water Quality Laboratory DREL/2400 de Hach, empleando el reactivo NitraVer 5; para las lecturas se utilizó el programa 355 Nitrate, HR; siguiendo el manual del espectrofotómetro de luz visible DR/2400 Hach.

Determinación fosfatos. Para la determinación de este parámetro se consideró la norma NMX-AA-029-SCFI-2001 y el manual del espectrofotómetro de luz visible DR/2400 Hach. Utilizando el método 10127 (molibdato vanadato con digestión con persulfato ácido) para fósforo total de alto intervalo de trabajo.

Determinación de los iones metálicos Ca^{2+} y Mg^{2+}. De las muestras, una parte sirvió para el análisis de los diferentes iones metálicos totales, previamente digeridas en un horno de microondas CEM-MARS 5, para su posterior análisis por absorción atómica en un equipo Thermo Elemental, modelo SOLAAR M6 A, por el método de flama. Otra parte fue filtrada para los iones disueltos, a través de un filtro Whatman No. 1 (18.5cm de diámetro para retener el material grueso, luego por otro papel filtro Whatman No. 54 (11.0 cm, con retención de 22 mm de filtración rápida para precipitados gruesos y gelatinosos y finalmente con uno de acetato de celulosa de poro de 0.45 μm. La parte correspondiente a los metales asociados al material en suspensión se obtuvieron por diferencia entre los metales totales promedio por sitio menos los disueltos.

Determinación de Solidos Totales (SST. Para la determinación de los sólidos totales (ST) se utilizó la norma NMX-AA-034/2-SCFI-2008

Determinación de los Coliformes Fecales. Se recolectar en frascos estériles mínimo 500 mL por muestra compuesta en siete sitios. Para su análisis se aplicó la norma NMX-AA-042-SCFI-2015

Resultados y Discusión

Se presenta en la tabla 1 el resultado de la temperatura, del pH y la conductividad promedio del resultado de cuatro puntos por cada sitio.

Tabla 1. Resultados de la temperatura, pH y conductividad en siete sitios del Arroyo Río Puerta Grande.

MEDIDAS EN LA TEMPORADA DE ESTIAJE			
Sitios	Temperatura °C	pH	Conductividad mS/cm
S1	15.6 ± 0.164	8.39 ± 0.065	263.36 ± 2.949
S2	16.4 ±0.177	8.43 ± 0.074	263.65 ± 1.146
S3	13.6 ± 0.404	8.66 ± 0.076	265.82 ± 2.051
S4	13.5 ± 0.116	8.75 ± 0.041	266.47 ± 3.062
S5	13.5 ± 0.135	8.76 ± 0.087	266.54 ± 1.764
S6	18.98 ± 0.383	8.34 ± 0.106	387.63 ± 4.860
S7	21.82 ± 0.389	7.96 ± 0.176	312.91 ± 3.185

Con respecto a la temperatura, se observó que hubo variación entre los puntos de un mismo sitio, donde probablemente se deba a lo heterogéneo del flujo de agua, esta fue descendiendo a lo largo de los sitios S3 a S5, aumentando en los sitios S6 y S7 que están ya fuera de la cañada y reciben la luz solar. El pH cambió poco de un sitio a otro, siendo más elevado en el estiaje es importante señalar que dado que el valor del pH osciló alrededor de 8.76 que fue el valor más alto en esta

temporada de estiaje, de manera que la especie que predomina es el ion bicarbonato (HCO_3-), que le confiere al agua la alcalinidad carbonatada.

En cuanto a la conductividad, que está relacionada con la concentración de iones presentes en el agua, así como la temperatura, en la Tabla 1, se observa que los valores no cambiaron mucho de sitio a sitio, solo ligeramente a medida que el flujo del agua avanzó aguas abajo.

En la Tabla 2 se indican los resultados de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos que son los causantes más importantes de la dureza del agua de este arroyo. El calcio se presentó con un aumento en los sitios S2 y S3 estos se debe a las descargas de agua residual en la barranca, en el sitio S4 hubo una ligera disminución y luego otro aumento debido a otra descarga. De la misma manera que el calcio, se determinó el magnesio como se muestra en la Tabla 2. Los sitios que presentaron los valores más altos fueron los sitios S3, S2, S5, S6 y S7. Lo que fue concordante con el comportamiento de la dureza.

Tabla 2. Resultados de las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+}, de la dureza y alcalinidad en siete sitios del Arroyo Río Puerta Grande.

MEDIDAS EN LA TEMPORADA DE ESTIAJE				
Sitios	Ca disuelto (mg/L)	Mg disuelto (mg/L)	Dureza eq. mg/L de $CaCO_3$	Alcalinidad mg/L de $CaCO_3$
S1	38.20 ± 1.771	23.25 ± 1.317	191.11 ± 7.553	131.03 ± 4.304
S2	42.81 ± 2.155	27.63 ± 1.741	220.67 ± 12.468	149.64 ± 3.267
S3	61.67± 2.921	30.41 ± 1.796	279.29 ± 5.189	150.32 ± 2.722
S4	47.63 ± 1.256	26.22 ± 0.921	226.93 ± 2.668	173.57 ± 3.245
S5	47.63± 1.127	30.48 ± 1.337	244.45 ± 8.282	185.46 ± 2.195
S6	45.41 ± 1.861	32.64 ± 1.001	247.77 ± 3.336	214.25 ± 1.939
S7	46.66 ±1.267	33.32 ± 1.622	253.69 ± 6.122	180.26 ± 2.434

Respecto a la alcalinidad, el sitio S1, presentó el menor valor aumentando en todo lo largo del arroyo, a partir del sitio S3 el aumento fue mayor debido a los aportes de aguas residuales de las descargas.

A continuación se presentan en la Tabla 3 los resultados del análisis de los nitratos, fosfatos y sólidos totales (STT).

Tabla 3. Resultados de las concentraciones de NO_3-, PO_4^3, y sólidos totales.

MEDIDAS EN LA TEMPORADA DE ESTIAJE			
Sitios	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	SST mg/L
S1	3.01 ± 0.103	0.256 ± 0.0103	764.36 ± 31.36
S2	3.03 ± 0.108	0.201 ± 0.0065	852.10 ± 39.92
S3	3.17 ± 0.084	0.259 ± 0.0101	980.00 ± 30.171
S4	3.22 ± 0.061	0.305 ± 0.0124	993.91 ± 27.50
S5	3.33 ± 0.059	0.368 ± 0.0167	995.75 ± 20.61
S6	3.74 ± 0.109	0.381 ± 0.0084	1022.54 ± 15.79
S7	3.95 ± 0.073	0.377 ± 0.0076	1081.97 ± 12.39

Es importante indicar respecto a la variación de los nitratos que debido a la existencia de oxígeno disuelto, esta especie nitrogenada predominó, no encontrándose nitritos, ni nitrógeno amoniacal, ya que el ambiente del agua es más oxidante, al menos en la época del muestreo. Por otro lado respecto a la variación de los fosfatos en general la concentración en todos los sitios es pequeña en este muestreo, concentrándose más a medida que fue avanzando el flujo de agua. Los SST presentan valores muy altos y aumentan por arrastre debido a la pendiente del arroyo, concentrándose más en los últimos sitios.

En la figura 3 se indican los valores promedio de cada sitio del oxígeno disuelto (OD) en los 4 puntos por sitio. Este parámetro es importante, pues indica el grado de oxigenación del cuerpo de agua, debido a la pendiente que presenta el arroyo, aunque los valores no son altos, hay algo de oxigenación. Se sabe que el oxígeno una vez disuelto, se difunde lentamente y su distribución depende del movimiento del agua. Este proceso es natural y continuo, de modo que todo el tiempo hay intercambio de oxigeno entre el agua y el aire. La dirección y velocidad depende del contacto entre ambos. Una concentración de 5 a 6 mg/L de OD en un agua es suficiente para la salud de un cuerpo de agua, pero menor de 3 ppm, es dañino para el ecosistema; a partir de este punto hacia valores menores el ecosistema experimenta hipoxia y valores menores de 2 ppm, es fatal para la mayor parte de las especies y el ecosistema sufre anoxia, los valores determinados indican al menos en los tramos muestreados, que el O_2 está en los límites (Manahan, 2000).

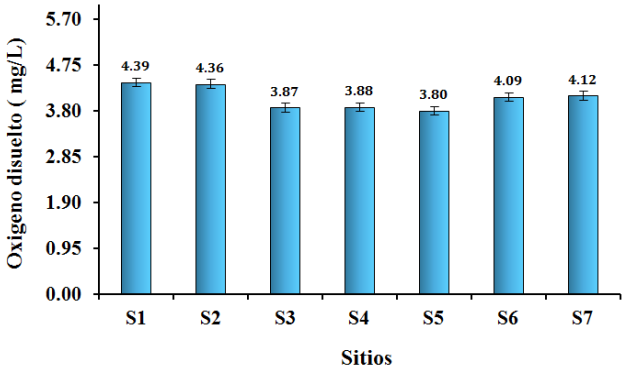


Figura 3. Variación del oxígeno disuelto en los siete sitios a lo largo del arroyo.

Se observó durante el muestreo la cantidad de basura, principalmente la biodegradable que afecta a este cuerpo de agua, debido a la mala educación de la población de tirar en las cañadas los desechos. Si bien como se indicó, la pendiente que se tiene del arroyo ayuda a su fluidez y a la oxigenación, pero con el tiempo de seguir esta situación se perdería el OD, pues la materia orgánica presente los consumiría, en los análisis de la DBO que está íntimamente relacionada con el OD, como se indica más adelante, demuestran esta situación. Se observó durante el muestreo una descarga de agua residual, en el

sitio S2, donde se pudo notar como va disminuyendo el OD en el recorrido, aunque mejora un poco al salir el agua de la cañada en los sitios S6 y S7, donde casi no hay poblaciones. De manera que analizando los resultados, la materia orgánica es la causante principal de la contaminación de este cuerpo de agua, sin embargo por la pendiente con que se desplaza permite algo de oxigenación, si bien no es la adecuada, al menos aún no existe anaerobiosis.

Otro parámetro importante es el potencial redox (ORP) (Figura 4) que va en paralelo con el OD pudiendo ser una medida indirecta del OD en el sistema acuático, ya que este parámetro determina si en el medio están presentes sustancias oxidantes o reductoras, midiendo la capacidad de las especies químicas presente en el agua de ganar o perder electrones y de manera efectiva permite conocer el saneamiento de un agua. Martínez, *et.al*., (2005), señalan en sus estudios, que el potencial rédox es conocido por influir en el desarrollo bacteriano, este parámetro ha sido estudiado para conocer la naturaleza de las magnitudes positivas del potencial (Eh), como consecuencia del oxígeno disuelto en el medio y la inhibición del desarrollo de la mayoría de las bacterias anaerobias, por un lado y por otro los diferentes efectos de la concentración de oxígeno y potencial rédox en el crecimiento y supervivencia de *Escherichia coli.* Por otra parte George, *et.al,* 1998 (a) y George y Peck, 1998 (b) sugieren en sus estudios que la *Escherichia coli*. es afectada por el ORP en forma independiente, tanto de la naturaleza del oxidante empleado, como de la concentración del oxígeno disuelto en el medio. Se ha demostrado que con un valor de ORP entre 650 y 700 mV, bacterias tales como *Escherichia Coli* y *Salmonella* son suprimidas en segundos. En el caso de este estudio sobre el arroyo Río Puerta Grande, los valores del ORP en el primer punto, que es un sitio de bosque sin influencia urbano, el potencial resultó con el valor promedio mayor positivo y mayor concentración de OD.

Analizando en conjunto con el OD, se observa que está disminuyendo debido a los procesos de oxidación por el consumo del OD, en el segundo punto donde se presenta la primera descarga residual empieza a disminuir positivamente y dado que es donde inicia la presencia de población urbana, pudiera ser la degradación de la materia orgánica (MO) que entra, lo que indica la disminución de ORP a medida que el agua del río avanza hasta el sitio S5, esto debido al proceso de oxidación de esta MO, que presentó el menor valor coincidiendo con el comportamiento del OD, que disminuye en el mismo sentido. Los valores de ambos parámetros mejoran algo en los sitios S6 y S7que se encuentran fuera de la barranca y hay además una mejor aireación y casi sin población.

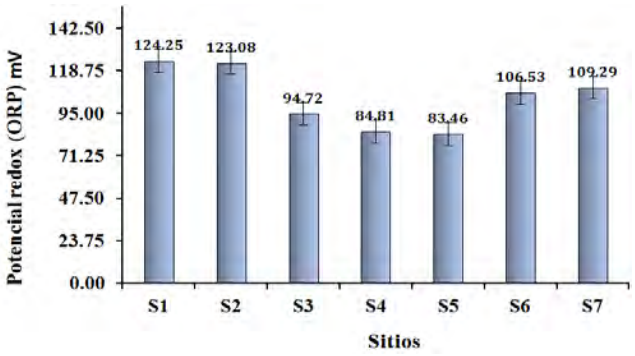


Figura 4. Variación del ORP en los siete sitios a lo largo del arroyo.

En la figura 5 se presentan los resultados de la DBO_5 en los siete sitios, este parámetro está íntimamente relacionados con el OD y el ORP, donde se observa que los valores están elevados al menos en este periodo de muestreo. Hay que indicar que la DBO_5 es importante por su relación con la materia orgánica biodegradable debido a los procesos biológicos, esto indica la cantidad de oxígeno consumido en el proceso. En las aguas residuales domésticas se encuentra entre 110 mg/L (concentración débil), 220 mg/L (concentración media) y 400 mg/L (concentración fuerte) (Metcalf y Eddy, 1991). A pesar de que el OD mejoró un poco en los sitios S6 y S7, la DBO_5 aumentó debido probablemente a la incidencia solar, que aumenta la velocidad microbiana para la degradación de la materia orgánica.

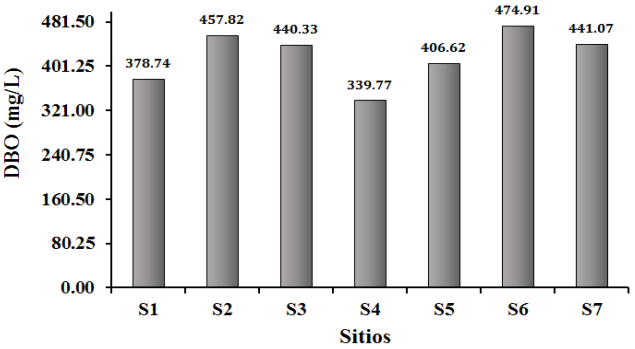


Figura 5. Variación de la DBO_5 promedio en los siete sitios a lo largo del arroyo.

Otro parámetro de importancia es la DQO que también está relacionada con la cantidad de oxígeno consumido por las otras materias oxidables y no biodegradables existentes en el agua, cualquiera que sea su origen, orgánico o mineral. Las aguas domésticas suelen contener entre 250 mg/L (concentración débil), 500 mg/L (concentración media) y 600 mg/L (concentración fuerte), (Metcalf y Eddy, 1991). En la figura 6 se observa

un comporatmiento semejante a la DBO_5, hay un aumento de los sitios S2 al S7, diminuyó en el sitios S4.

En general tanto la DBO_5 como la DQO, resultaron con valores altos, lo que significa que estos dos parámetros serán de interés como indicativos de la presencia de materia orgánica, donde por los valores de la DBO_5 correspondiente al material biodegradable es alta, por lo que se tomará en cuenta el material orgánico como contaminante del agua del arroyo

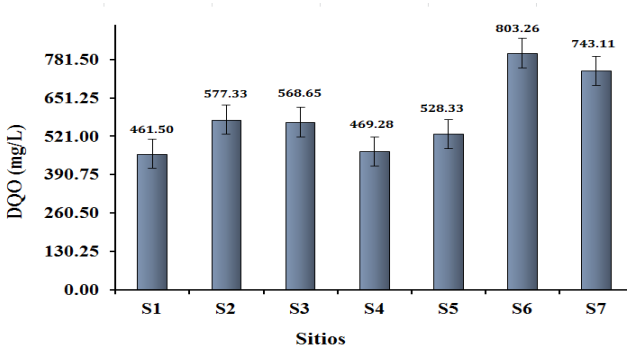


Figura 6. Variación de la DQO promedio en los siete sitios a lo largo del arroyo.

En las aguas residuales un valor de la relación DBO/DQO menor de 0.2, se puede interpretar como un vertido de tipo inorgánico y mayor de 0.6 como orgánico. En la Tablal 4 se muestarn los valores de la relación en cada sitio, los sitios de S1 al S5 sobrepasaron el valor de 0.6, lo que indica que es la materia orgánica uno de los contaminantes en el arroyo, principalmete de las descargas de los sitios S2 al S5. Los sitios S6 y S7 se encontraron muy cercanos al límite.

Tabla 4. Relación DBO/DQO en cada sitios del agua del arroyo.

Sitios	DBO mg/L	DQO mg/L	Relación DBO/DQO
S1	378.735	461.50	0.82
S2	457.8175	577.33	0.79
S3	440.3275	568.65	0.77
S4	339.7715	469.28	0.72
S5	406.6175	528.33	0.77
S6	474.905	803.26	0.59
S7	441.065	743.11	0.59

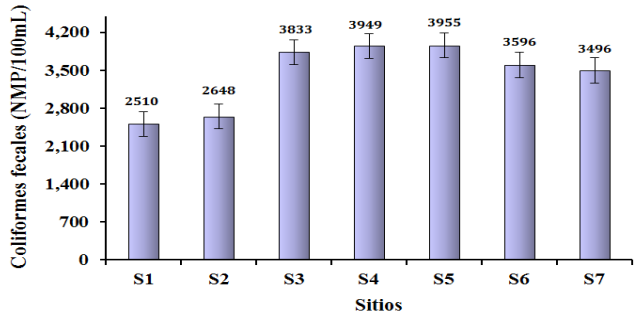


Figura 6. Variación de los Coliformes fecales promedio en los siete sitios a lo largo del arroyo.

Finalmente, entre los parámetros obtenidos *ex situ*, está el análisis de los *Coliformes fecales*, que son importantes contaminantes microbiológicos (Carrillo y Lozano, 2008), en este arroyo se encontró en todos los sitios valores mayores a 2400 NPM/100mL. En la figura 7 se muestra la variación promedio en cada sitio.

Se observa que las concentraciones son elevadas, los sitios de mayor valor el S3, S4 y S5, donde es mayor la zona urbana arriba del barranco. Este parámetro será tambien considerado como otro de los contaminantes.

Las determinaciones que cuentan con criterios y normas se agruparon en las tablas 5a a la 5d, donde se utilizó para la interpretación de la calidad de este cuerpo acuático, la Norma 001 de la SEMARNAT (1996) y la actualización Norma 001 de la SEMARNAT (2021), los criterios de la USEPA, 1994. y la Norma de la República del Ecuador con Registro Oficial No. 204 (1989).

Tabla 5a.. Evaluación de los parámetros fisicoquímicos y químicos mediante normas y criterios de los límites permitidos para la calidad de un agua.

Parámetros y Sitios	Límite máximo permitido	Resultados Estiaje	Observaciones
Temperatura	35 °C (1, 2021)		No rebasó el límite permitido
S1		15.6	
S2		16.4	
S3		13.6	
S4		13.5	
S5		13.5	
S6		18.98	
S7		21.82	
pH	6–9 (1, 2021)		Los valores se encuentran entre el límite inferior y el superior, pero sesgados hacia el superior
S1		8.39	
S2		8.43	
S3		8.66	
S4		8.75	
S5		8.76	
S6		8.34	
S7		7.96	
OD	No menor a 6 mg/L (3)		Según la cita 3 es deficiente el OD disuelto para la salud del arroyo en el estiaje
S1		4.39	
S2		4.36	
S3		3.87	
S4		3.88	
S5		3.80	
S6		4.09	
S7		4.12	
DBO_5	75 mg/L (1, 1996) y 50 (3)		Según la Nom-Semarnat y la cita 3 este parámetro está rebasado, las concentraciones indican que hay contaminación por material carbonáceo biodegradable
S1		378.74	
S2		457.82	
S3		440.33	
S4		339.77	
S5		406.63	
S6		474.92	
S7		441.07	

(1). NOM- SEMARNAT, 1996 y 2021
(2).USEPA. (1994) All standards are from U.S. Environmental Protection Agency
(3) República del Ecuador. Registro Oficial No.204, 5 de junio de 1989. Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo relativo al Recurso Agua.

Según los resultados de las tablas 5a y 5b y considerando los valores indicados por la Norma 001 de la SEMARNAT y la Norma de la República del Ecuador, los parámetros que no cumplieron cada valor fueron: OD, la DBO_5, la DQO, los sólidos suspendidos totales y los *Coliformes Fecales.* Los valores del pH en casi todos los sitios estuvieron muy cercanos al límite superior, lo que indica una tendencia hacia la basicidad por la oxidación de la

materia orgánica. Según la NOM 001 de la SEMARNAT (2021) y el criterio de la USEPA (1994) los nitratos estuvieron por debajo del valor límite, por lo que no representan contaminación. Los fosfatos según la Norma 001 de la SEMARNAT (2021) también estuvieron por debajo del valor límite y tampoco se consideran contaminantes.

Por otro lado, es importante considerar la relación entre la DBO_5 y la DQO, donde la relación fue mayor de 0.6, lo que indica el material orgánico y que la mayoría de los componentes orgánicos en esta agua podrían ser fácilmente biodegradables (Barrera, 2008.)

En la table 5c se enumeran la dureza donde se utilizó la Norma de la República del Ecuador, por no encontrarse en la NOM 001 de la SEMARNAT, ni se encontró el criterio de la USEPA. Para los SST y los *Coliformes fecales* se aplicó la NOM 001 de la SEMARNAT (2021) actualizada. En tabla 5c se indican las observaciones como el caso de la dureza que está por debajo de la Norma Ecuatoriana, los SST y los *C. fecales* resultaron muy rebasados, por lo que también se debe de considerar como contaminantes y es un riesgo a la salud, en el caso de los sólidos por tener superficies adsorbentes son importantes de considerar. Finalmente, en la tabla 5d se presentan tres metales importantes, el Fe, el Cu y el Pb. Como se indica en las observaciones, el hierro no rebasó la Norma Ecuatoriana, su importancia radica, en que, a pesar de no ser un metal contaminante tóxico, su importancia es que en presencia de O_2 se encuentra en estado de oxidación +3 y participa del material en suspensión presentando superficies adsortivas importantes.

Tabla 5b. Evaluación de los parámetros fisicoquímicos y químicos mediante normas y criterios de los límites permitidos para la calidad de un agua.

Parámetros y Sitios	Limite máximo permitido	Resultados Estiaje	Observaciones
DQO	150 mg/L (1, 2021)		Según la Nom-Semarnat este parámetro está rebasado. Además de material carbonáceo biodegradable existen componentes orgánicas no biodegradables
S1		461.50	
S2		577.33	
S3		568.65	
S4		469.28	
S5		528.33	
S6		803.26	
S7		743.11	
Nitratos	25 mg/L (1, 2021) y 10 mg/L (2)		Según la Nom-Semarnat y la USEPA los nitratos s están por debajo del valor limite
S1		3.01	
S2		3.03	
S3		3.17	
S4		3.22	
S5		3.33	
S6		3.74	
S7		3.95	
Fosfatos	15 mg/L (1, 2021)		Según la Nom-Semarnat los fosfatos totales están muy por debajo del valor limite
S1		0.26	
S2		0.20	
S3		0.26	
S4		0.31	
S5		0.37	
S6		0.38	
S7		0.38	

(1). NOM- SEMARNAT, 1966 y 2021
(2).USEPA. (1994) All standards are from U.S. Environmental Protection Agency
(3) República del Ecuador. Registro Oficial No,204, 5 de junio de 1989. Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo relativo al Recurso Agua.

.

Tabla 5c. Evaluación de los parámetros fisicoquímicos y químicos mediante normas y criterios de los límites permitidos para la calidad de un agua.

Parámetros y Sitios	Limite máximo permitido	Resultados Estiaje	Observaciones
Dureza	500 mg/ de $CaCO_3$ (3)		Según la cita 3 los valores de la dureza están por debajo del límite indicado
S1		191.11	
S2		220.67	
S3		279.29	
S4		226.93	
S5		244.45	
S6		247.77	
S7		253.69	
SST	60 mg/L (1, 2021)		Los sólidos suspendidos totales según la Nom-Semarnat están muy rebasados en esta temporada de estiaje
S1		764.36	
S2		852.10	
S3		980.00	
S4		993.91	
S5		995.75	
S6		1022.54	
S7		1081.97	
Coliformes fecales	250 NMP/100 mL (1, 2021)		Según la Nom-Semarnat los Coliformes. fecales están muy rebasados, lo que indica contaminación bacteriológica
S1		2510.00	
S2		2648.15	
S3		3833.10	
S4		3949.28	
S5		3954.75	
S6		3446.53	
S7		3496.35	

(1). NOM- SEMARNAT, 1966 y 2021
(2).USEPA. (1994) All standards are from U.S. Environmental Protection Agency
(3) República del Ecuador. Registro Oficial No,204, 5 de junio de 1989. Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo relativo al Recurso Agua.

Tabla 5d. Evaluación de los parámetros fisicoquímicos y químicos mediante normas y criterios de los límites permitidos para la calidad de un agua.

Parámetros y Sitios	Límite máximo permitido	Resultados Estiaje	Observaciones
Fe	10 mg/L (3)		Según la cita 3, el Fe se encontró por debajo del límite propuesto
S1		86.24	
S2		42.05	
S3		78.16	
S4		31.78	
S5		32.99	
S6		32.99	
S7		86.24	
Cu	4 mg/L (1, 1966)		En el sitio S2, se rebasó la Nom-Semarnat, los sitios S3, S4 y S5 están en muy cercanos al límite permitido, los sitios S1, S6 y S7 no rebasaron el límite máximo permitido.
S1		1.174	
S2		5.728	
S3		3.496	
S4		3.759	
S5		3.796	
S6		1.792	
S7		1.340	
Pb	0.2 mg/L (1, 1966)		Respecto a este metal los sitios del S2 al S6 rebasaron la Nom-Semarnat, los sitios S1 y S7 estuvieron muy cerca de del valor limite..
S1		0.182	
S2		0.558	
S3		0.496	
S4		0.659	
S5		0.824	
S6		0.367	
S7		0.170	

(1). NOM- SEMARNAT, 1966 y 2021
(2).USEPA. (1994) All standards are from U.S. Environmental Protection Agency
(3) República del Ecuador. Registro Oficial No,204, 5 de junio de 1989. Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo relativo al Recurso Agua.

En cuanto al cobre y el plomo, por considerarse metales tóxicos, para su evaluación se utilizó la NOM 001 de la SEMARNAT, 1966, que indica que en los sitios de las descargas municipales sobrepasaron los límites máximos, donde el valor más alto apareció en el sitio S5.

El plomo, prácticamente presentó en todos los sitios concentraciones mayores que el valor límite permitido por la norma, en el sitio S7 se obtuvo un valor menor pero muy cercano al límite máximo, estos dos metales se deberán considerar al desarrollar algún tratamiento.

Conclusiones

En cuanto a los resultados analíticos y en función de las tablas, considerando la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 y 2021, la Norma de la República del Ecuador con Registro Oficial No. 204, 1989 y el criterio de la USEPA, 1994, y tomando en cuenta el análisis de las tablas 5a y 5b, se llegó a la conclusión, que parámetros como el OD, la dureza, los sólidos suspendidos totales, *los Coliformes fecales,* la DBO_5 y la DQO, no cumplen con los requisitos de un agua sana en este arroyo, en el estiaje donde se concentran más los contaminantes. Considerando la relación DBO/DQO y el valor de cada uno en todos los sitios, se llegó a la conclusión de que la materia orgánica (MO) y la parte microbiológica son los contaminantes predominantes de este cuerpo de agua. Es importante aclarar que algunos parámetros no pudieron ser evaluados con la norma actual, como por ejemplo la *Escherichia coli* pues los análisis fueron realizado a través de este parámetro en el año 2020.

En cuanto al OD, se ha indicado su importancia, ya que índice del grado de oxigenación del cuerpo de agua, los valores, aunque no son altos, aún hay algo de oxigenación, la pendiente que se tiene del arroyo ayuda a su fluidez y a la oxigenación, pero con el tiempo de seguir esta situación se perdería el OD, pues la materia orgánica presente los consumiría.

Es por lo anterior importante la limpieza de la cañada donde pasa el arroyo, también se debe tomar en cuenta la importancia de todas las cañadas del Valle de México ya que son pulmones de oxigenación por el bosque y recargas de acuíferos, además de seguir esta situación se pone en riesgo su existencia.

Referencias

APHA, AWWA, & WEF, (2017). Method 5220C, Chemical Oxygen Demand. Standard Methods for the Examination Water and Wastewater. Recuperado octubre 20 de 2020. https://www.standardmethods.org/doi/10.2105/SMWW.2882.103

Barrera Bernal. C. (2008). Dinámica y cinética microalgal para el diseño de lagunas de estabilización facultativas en climas templado. Tesis doctoral, UAM Azcapotzalco

Carrillo Zapata, E. M y Lozano Caseido, A.M, (2008). Validación del método de detección de coliformes totales y fecales en agua potable utilizando agar chromocult. Tesis para optar por el título de Microbiólogo Industrial. Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá–Colombia. Recuperado el 10 de marzo de 2021. https://repository.javeriana.edu.co/handle/10554/8205.

CONAGUA-SEMARNAT (2011). Estadísticas del Agua en México. Edición (2011). Situación de los recursos hídricos, Capítulos 2 y 3. Recuperado mayo 12 de 2022. http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/publicaciones/sgp-1-11-eam2011.pdf.

ESRI, ArcGIS 10.5 (2015). Using ArcGIS Spatial Analyst. Software User Guide ESRI, USA, 2015. Recuperado el 7 de septiembre de 2020. http://www.esri.com/software/arcgis/arcinfo/index.html.

EPA (1983). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. EPA/600/4-79/020. pH, Continuous Monitoring (Electrometric)-Method 150.2, p150-1 -150-3. Recuperado el 10 de octubre de 2020. https://www.wbdg.org/FFC/EPA/EPACRIT/epa600_4_79_020.pdf

EPA. (2000). Wastewater Technology Fact Sheet. Chemical Precipitation. EPA 832-F-00-018, September 2000. United States Environmental Protection Agency.

George SM, Richardson LC, Pol UE, Peck MW (1998). Effects of oxygen concentration and redox potential on recoveryng of sub lethally heat damage cells of *Escherichia coli* 0157H7, Salmonella enteritidis and Listeria monocitogenes. *J Appl. Microbiol*. 84:903-909. 10.

George SM, Peck MW (1998). Redox potential affects the measured heat resistance of Escherichia coli 0157H7 independently of oxygen concentration. *Lett. Appl. Microbiol,* 27: 313-317.

Informe Semarnat (2020). Agua. Disponibilidad, Calidad del Agua y Descargas Residuales. Sección Agua. Recuperado el 3 de mayo de 2021. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6_Agua.pdf.

Ley Ambiental de Protección a la Tierra en el Distrito Federal (2017). Ultima reforma publicada en la Gaceta Oficial de la Ciudad de México, el 08 de septiembre de 2017. Recuperado el 25 de octubre de 2020. http://paot.org.mx/centro/leyes/df/pdf/2018/LEY_AMBIENTAL_PROTECCION_TIERRA_08_09_2017.pdf.

Manahan S.E. (2000). Environmental Chemistry. Seventh edition. Lewis Publishers, 62-66. ISBN 1-56670-492-8

Martínez R.A., Guerrero S.A., Miglietta H.F., (2005). Efecto del potencial rédox sobre los parámetros del cultivo de Trypanosoma cruzi desarrollado en medio líquido agitado. *Revista Argentina de Microbiología,* 37: 165-168.

Metcalf & Eddy (1991). Wastewater Engineering. Treatment, Disposal Reuse. McGraw-Hill, 3a ed., USA.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1994) National Wastewater Management Excellence Awards Program. Municipal Waste Water. Recuperado el 27 de octubre de 2020. https://www.epa.gov/npdes/municipal-wastewater

Norma con registro oficial No. 204 (1989). Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo relativo al Recurso Agua. República de Ecuador. Recuperado el 23 de junio de 2020. https://www.cip.org.ec/

Norma oficial mexicana NMX-AA-007-SCFI-2013. Análisis de agua–medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 20 de octubre de 2020. https://www.dof.gob.mx de 2020

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-008-SCFI-2016). Análisis de agua-Determinación del pH-método de prueba. Publicado en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 20 de octubre de 2020. https://agua.org.mx/wpcontent/uploads/2011/01/nmx-aa-008-scfi-2000.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-093-SCFI-2000). Análisis de agua-determinación de la conductividad electrolítica-método de prueba. Publicado en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 20 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166800/NMX-AA-093-SCFI-2000.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-012-SCFI-2001). análisis de agua-determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 23 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166768/NMX-AA-012-SCFI-2001.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-007-SCFI-2013) Análisis de agua–medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 20 de octubre de 2020. http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa007-2014_01.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-012-SCFI-2001). Análisis de agua-determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Recuperado el 23 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166768/NMX-AA-012-SCFI-2001.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-036-SCFI-2001). Análisis de agua-determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Recuperado el 20 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166776/NMX-AA-036-SCFI-2001.pdf

Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-028-SCFI-2001). Análisis de agua-determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO_5) y residuales tratadas-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 5 de octubre de 2020. http://www.economianmx.gob.mx/normas/nmx/2001/nmx-aa-028-scfi-2001.pdf

Norma oficial mexicana (NMX-AA-029-SCFI-2001). Análisis de aguas-determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método

de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 27 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166773/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf

Norma oficial mexicana NMX-AA-034/2-SCFI-2008. determinación de sólidos suspendidos por filtración a través de filtros de fibra de vidrio. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 27 de octubre de 2020. http://legismex.mty.itesm.mx/normas/AA/proy0909/proy-nmx-aa-034-2-scfi-08.pdf

Norma oficial mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de agua-determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 27 de 0ctubre de 20202 https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166776/NMX-AA-036-SCFI-2001.pdf

Norma oficial mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de la conductividad electrolítica-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado el 27 de octubre de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166800/NMX-AA-093-SCFI-2000.pdf

Norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado octubre 27/2020. https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf

Norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación México. Recuperado mayo 12 de 2021. https://www.gob.mx/semarnat/prensa/se-publica-nom-001-semarnat-2021-que-establece-limites-de-contaminantes-en-descargas-de-aguas-residuales?idiom=es#:~:text=La%20NOM%2D001%2DSEMARNAT%2D2021%20actualiza%20la%20Norma%20Oficial,esta%20%C3%BAltima%20ya%20no%20cumpl%C3%ADa.

Norma oficial mexicana NMX-AA-042-SCFI-2015. análisis de agua-enumeración de organismos coliformes totales, organismos coliformes fecales (termotolerantes) y *Escherichia coli*–método del número más probable en tubos múltiples s. Diario Oficial de la Federación México**.** Recuperado octubre 27 de 2020. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166147/nmx-aa-042-scfi-2015.pdf

Pérez, J. (1979). Fundamentos del ciclo hidrológico. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería Departamento de Meteorología e Hidrología. Caracas, Venezuela, p 38.

Sawyer C. N., McCarty P. L. y Parkin G. F. (2001). Química para Ingeniería Ambiental Ed. Mc Graw Hill 4ª edición, p 523-539.

Captación, calidad y uso del agua de lluvia

Neri De la luz Itzel, Flores Valverde Erasmo*, Valladares Rodríguez María Rita

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

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

Recibido:
11/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Captacion agua de lluvia, desinfeccion, agua potable

Keywords:
Rainwater harvesting, disinfection, drinking water

RESUMEN

La presente investigación trata de la implementación de un sistema para el aprovechamiento del agua de lluvia, el trabajo se llevó a cabo en el poblado de San Juan Yautepec, Municipio de Huixquilucan, estado de México. La captación del agua de lluvia se efectúa en la azotea del tercer piso de una casa habitación, con una superficie de 220 m^2, allí se instala el primer filtro tipo criba, el agua baja por tubería al piso donde está la cisterna, con capacidad de 80 m^3, antes de entrar a la cisterna existen dos filtros uno a base de gravas y el último tipo criba. Las muestras de agua de la cisterna se analizaron, encontrándose que éstas cumplen en lo general con la NOM-127-SSA1-127-1996 (modificada en 2000) a excepción de los organismos coliformes fecales, por lo que el agua es tratada por cloración, conforme a la normatividad y al ser analizada, los resultados muestran que cumple con los estándares de calidad establecidos en la norma, por lo que ésta puede ser usada para consumo humano.

ABSTRACT

The present investigation deals with the implementation of a system for the use of rainwater, the work was carried out in the town of San Juan Yautepec, Municipality of Huixquilucan, state of Mexico. Rainwater is collected on the roof of the third floor of a house, with a surface area of 220 m^2, where the first sieve-type filter is installed, the water is piped down to the floor where the cistern is, with a capacity of 80 m^3, before entering the tank there are two filters, one based on gravel and the last type is a screen. The water samples from the tank were analyzed, finding that they generally comply with NOM-127-SSA1-127-1996 (modified in 2000) except for fecal coliform organisms, so the water is treated by chlorination, in accordance with the regulations and when analyzed, the results show that it meets the quality standards established in the norm, so it can be used for human consumption.

Introducción

La recolección de agua de lluvia es una oportunidad para atender parte de las necesidades de las personas, siendo una solución ideal para poblaciones que no tienen acceso al agua o esta se encuentra en escasez. El agua de lluvia recolectada tiene múltiples aplicaciones, observándose que con un tratamiento por cloración cumplen los requisitos del agua potable (Torres, 2019).

Los primeros antecedentes que se tienen surgen en Jordana alrededor de 850 a.c, se indican cisternas de agua para cada casa, donde mantenían el antiguo habito de mantener una cisterna para recolectar agua de lluvia; las cisternas eran tecnológicamente sofisticadas con depósitos de sedimentación para separar el lodo y la arena antes de que el agua entrara en la cisterna principal. Por otra parte, en los primeros tiempos de los romanos, las villas romanas e incluso ciudades enteras se diseñaron para aprovechar el agua de lluvia como principal fuente de agua para beber y para fines domésticos, teniendo la evidencia más antigua al norte de Egipto. Mientras que, en Tailandia durante miles de años se practicaba a pequeña escala la captación de agua de lluvia en jarras y ollas, donde la lluvia descendía de los aleros de los techos siendo transportada mediante canaletas (UN-Habitat, 2005).

En honduras, desde 1990 las viviendas contaban con sistemas de captación improvisados, las cuales eran carentes de mantenimiento y limpieza, siendo empleada el agua recolectada para necesidades domésticas, ocupando materiales reciclables. En Bangladesh, debido a la contaminación de aguas subterráneas con arsénico, fueron instalados en 1997 sistemas de aprovechamiento de agua de lluvia para el suministro de agua segura. Mientras que, en Tailandia a partir del 1985, se construyeron vasijas de arcilla para el almacenamiento de agua de lluvia proveniente del escurrimiento de los techos, logrando un sistema apropiado y económico para obtener agua de alta calidad Ballén et al. (2006).

En África el abastecimiento de agua potable es una situación crítica, padecen de escasez, calidad y seguridad del suministro debido a la alta pobreza que imposibilita obtener recursos y tecnologías necesarias para la construcción y operación de acueductos y alcantarillado. No obstante, las prácticas llevadas a cabo de carácter informal proporcionan costos reducidos pero una baja calidad del agua Ballén et al. (2006).

El agua de lluvia se puede emplear para uso directo o incluso se puede destinar para recargar el agua subterránea lo cual dará lugar al mejoramiento de la calidad de la misma y se aumentarían los niveles de agua en pozos y pozos perforados que se están secando, así como reducir la erosión del suelo a medida que se reduce la escorrentía superficial. La recolección de agua de lluvia es una solución ideal para los problemas de agua en áreas con recursos hídricos inadecuados, donde se sustituye al agua subterránea o superficial cuando éstas se encuentran contaminadas, además de ser útil para mitigar los efectos de la sequía (UN-Habitat, 2005).

Los sistemas de captación de agua de lluvia presentan diversas ventajas en comparación con las aguas superficiales y subterráneas que son empleadas como fuente principal para el abastecimiento humano (Arboleda, 2016). La recolección de agua de lluvia comprende un fácil mantenimiento, descarta sistemas costosos y complejos de distribución, logran un ahorro de energía, además no impacta el subsuelo, ríos ni ecosistemas, manteniendo los acuíferos en mejores condiciones al tener una menor necesidad de extracción Adler et al. (2008).

Los factores que deben tenerse en cuenta son las características de la superficie de captación, el agua de captación para uso potable deberá ser un techo limpio y liso posible. El agua debe correr sin obstáculos ni estancamientos, siendo ideales los materiales (cemento, ferrocemento, plástico, fibra de vidrio, revestimiento de plástico, polietileno) que no agregarán contaminación al agua. El techo debe tener una pendiente de por lo menos 2%, ocasionando que el agua corra o escurra por gravedad y se pueda dirigir el flujo hacia el punto de recolección. Además, se deben incluir sistemas que se encarguen de centralizar y conducir el agua de lluvia hacia el resto de los elementos del sistema., se deben contar con instalaciones para canalizar el agua de lluvia, ya sea con tuberías, bajadas o canaletas (SEDEMA, 2020).

El agua de lluvia puede considerarse poco contaminada, ya que a diferencia de un agua superficial la de lluvia no ha tenido contacto con superficies que puedan ser contaminante, es claro que cuando el agua de lluvia cae proveniente de una zona industrial es probable que algunos parámetros salgan de norma y en conclusión es necesario determinar la calidad de dicha agua, sin embargo, se desconoce la calidad del agua de lluvia, debido al desconocimiento de los contaminantes presentes en el del lugar de captación (Ospina y Ramírez, 2014) como también los cuidados necesarios durante su captación y almacenamiento (Hernández y Chaparro 2020), ya que también depende el estado del tanque de almacenamiento durante las temporadas de estiaje y de lluvia, León et al. (2015).

Cuando el agua de lluvia se destina para consumo humano, se debe asegurar su calidad, cumpliendo con la

normatividad aplicable, siendo necesaria la caracterización del agua captada. En algunos estudios realizados se ha observado que la potabilización del agua puede cumplir con la normatividad, mediante un tratamiento convencional, conociendo los parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua, se podrá emplear el tratamiento adecuado en base a su caracterización.

Metodología

Sistema de captación de agua de lluvia

Superficie de captación

La superficie de captación designada es la azotea, ubicada en el tercer piso de la casa, como se puede observar en la Figura 1, la cual es un área libre, sin obstáculos ni estancamientos. El suelo cuenta con una pendiente aproximada del 2%, además está compuesto de loseta cerámica lisa, con un coeficiente de captación de 0.85. (SEDEMA, 2020).



Figura 1. Superficie captación de agua de lluvia de 220m^2.

Para determinar la superficie (área) de captación de agua de lluvia de la azotea se midieron las distancias de los lados que forman la azotea (en metros), obteniendo una superficie de 220m^2.

Precipitación pluvial

Para conocer la precipitación pluvial aproximada del municipio de Huixquilucan se consultó el Sistema Meteorológico Nacional (SMN) la información estadística climatológica de las estaciones cercanas al municipio. Se seleccionaron únicamente los datos de precipitación pluvial mensual comprendida entre los meses de junio a octubre del año 2017 (Figura 2). En la Tabla 1, se pueden observar los datos de precipitación pluvial mensual en cuatro meses en la estación "La marquesa".

Tabla 1. Precipitación pluvial mensual en el año 2017 en la estación climatológica "La marquesa" (Fuente: SMN).

Mes	Precipitación (mm)
Junio	95
Julio	251.8
Agosto	391
Septiembre	237.3
Octubre	102

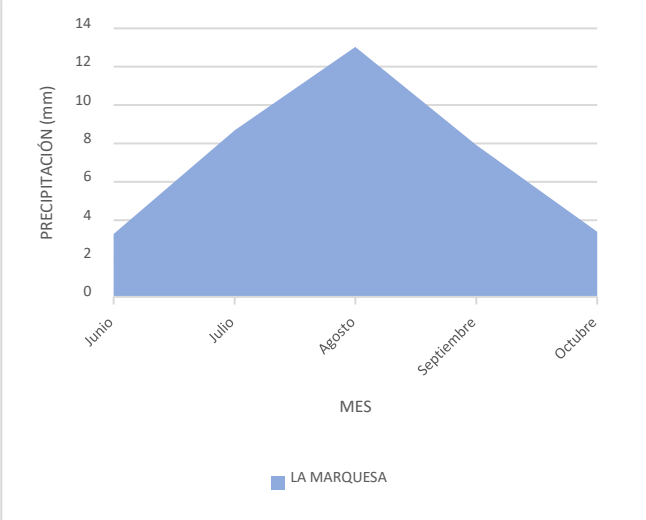


Figura 2. Precipitación pluvial en la estación climatológica "La marquesa" comprendida entre los meses de Junio a Octubre de 2017 (Fuente: SMN).

Potencial de captación de agua de lluvia

Los sistemas de captación de agua de lluvia requieren de una cisterna para recibir el agua, sus dimensiones dependen de la cantidad de agua que se pueda recolectar y de la demanda de agua de acuerdo con el uso que se le dará (SEDEMA, 2020).

Se determinó la cantidad máxima de lluvia que se puede recolectar de la azotea de la siguiente manera:

$$\mathbf{V = (A)\ (R)\ (C)}$$

Donde: **V** : Potencial de captación de agua de lluvia
A : Área de captación
R : Precipitación
C : Coeficiente de escorrentía

Aplicando valores, se obtiene el volumen en m^3

$$V = (A)\ (R)\ (C)$$
$$V = (220\ m^2)\ (1.077m)\ (0.80)$$
$$V = 189.55\ m^3 = 189550L$$

En este caso la cisterna de almacenamiento se construyó para almacenar solamente 100 m^3 porque es el agua suficiente para cubrir la demanda en la temporada de sequía.

Bajadas pluviales

El dimensionamiento de las bajadas pluviales consiste en tubería de PVC de 4 pulgadas, siendo dicha tubería adecuada para que el agua se conduzca sin problemas de acumularse en algún punto, sin permitir además acumulamiento de sólidos que eventualmente pueden aparecer en épocas de lluvia.

Filtración

La filtración se lleva a cabo de dos formas, una con la colocación de filtros tipo criba y la segunda colocando filtros de grava de diferentes diámetros. Los filtros tipo criba se ubican en las esquinas de la superficie de captación (azotea) donde se lleva a cabo la conducción del agua de lluvia a la cisterna de almacenamiento. En la Figuras 3, se puede observar la posición de uno de los filtros tipo criba en las esquinas de la azotea.



Figura 3. Filtración con filtros tipo criba al inicio de la captación.

Los filtros tipo criba impiden la entrada de hojas, ramas u otro tipo de residuos que puedan generar algún bloqueo en las tuberías como también evitar la posibilidad de aumentar la cantidad de sólidos en el agua almacenada en la cisterna.

Consecutivamente el agua se conduce hacia tres filtros a base de gravas, como se puede observar en la Figura 4. En el primer filtro se lleva a cabo la desviación del agua de lluvia durante los primeros minutos de lluvia, debido a que ésta suele contener concentraciones más altas de contaminantes. La desviación se realiza antes de que el agua captada llegue a la cisterna de almacenamiento. Posteriormente el agua de lluvia pasa por los siguientes dos filtros a base de gravas, para conducirse después a la cisterna.



Figura 4. Filtración del agua en su paso a la cisterna con filtros a base de gravas de diferentes diámetros y filtro tipo criba en la tubería de PVC.

Sedimentación

La sedimentación se efectúa tanto en los tres filtros a base de gravas, como en la cisterna de almacenamiento. Tanto en los filtros como en la cisterna, el agua de captación permanece en reposo durante algún tiempo, de forma que los sólidos, fundamentalmente de tierra, tienden a precipitarse, por lo que se acumulan en el fondo y de esta manera se separan todos los sólidos mezclados con la tierra.

Almacenamiento

El almacenamiento del agua de lluvia captada, se lleva a cabo en una cisterna, ésta se construyó con tabique rojo colocado a lo ancho para asegurar más grosor en las paredes y ocho castillos (uno en el centro de cada pared) con cuatro varillas de media pulgada cada uno, aplanado el interior perfectamente y tapada con una loza de 15 cm de espesor, cabe señalar que la cisterna se encuentra sumergida en el suelo con la tapa a nivel del piso.

En la Figura 5, se observa que la cisterna de almacenamiento cuenta con dos tipos de filtración, los cuales consisten en un último filtro tipo criba y un filtro a base de gravas. El filtro tipo criba se localiza en la parte superior donde se encuentra la entrada de la tubería que conduce el agua captada, mientras que el filtro a base de gravas tiene como propósito alcanzar una mejor calidad del agua de lluvia, sirviendo como complemento en el filtrado.



Figura 5. Filtración del agua inmediatamente antes de entrar a la cisterna con filtros a base de gravas de diferentes diámetros y filtro tipo criba en la tubería de PVC

Extracción del agua

La extracción del agua se realiza mediante una bomba sumergible, localizada en la cisterna de almacenamiento y cuenta con una capacidad de un caballo de fuerza.

Caracterización del agua de lluvia

Para que se pueda destinar el agua de lluvia captada para consumo humano, es necesario conocer su calidad. De esta manera, se llevó a cabo la caracterización biológica, química y fisicoquímica del agua de lluvia contenida en la cisterna (Figura 4), donde los parámetros determinados se enlistan en las Tablas 2, 3 y 4 con su respectivo procedimiento.

Tabla 2. Análisis biológicos determinados.

Parámetro	Procedimiento
Coliformes totales	NMX-AA-042-SCFI-2015
Coliformes fecales	NMX-AA-042-SCFI-2015

Tabla 3. Análisis fisicoquímicos determinados.

Parámetro	Procedimiento
Color	NMX-AA-045-SCFI-2001
Turbiedad	NMX-AA-038-SCFI-2001
pH	NMX-AA-008-SCFI-2016
SDT	NMX-AA-034-SCFI-2015

Tabla 4. Análisis químicos determinados.

Parámetro	Procedimiento
Cianuros	NMX-AA-058-SCFI-2001
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001
Dureza total	NMX-AA-072-SCFI-2001
Fluoruros	NMX-AA-077-SCFI-2001
Nitratos	NMX-AA-079-SCFI-2001
Nitritos	NMX-AA-099-SCFI-2006
Nitrógeno amoniacal	NMX-AA-026-SCFI-2010
Sulfatos	NMX-AA-074-SCFI-2014
SAAM	NMX-AA-039-SCFI-2001
Arsénico	NMX-AA-051-SCFI-2016
Bario	NMX-AA-051-SCFI-2016
Cadmio	NMX-AA-051-SCFI-2016
Cobre	NMX-AA-051-SCFI-2016
Cromo total	NMX-AA-051-SCFI-2016
Hierro	NMX-AA-051-SCFI-2016
Manganeso	NMX-AA-051-SCFI-2016
Mercurio	NMX-AA-051-SCFI-2016
Plomo	NMX-AA-051-SCFI-2016
Sodio	NMX-AA-051-SCFI-2016
Zinc	NMX-AA-051-SCFI-2016

Desinfección

Esta etapa tiene por objetivo brindar agua para consumo humano, con este propósito, la calidad del agua debe cumplir con los criterios que establece la NOM-127-SSA1-2021 “Límites permisibles para agua de consumo humano”.

Como tratamiento de desinfección se optó por la cloración; debido a que es un tratamiento económico y sencillo de llevar a cabo.

Se obtuvieron muestras del agua del tanque de almacenamiento, a las que se les agregó 1.5 mg/L de cloro libre como hipoclorito de sodio. Una vez añadido el hipoclorito de sodio, se mezcló el reactivo en las muestras preparadas, y se dejaron reaccionar durante dos horas. Posteriormente se analizaron las muestras tratadas y sin tratar, mediante la técnica del número más probable para determinar la eficiencia del tratamiento de desinfección.

Resultados y discusión

En la caracterización biológica, el agua de lluvia almacenada en la cisterna mostró contaminación por Coliformes totales y Coliformes fecales, como se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Caracterización biológica del agua de lluvia almacenada en la cisterna de almacenamiento.

Parámetro	Resultado (NMP/100mL)	LP (NMP/100Ml)
Organismos coliformes totales	110	Ausente
Organismos coliformes fecales	23	Ausente

Tabla 6. Cantidad de organismos coliformes en el agua de lluvia colectada, después del tratamiento de desinfección mediante cloración.

Parámetro	Resultado (NMP/100mL)	LP (NMP/100Ml)
Organismos coliformes totales	Ausente	Ausente
Organismos coliformes fecales	Ausente	Ausente

Tabla 7. Caracterización del agua de lluvia colectada en la cisterna de almacenamiento.

Parámetro	Unidades	Resultado	LP
Organismos coliformes totales	NMP/100ml	110	ND
Organismos coliformes fecales	NMP/100ml	23	ND
Color	PtCo/ UC	5	20
Turbiedad	UTN	0.5	4
Cianuros	mg/L	<0.01	0.07
Cloruros	mg/L	1	250
Dureza total	mg/L	1	500
Fluoruros	mg/L	<0.1	1.5
Nitratos	mg/L	0.01	11
Nitritos	mg/L	0.05	0.9
Nitrógeno amoniacal	mg/L	<0.04	0.5
pH	pH	5.95	6.5-8.5
SDT	mg/L	41.8	1000
Sulfatos	mg/L	13.16	400
SAAM	mg/L	0.26	0.5
Hierro	mg/L	<0.1	0.30
Manganeso	mg/L	<0.01	0.15

ND: No Detectable

De este modo después del tratamiento de desinfección por cloración, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 6, los cuales indican que el agua es potable después de la cloración, ya que no se muestra la presencia de organismos coliformes totales ni fecales con base a los límites permisibles (LP) que establece la NOM-127-SSA1-1994.

En cuanto a los parámetros fisicoquímicos y químicos que se muestran en la Tabla 7, se puede observar que todos los parámetros determinados cumplen con los límites permisibles que establece la NOM-127-SSA1-1994, ya que en algunos casos incluso no es detectable la concentración de ciertos parámetros.

Conclusiones

Es necesario que el agua de lluvia captada sea caracterizada para conocer su calidad, ya que de esta forma se pudo determinar que el agua de lluvia captada en esta localidad puede emplearse para consumo humano, debido a que los parámetros fisicoquímicos están por debajo de los límites permisibles que indica la NOM-127-SSA1-1994 "Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua", mostrando que dicha agua sólo requiere de su desinfección mediante cloración, debido a la presencia de organismos coliformes totales y organismos coliformes fecales; y de su filtración, ya que los filtros tipo criba y las gravas empleadas en el sistema de captación de agua de lluvia, resultan de gran importancia, ya que ayudaron a que el agua almacenada en la cisterna alcanzara una mayor calidad.

Es importante que el sistema de captación se realice sin materiales que agreguen contaminación al agua, como lo serían techos y cisternas elaboradas con materiales tóxicos.

Por otra parte, la desviación de las primeras aguas de lluvia, resultan de importancia ya que no se agregan más elementos que pudieran adicionar contaminación a la cisterna de almacenamiento.

Referencias

Adler, Ilán., Carmona, Gabriela. y Bojalil, José Antonio (2008). Manual de captación de aguas de lluvia para centros urbanos. Instituto internacional de recursos renovables. México.

Arboleda Montañoz, N. (2006). Evaluación de alternativas tecnológicas para el tratamiento básico del agua lluvia de uso doméstico en el consejo comunitario de la comunidad negra de los lagos, Buenaventura. *Scientia et Technica*, *21*(3), 278-285. https://doi.uam.elogim.com/10.22517/23447214.11291

Ballén, J., Galarza, M. y Ortiz, R. (2006). Historia de los sistemas de aprovechamiento de agua lluvia. *VI SEREA-Seminario Iberoamericano sobre Sistemas de Abastecimiento Urbano de Agua João Pessoa (Brasil)*, *5*.

Hernández, D.M. y Chaparro, T.R. (2020). Tratamiento de agua lluvia con fines de consumo humano. *Ciencia e Ingeniería Neograndina*, *30*(2), 97-107. https://doi.uam.elogum.com/10.18359/rcin.4409

León Agatón, A., Córdoba Ruiz, J. C. y Carreño Sayago, U. F. (2016). Revisión del estado de arte en captación y aprovechamiento de aguas lluvias en zonas urbanas y aeropuertos/ Review of the status of the art collection and utilization of the rain water in urban and airports. *Tecnura, 20*(50), 141-153. https://doi.uam.elogim.com/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.4.a10

Ospina Zúñiga, Ó. E. y Ramírez Arcila, H. (2014). Evaluación de la calidad del agua de lluvia para su aprovechamiento y uso doméstico en Ibagué, Tolima, Colombia. Ingeniería Solidaria, 10(17), 125-138. https://doi.uam.elogim.com/10.16925/in.v9i17.812

SEDEMA. (2020). Manual para instalar un sistema de captación pluvial en tu vivienda. Secretaria del Medio ambiente de la Ciudad de México. www.sedema.cdmx.gob.mx.

SMN (2017). Información estadística climatológica. Sistema Meteorológico Nacional. https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica

Torres Hugues, R. (2019). La captación del agua de lluvia como solución en el pasado y el presente. *Ingeniería Hidráulica y ambiental, 40*(2), 125-139.

Un hábitat. (2005). Rainwater Harvesting and utilisation. *Blue Drop Series*. Blue Drop Series on Rainwater Harvesting and Utilisation – Book 3:Project Managers and implemetation Agency | UN-Habitat (unhabitat.org).

Química del Aire

Determinación de la velocidad de adsorción de atrazina en un muestreador de aerosol atmosférico de tipo pasivo en un túnel de viento

Ayala López Zulema, Gavilán García Irma, Beristain Montiel Erick*

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 205, Edificio F, Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica. Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx ORCID *: 0000-0003-2879-5995

Recibido:
22/mayo/2022

Aceptado:
24/diciembre/2022

Palabras clave:
Muestreador pasivo,
tunel de viento,
equilibrio de adsorcion

Keywords:
Pasive sampler,
wind tunnel,
adsorption equilibrium

RESUMEN

En México, el uso de atrazina no está regulado y se utiliza en el sector agrícola para inhibir el crecimiento de especies que disminuyen la productividad de cultivos de papa, frijol, avena y maíz. Una vez aplicado, este herbicida puede lixiviarse o bien migrar al aire, disminuyendo la calidad del aire y representando un riesgo a la salud y el ambiente. En el presente trabajo se desarrolló una metodología para determinar la velocidad de adsorción de atrazina en un sistema de muestreo a condiciones meteorológicas controladas a través de un túnel de viento. Brevemente, un flujo constante de aire cero (99.99 % de pureza) con humedad relativa del 60% y a una temperatura entre 20°C y 23°C, se hizo pasar a través de una membrana de almidón que contiene una disolución de atrazina, de esta manera, el contaminante es arrastrado hacia un túnel de viento de flujo laminar en donde se encuentra un cilindro que contiene 12 g resina de adsorción de copolímero de divinilbenceno-estireno (XAD-4). Después de que la resina fue expuesta a diferentes intervalos de tiempo, esta fue extraída con ultrasonido y el disolvente recuperado mediante centrifugación. Posteriormente, la masa de atrazina es determinada por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. De esta manera, es posible determinar la cinética de adsorción y el punto de saturación de la resina, con el fin de establecer condiciones adecuadas para el muestreo de atrazina.

ABSTRACT

In Mexico, atrazine is one of the most used pesticides around the country which it is not regulated by the corresponding authorities. Once applied, atrazine can lixiviate or be transported to air, decreasing the air quality and implying a high risk to human health and the environment. The present work developed a methodology for the determination of the sampling rate of atrazine by air adsorption in a resin made of a divinylbenzene-styrene copolymer. (XAD-4) Briefly, a constant flow of zero air (99.99% purity) passed through a membrane containing a solution of atrazine, this compound was carried to a wind tunnel under controlled conditions (H.R 60% and 20-23°C of temperature). The formed aerosol was then passed through a cylinder containing 12 g of XAD-4 at different times, afterwards the resin was ultrasound solvent extracted and centrifugated to recover the extract, the latter was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry to determine the mass of atrazine and the kinectic and termodynamic parameters describing the best conditions for atrazine passive air sampling.

Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que hay alrededor de 8 millones de muertes en todo el mundo cada año debido a la contaminación del aire (World Health Organization, 2015). De esta manera, estudiar la composición química del aire resulta crucial para estimar el nivel de riesgo a la salud y el ambiente. Para determinar la composición química del aire, las muestras de aerosol atmosférico son colectadas mediante diferentes tipos de muestreadores entre los que se encuentran los muestreadores de tipo pasivo (PAS) los cuales no requieren de ninguna fuente de energía para cumplir sus funciones de captura de aerosol y contaminantes puesto que se apoyan del flujo natural del viento para la adsorción por difusión de las sustancias químicas través del tiempo.

La cantidad de compuestos que son adsorbidos durante el despliegue del PAS es determinada por factores cinéticos y termodinámicos que pueden ser interpretados en términos de concentración por volumen de aire basados en el entendimiento cuantitativo de dichos factores (Wania y Shunthirasingha, 2020).

Recientemente, la aplicación de PAS se ha enfocado en estudiar la variabilidad de la contaminación atmosférica en un amplio intervalo de escalas y se ha expandido para incluir la medición de la exposición a contaminantes tanto en ambientes interiores como exteriores (Hayward et al., 2010). En este ámbito destacan los plaguicidas, los cuales se describen como sustancias que se utilizan en la agricultura o jardinería para eliminar especies indeseadas en el área de interés representando una amenaza al medio ambiente y a la salud humana provocando intoxicación dependiendo de los diferentes niveles de exposición a estos mismos. Entre sus efectos se encuentran trastornos del sistema nervioso o probables mutaciones del ADN.

Los plaguicidas son compuestos orgánicos semivolátiles y persistentes debido a que resisten la degradación una vez emitidos al ambiente. Entre los plaguicidas de mayor uso se encuentra la atrazina empleada para evitar el crecimiento de hierbas en cosechas como caña de azúcar, maíz, piña, etc (ATSDR, 2003). En México se utiliza con mayor frecuencia y su uso no está regulado por lo que representa un riesgo a la salud pública debido a su toxicidad y las condiciones con las que se maneja, ya que en la mayoría de los casos se aplica con las manos y con poca o nula protección para las vías respiratorias (PROFECO, 2021). Actualmente no se conoce lo suficiente sobre la presencia de atrazina en el aire ambiental ni sobre los mecanismos que pueden emplearse para determinar su concentración empleando PAS.

Un PAS funciona mediante la adsorción física de la fase de vapor en el medio de muestreo, mediante la transferencia de masa del contaminante entre la atmósfera y una resina (Amberlite XAD-4, Figura 1). LA velocidad de adsorción, así como la capacidad de retención de la resina son parámetros importantes que describen las condiciones adecuadas para un muestreo óptimo de los anlaitos. Esta importancia radica en los factores termodinámicos y cinéticos que determinan valores relevantes como el tiempo de exposición adecuado y el momento en que el adsorbente llega al equilibrio optimizando las condiciones para la obtención de resultados confiables.

El presente trabajo tiene el objetivo de determinar los parámetros fisicoquímicos que describen el proceso de adsorción de atrazina en la resina XAD-4 en el muestreo pasivo de aerosol atmosférico bajo condiciones controladas en un túnel de viento.

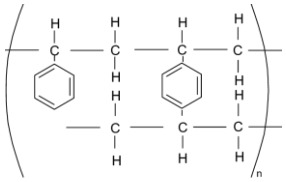


Figura 1. Estructura de la resina Amberlite XAD-4.
(Lacayo, Martha, 2005)

Metodología

2.1 *Aparatos y reactivos*

Un diagrama del sistema experimental se muestra en la Figura 2. Se empleó un flujómetro (Siargp Ltd. MF5706) para determinar la velocidad de flujo de una mezcla de aire zero (99.99% de pureza). Un túnel de viento de 10 cm de diámetro y 40 cm de longitud fue empleado para exponer la resina al contaminante. Un baño ultrasónico (40 kHz, JEERIMFN T-060S) fue empleado para la extracción de la resina con isopropanol. La resina utilizada (XAD4-Amberlite, Sigma-Aldrich) fue empleada como medio de adsroción de contaminante. Un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS, Agilent 7890/5977) fue empleado para determinar la masa de contaminante extraída de la resina.

2.2 *Purificación del adsorbente*

Previamente a los experimentos de adsorción, la resina XAD-4 fue purificada mediante extracciones sucesivas de agua e isopropanol en un baño ultrasónico por 5 minutos. Posteriormente, el disolvente fue decantado y la resina

fue expuesta a tratamiento térmico al vacío a 120°C para eliminar los restos de disolvente. Finalmente, la pureza de la resina fue verificada por GC/MS.

2.2 Experimentos de adsorción

El sistema de muestreo consiste en un tanque que suministra aire cero de pureza 99.999% (80% N_2 y 20% O_2) regulado mediante un flujómetro y una válvula de aguja. La corriente de aire se dirige a un vial que contendrá al contaminante, en este caso atrazina y desetilatrazina, bajo condiciones de calentamiento para transportar por arrastre el vapor formado hacia un túnel de viento, en donde se encontrará el muestreador de manera suspendida. A la salida del túnel de viento se colecta el material no adsorbido por la resina en una trampa de carbón activado conectado hacia la campana de extracción (Figura 2). Se evaluarán diferentes tiempos de exposición, temperatura y velocidades de flujo en el sistema. Finalmente se extraerán los muestreadores para su posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas y determinar su composición. Mediante un gráfico de masa de contaminante en función del tiempo de exposición se determinarán los valores de los parámetros cinético y termodinámico que describen el proceso de adsorción de la resina.

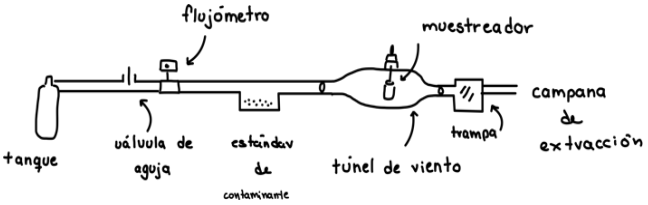


Figura 1. Sistema de muestreo con túnel de viento

Resultados y discusión

La optimización del procedimiento de purificación de la resina demostró que una extracción con agua desionizada seguida de dos extracciones con isopropanol ofreció una eficiencia similar en la remoción de componentes orgánicos similar a la extracción con acetona y cloruro de metileno; sin embargo, isopropanol fue elegido como disolvente de extracción debido a su categoría como disolvente sostenible. Finalmente, el procedimiento térmico de remoción de disolvente no es tan eficiente y fue necesario emplear una corriente suave de nitrógeno para el secado de la resina previo a su uso en el diseño experimental.

Las primeras pruebas de adsorción de la resina en el túnel de viento se realizaron empleando agua como análogo al contaminante, esto con el fin de identificar las mejores condiciones experimentales en la operación del túnel de viento. Los resultados mostraron que es posible emplear flujos de aire cero desde 0.5 has 10 L min^{-1}, mientras que la humidificación del aire requiere de una membrana absorbente en lugar del método de burbujeo, común en este tipo de sistemas.

Aún quedan pendientes las pruebas de adsorción con atrazina; sin embargo, ya fueron obtenidas las condiciones adecuadas para realizar el diseño experimental minimizando efectos indeseados como el dominio de flujo turbulento, cambios bruscos de temperatura y humedad. Próximamente se obtendrán los resultados de los parámetros cinético y termodinámico que describan la adsorción de atrazina en la matriz. Por otro lado, se cuenta con la optimización del método de análisis de atrazina y su producto de degradación, la desetilatrazina por GC/MS. Para este propósito se probaron diferentes programas de temperatura y flujos de gas acarreador (helio 5.0, Infra). La inyección se realizó por splitless pulsado a 25 psi a 250°C, el programa de temperatura comenzó en 160°C seguida de una rampa a 20°C/min hasta 310°C. El tiempo total de análisis fue de 22.4 min. El espectrómetro de masas se operó en modo scan y monitoreo selectivo de iones de manera simultánea. La temperatura de la fuente de ionización electrónica fue de 230°C y la del cuadrupolo fue de 150°C.

Conclusiones

Se optimizó un método de análisis de atrazina y desetilatrazina por GC/MS el cual requiere de solo 22 min de análisis, además se optimizaron las condiciones de operación del túnel de viento, de manera que es posible obtener flujos laminares desde 0.5 y hasta 10 L min^{-1}. La formación del gas contaminado requirió de una membrana absorbente y el control de variables meteorológicas fue estable bajo las condiciones probadas en el laboratorio. Quedan pendientes los experimentos para la determinación de los parámetros cinético y termodinámico en la adsorción de atrazina y desetil atrazina en la resina XAD-4.

Referencias

ATSDR. (2003). Resumen de salud pública: Atrasina. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html

Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. The Egyptian Journal of Aquatic Research. doi:10.1016/j.ejar.2020.08.007

Hayward, S. J., Gouin, T., & Wania, F. (2010). Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. Environmental Science & Technology, 44(9), 3410–3416. doi:10.1021/es902512h

Wania, F., & Shunthirasingham, C. (2020). Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. Environmental Science: Processes & Impacts. doi:10.1039/d0em00194e

World Health Organization (2015) Burden of disease from household air pollution for 2012: Summary of results. 2014. World Health Organization: Geneva, Switzerland.

Diseño y construcción de un multisensor de bajo costo para la medición de contaminantes criterio del aire y parámetros meteorológicos

Fabela Bravo Ulises, Hernández Martínez Alfredo, Beristain Montiel Erick*

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Quí mica, Av. Universidad 3004, Coyoacan, Ciudad de Mexico. C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx ORCID: 0000-0003-2879-5995

Recibido:
26/mayo/2022

Aceptado:
15/diciembre/2022

Palabras clave:
Calidad del aire,
sensor,
contaminante atmosferico

Keywords:
Air quality,
sensor,
atmospheric pollution

RESUMEN

Los contaminantes criterio del aire tienen repercusión directa en la salud humana, éstos son el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NOx), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO) y partículas suspendidas (PM2.5 y PM10). El monitoreo de estos contaminantes requiere infraestructura de constante mantenimiento. El desarrollo de dispositivos de bajo costo representa una oportunidad única para ampliar la red existente de monitoreo atmosférico. En este trabajo se desarrolló un dispositivo multisensor de bajo costo que mide concentración de CO_2, O_3, PM2.5, compuestos orgánicos volátiles (VOC), CO, temperatura y humedad relativa. Las mediciones fueron comparadas con instrumentos de referencia en una estación de monitoreo atmosférico del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM. Las mediciones son adecuadas de acuerdo con la señal de fondo de cada contaminante; sin embargo, aún está pendiente la comparación de resultados con los instrumentos de referencia.

ABSTRACT

Criteria air pollutants have a direct impact on human health, these are sulfur dioxide (SO_2), nitrogen oxides (NOx), ozone (O_3), monoxide of carbon (CO) and suspended particles (PM2.5 and PM10). The monitoring of these pollutants requires infrastructure that needs constant maintenance. The development of low-cost devices represents a unique opportunity to expand the existing atmospheric monitoring network. In this work, a low cost multisensor device was developed that measures the concentration of CO_2, O_3, PM2.5, volatile organic compounds (VOC), CO, temperature, and relative humidity. The measurements were compared with reference instruments at an atmospheric monitoring station of the UNAM Institute of Atmospheric Sciences and Climate Change. Measurements are appropriate according to the background signal of each contaminant; however, the comparison of results with the reference instruments are still pending.

Introducción

La atmósfera está conformada de 5 capas gaseosas que rodean la tierra y son retenidas por acción de la gravedad del planeta (Figura 1), aquella donde llevamos a cabo la mayoría de nuestras actividades es la troposfera, seguida de la estratósfera, mesosfera, termosfera y la más externa es la exósfera.

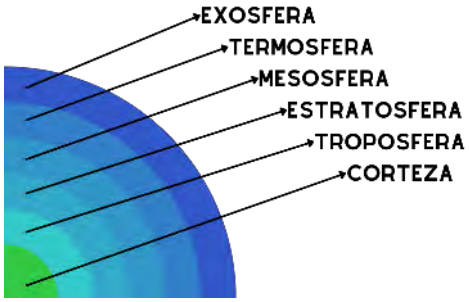


Figura 1. Representacion esquematica de las capas que componene la atmosfera terrestre, incluyendo la corteza terrestre.

Su composición es de nitrógeno 78%, oxígeno 21% y el 1% restante es una mezcla de diferentes gases como el argón, dióxido de carbono, Neon, Helio, metano, vapor de agua, etc. (Chamizo & Garritz. 2000). Definiendo a aquellas sustancias y partículas suspendidas en la atmósfera cuya concentración detectada sea mayor a los límites establecidos y representa un riesgo para la salud pública como contaminantes atmosféricos (Chamizo & Garritz. 2000, Doménech 2008, caballero et al. 2007, Godish et al. 2014)

Los contaminantes criterio del aire son aquellos generados y liberados en grandes cantidades por actividades humanas y que representan un riesgo para la salud de la población. Estos se encuentran normados y son las partículas atmosféricas de diámetros menores a 2.5 µm, ozono (O_3), dióxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógenos (NOx) (García-Reynoso et al, 2007, NOM-020-SSA1-2014, NOM-023-SSA1-1993, NOM-021-SSA1-2020, NOM-022-SSA1-2019, NOM-025-SSA1-2014).

Los sensores e instrumentación utilizada en el monitoreo atmosférico requieren infraestructura, mantenimiento, condiciones de trabajo y costos elevados. Debido a lo anterior el desarrollo de sensores de bajo costo que permitan monitorear la calidad del aire ha tomado relevancia recientemente (Pitarma et al. 2017, Kumar et al. 2016).

En la tabla 2 podemos observar algunos efectos que pueden tener los contaminantes criterios anteriormente listados en la salud humana.

En el mercado se encuentran plataformas de desarrollo tecnológico que permiten el desarrollo de sensores de contaminantes criterio y parámetros meteorológicos, algunos de ellos son mostrados en la Tabla 3, donde además se describe el principio fisicoquímico de operación de cada uno de ellos. El presente trabajo tiene el objetivo de construir un dispositivo multisensor de la calidad del aire de bajo costo y su calibración por comparación con instrumentos de referencia.

Tabla 2. Efectos de los contaminantes criterio sobre la salud humana (Secretaría del medio ambiente y recursos naturales. 2013).

Contaminante criterio	Exposición moderada	Exposición prolongada
Dióxido de azufre (SO_2)	irritación en vías respiratorias	puede provocar bronquitis y traqueítis
dióxido de nitrógeno (NO_2)	irritación en vías respiratorias	puede provocar bronquitis y neumonía
Ozono (O_3)	irritación en vías respiratorias	reducción en la función pulmonar, complicaciones asmáticas y enfermedades pulmonares crónicas
monóxido de carbono (CO)	entorpece el transporte de oxígeno	Mareo, dolor de cabeza, inconsciencia y muerte
partículas suspendidas (PM 10)	complicaciones asmáticas y otras enfermedades respiratorias	incrementa el riesgo de morbilidad y mortalidad
partículas suspendidas (PM 2.5)	complicaciones asmáticas y reducción de funciones pulmonares	asociadas con el desarrollo de diabetes y disminución en el tamaño del feto

Tabla 3. F lista de sensores seleccionados, parámetro que miden y principio físico químico de funcionamiento.

Modelo del sensor	Parámetro de medición	Principio de funcionamiento
MH-Z19	CO_2	infrarrojo no dispersivo
MP 503-VOC	TVOCs	conductividad
PMS5003	PM 2.5	dispersión de luz láser
MQ-131	O_3	conductividad
DHT22	T y HR%	Capacitancia y termistor

Metodología

Los sensores mostrados en la Tabla 3 fueron soportados e interconectados en una placa electrónica diseñada con el software Altium Designer. Las resistencias y capacitores empleados fueron seleccionados de acuerdo con las especificaciones del fabricante de cada sensor. La placa base fue impresa por JBL. Sensores adicionales fueron considerados para la medición de la fecha y hora del día, así como para el almacenamiento de datos y comunicación con dispositivos externos.

El procesador central del dispositivo fue una placa Arduino mini pro, por lo que el código de comunicación y operación de los sensores fue escrito en lenguaje Arduino. La adquisición de datos de las mediciones se realizó cada 10 minutos de acuerdo con el sensor de ozono, ya que requiere de un periodo de calentamiento mínimo para dar lecturas adecuadas.

El muestreador fue colocado en una torre de monitoreo atmosférico en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático para comparar sus mediciones con instrumentos de referencia. Los datos fueron colectados semanalmente por un periodo de tres meses entre el periodo de secas calientes y de lluvias de la Ciudad de México.

Los datos del dispositivo de bajo costo fueron comparados estadísticamente y pruebas t de student fueron aplicados para determinar la existencia de diferencias significativas. Factores de corrección dependientes del tiempo fueron obtenidos de acuerdo con las diferencias observadas en las mediciones.

Resultados y discusión

Las pruebas de laboratorio previas a la calibración del multi sensor, se muestran en las Figura 1 a 6 de acuerdo con las mediciones de los sensores de temperatura, humedad relativa, partículas de diámetro menor a 2.5 µm, compuestos orgánicos volátiles y ozono.

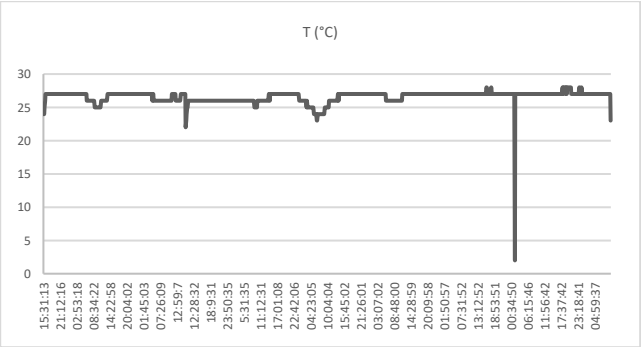


Figura 1. Gráfica de la temperatura en grados centígrados en función de la hora

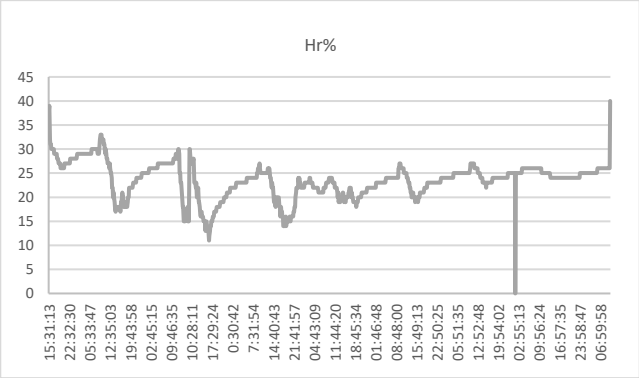


Figura 2. Gráfica de la humedad relativa porcentual en función de la hora.

Aunque estos resultados no pueden ser concluyentes muestran una tendencia en el comportamiento de los analitos medidos, Se pueden observar variaciones representadas como caídas en los datos obtenidos, estas variaciones concuerdan con los momentos en los que el sensor se quedó sin electricidad para seguir funcionando.

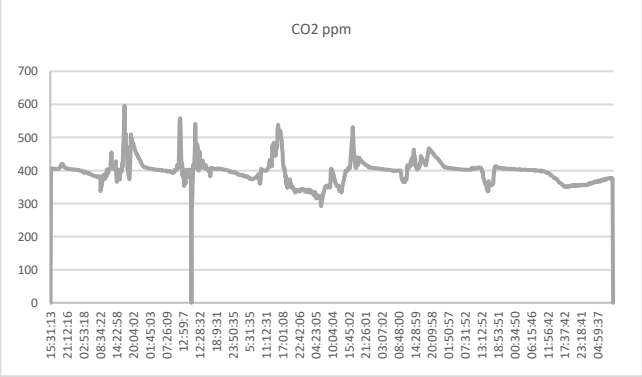


Figura 3. Gráfica de dióxido de carbono en partes por millón en función de la hora.

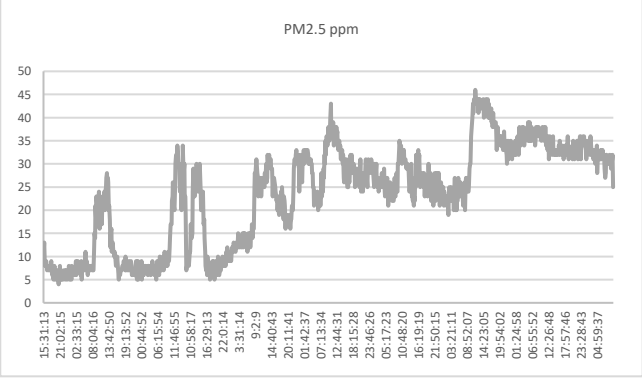


Figura 4. Gráfica PM 2.5 en ppm en función de la hora.

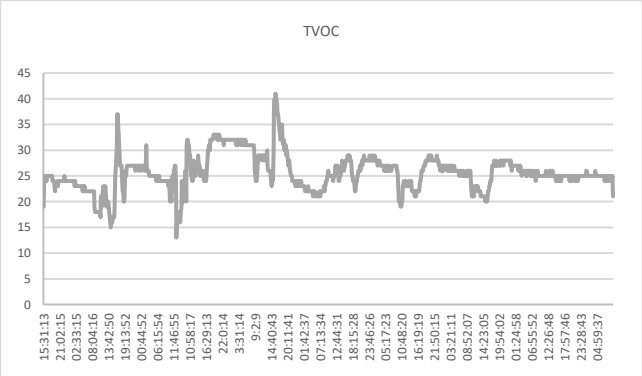


Figura 5. Gráfica de compuestos orgánicos volátiles en función de la hora.

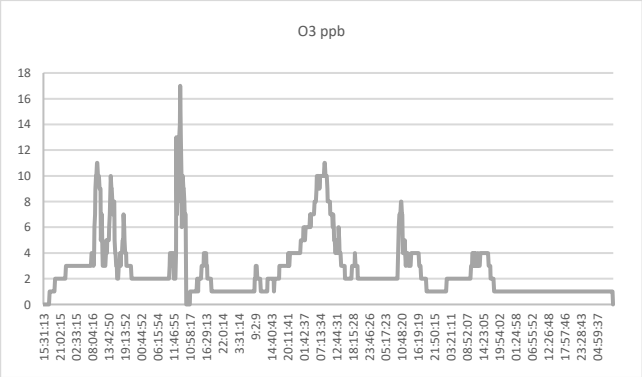


Figura 6. Gráfica de ozono en partes por billón en función de la hora

A pesar de que las gráficas no son concluyentes se puede observar una tendencia en el comportamiento de los sensores, tendencia que tendrá que ser analizada al momento de realizar la calibración frente a instrumentos de referencia.

Conclusiones

Se pudo observar que el comportamiento de los sensores por separado cabe dentro de lo permitido sin embargo no se pueden hacer conclusiones apresuradas sin la calibración correspondiente. Sin embargo, este muestreo previo nos puede ayudar a darnos una idea respecto a cómo se verán los datos finales. Aún queda pendiente el análisis de los datos por comparación con los instrumentos de referencia y el análisis estadístico, los cuales serán incluidos durante la presentación de este trabajo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP 500-9192) por la infraestructura y el financiamiento.

También se agradece a la Dra. Blanca Prado y al Instituto de Geología de la UNAM por el apoyo en infraestructura.

Referencias

Babu, P., & Suthar, G. (2020). Indoor air quality and thermal comfort in green building: a study for measurement, problem and solution strategies. *Indoor Environmental Quality*, 139-146.

Caballero, M., S. Lozano y B. Ortega (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. Revista Digital Universitaria [en línea]. Vol. 8 (10): http://www.revista.unam.mx/vol.8/num10/art78/int78.htm (consultado 4 de agosto del 2021 20:00 hrs.)

Chamizo Guerrero, J. A., & Garritz, A. (2000). Química terrestre. Fondo de Cultura Económica.

Doménech, X. (2008). Química atmosférica: Origen y efectos de la contaminación. Miraguano.

García-Reynoso, J. A., Grutter, M., & Cintora-Juárez, D. (2007). Evaluación del riesgo por contaminantes criterio y formaldehído en la ciudad de México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 23(4), 169-175. http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v23n4/v23n4a2.pdf

Jacobson, M. (2002). Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation. *Cambridge: Cambridge University Press*. https://doi.org/10.1017/CBO9780511802287

Kumar, P., Skouloudis, A. N., Bell, M., Viana, M., Carotta, M. C., Biskos, G., & Morawska, L. (2016). Real-time sensors for indoor air monitoring and challenges ahead in deploying them to urban buildings. *Science of the Total Environment*, 560, 150-159. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.032

Manahan, S. E. (2006). Introducción a la química ambiental. Reverté.

Pitarma, R., Marques, G. & Ferreira, B.R. (2017). Monitoring Indoor Air Quality for Enhanced Occupational Health. J Med Syst 41, 23. https://doi.org/10.1007/s10916-016-0667-2

Rensoli Samayoa, R., & Torres Jardón, R. (2017). Análisis de la tendencia de las concentraciones de NO, NO2, O3 y NOx en el periodo 2000-2015 en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y su implicación en la química atmosférica local. [Tesis de licenciatura, Universidad

Nacional Autónoma de México] http://132.248.9.195/ptd2017/agosto/0762292/Index.html

Saini, J., Dutta, M. & Marques, G. (2021). Sensors for indoor air quality monitoring and assessment through Internet of Things: a systematic review. Environ Monit Assess 193, 66. https://doi.org/10.1007/s10661-020-08781-6

Samad, A., Melchor Mimiaga, F. E., Laquai, B., & Vogt, U. (2021). Investigating a Low-Cost Dryer Designed for Low-Cost PM Sensors Measuring Ambient Air Quality. *Sensors*, 21(3), 804. https://doi.org/10.3390/s21030804

Secretaría del Medio Ambiente. (2018). INFORME ANUAL CALIDAD DEL AIRE 2018 CIUDAD DE MÉXICO, Gobierno de la ciudad de México, 2018, . México.

Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Calidad del Aire: una práctica de vida, D.F., México, 2014www.arduino.cc (en inglés). https://www.arduino.cc/en/guide/introduction

Zhang, H., Srinivasan, R., & Ganesan, V. (2021). Low cost, multi-pollutant sensing system using raspberry pi for indoor air quality monitoring. Sustainability, 13(1), 370. https://doi.org/10.3390/su13010370

Zou, Y., Clark, J. D., & May, A. A. (2021). A systematic investigation on the effects of temperature and relative humidity on the performance of eight low-cost particle sensors and devices. Journal of Aerosol Science, 152, 105715. https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105715

Radiocarbono en anillos de un árbol y su relación con la variación temporal de CO_2 en la Ciudad de México

Gómez Chávez Marina Violeta[1], Ortiz Romero Vargas María Elba[2]*, Segundo Gonzaga Lesly Nallely[2]

[1]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Departamento de Fí sicaNuclear y Aplicaciones de la Radiacion, LEMA – Instituto de Fí sica Circuito Investigacion Científica SN, Coyoacan, Ciudad de Mexico. C.P. 04510. Mexico.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: meorv@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7623-6875

Recibido:
14/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Radiocarbono,
anillos de crecimiento,
CO_2

Keywords:
Radiocarbon,
growth tree rings,
CO_2

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la preparación de muestras de anillos anuales de crecimiento de un árbol Fresno ubicado en la UAM Azcapotzalco en la Ciudad de México para su análisis de ^{14}C con Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) en el LEMA (Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Se determinó que este árbol había nacido en 1980, y cada anillo del árbol contenía una proporción de $^{14}C/\ ^{12}C$ que corresponde a un sitio con alto uso de combustibles fósiles. Al comparar los valores de radiocarbono con el CO_2 registrado por la Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA) en el mismo lapso de tiempo de vida del fresno y observar la estrecha correlación entre ellos, se pudo confirmar que las emisiones de CO_2 están estrechamente ligadas con el comportamiento del radiocarbono.

ABSTRACT

In the present work, the preparation of samples of annual growth rings of a Fresno tree located at the UAM Azcapotzalco in Mexico City and 14C analysis with Accelerators Mass Spectrometry (AMS) in the LEMA (National Laboratory of Accelerators Mass Spectrometry) of the National Autonomous Metropolitan University (UNAM) were carried out. It was determined fresno tree was born in 1980, and each ring contained a $^{14}C/^{12}C$ ratio which corresponds to a site with high use of fossil fuels. Radiocarbon tree values and CO_2 emissions recorded by Environment Secretary of Mexico City (SEDEMA) were compared. It could be confirmed that CO_2 emissions are closely linked to radiocarbon behavior.

Introducción

La contaminación del aire ha sido un tema de preocupación durante varios años. Se han realizado grandes esfuerzos para mejorar la calidad del aire, empleando nuevas estrategias de estudio y monitoreo de las emisiones de contaminantes atmosféricos tanto a nivel global como regional. Tal es el caso de la Ciudad de México y su área metropolitana, ubicada en una cuenca cerrada de gran altitud (~2300 msnm) rodeada de montañas y un volcán activo. Hay más de 20 millones de habitantes, alrededor de 30.000 industrias manufactureras y 5.9 millones de vehículos (Chow *et al.*,2002; Aldape y Flores, 2005).

A pesar de ser una megalópolis, solo el 65% del área es clasifica como suelo urbano, y el resto corresponde a suelo rural, forestal y arbustal. Un resultado de esta complejidad es la emisión de altos niveles de una mezcla diversa de gases y aerosoles de varias fuentes, incluyendo la quema de combustibles fósiles, biomasa y desechos, con una importante contribución biogénica (Beramendi *et al.*, 2015).

Durante el año 2018, en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se emitieron 75.1 millones de toneladas de bióxido de carbono equivalente (CO_2e), de acuerdo con estimaciones del Inventario de Emisiones de la Ciudad de México (SEDEMA, 2018). El 58.3% de estas emisiones provienen principalmente del sector transporte e industrial.

En consecuencia, se requieren continuos estudios sobre el origen, transformación y composición de los contaminantes atmosféricos, en particular, del carbono. Este se puede encontrar acompañado de otros compuestos en forma de partículas de dentro de una gran gama de tamaños. Estas partículas con carbono tienen efectos negativos sobre la salud humana, generando enfermedades respiratorias y cardiovasculares en la población (Josipovic *et al.*, 2019), asimismo, tienen efectos negativos sobre el ambiente, contribuyendo al cambio climático (Aiken *et al.*, 2007), disminuyendo la visibilidad y afectando el balance radiactivo de la tierra (Chen y Bond, 2009; Zaveri *et al.*, 2012). Este carbono puede ser de origen fósil (generado por la quema de combustibles fósiles que solo contienen carbono 12 (^{12}C)) o contemporáneo (generado por quema de biomasa, resuspensión de suelos naturales y emisiones biogénicas que contienen carbono 14 (^{14}C)) (Szidat, 2009; Zhang *et al.*, 2012).

El ^{14}C o radiocarbono es un isótopo cosmogénico distribuido en la atmósfera; aunque se encuentra en muy pequeñas cantidades, su origen y propiedades radiactivas lo convierten en un trazador ideal en la determinación del aporte de las fuentes de carbono, ya que permite distinguir el carbono fósil del carbono contemporáneo (Marley *et al.*, 2009; Szidat, 2018). Debido a la baja abundancia del ^{14}C en la biosfera, su análisis requiere el uso de técnicas especializadas como la espectrometría de masas con aceleradores (AMS, por sus siglas en inglés). Este radioisótopo se ha comenzado a usar en el ámbito ambiental como una herramienta para la observación de las emisiones y su impacto tanto en zonas rurales y urbanas (Fahrni *et al.*, 2010; Bernardoni *et al.*, 2012; Heal, 2014).

Una forma de emplearlo es dentro de la dendrocronología, la cual a su vez se comienza a usar para fines ambientales. Por lo que se refiere a esta, deriva de los lexemas “dentro” (árbol), “cronos” (tiempo) y “logos” (conocimiento) (Pérez, 2013), basando su estudio en las secuencias de anillos generadas por el árbol durante su crecimiento (Rodríguez, 2017).

El ciclo del carbono comienza con la fijación del anhídrido carbónico atmosférico a través de los procesos de la fotosíntesis, realizada por las plantas y ciertos microorganismos siendo la fijación de carbono por bacterias y animales otra manera de disminuir la cantidad de bióxido de carbono, aunque cuantitativamente menos importante que la fijación de carbono por las plantas (INECC, 2007). Gracias a esta interacción del carbono con los organismos vivos, como son los árboles, se puede emplear la dendrocronología para observar las condiciones ambientales durante la vida de un árbol y contribuir al control mejoramiento medioambiental.

En este trabajo se pretende observar la variación temporal del dióxido de carbono (CO_2) mediante el análisis del ^{14}C de anillos anuales de árboles de la Ciudad de México y compararlos con los registros oficiales de dependencias gubernamentales para así determinar algún patrón o tendencia de las emisiones contaminantes en la ciudad.

Metodología

En 2018 se taló un árbol tipo fresno ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) de la Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México. Se tomaron dos muestras transversales del tronco del fresno con barrena de incremento a una altura aproximada de 1.3 metros desde el suelo. Las muestras se llevaron al Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la Universidad Nacional

Autónoma de México (IFUNAM) y se almacenaron en tubos de vidrio a 4°C.

Preparación de las muestras de los anillos anuales del fresno

Cada muestra transversal se limpió en un extractor Soxhlet con una mezcla de etanol:tolueno (2:1) por 24 horas, para eliminar suciedad contaminante (Beramendi-Orosco *et al*., 2010). Para obtener las muestras de cada uno de los anillos anuales de crecimiento, se separaron cuidadosamente con una cuchilla de acero inoxidable y cada muestra se molió en un molino de bolas, después se empleó el Método Base-Ácido-Base de Flores y colaboradores (2017).

Posteriormente, se tomaron aproximadamente 6 mg de cada muestra y se encapsularon en un crisol de estaño. La muestra ya lista se metió en un vial de plástico y se etiquetó para ser quemada y grafitizada.

Grafitización de las muestras

La muestra se quemó en un Analizador Elemental tipo Vario MicroCUBE (Elementar Analysensysteme GmbH) a 950°C, acoplado a un equipo de grafitización AGE III (Ion Plus).

Análisis de ^{14}C de las muestras

El grafito obtenido de las muestras de cada anillo de crecimiento del árbol, se prensó en un cátodo de aluminio, para posteriormente analizar su contenido de ^{14}C directamente con el Espectrómetro de Masas con Aceleradores (AMS) del LEMA.

Los resultados de ^{14}C obtenidos fueron expresados como fracción de carbono moderno (f_M), y se obtienen de los cocientes $^{14}C/^{12}C$ y $^{13}C/^{12}C$ de la muestra y del estándar OXAII (utilizado en el LEMA como blanco ya que carece de ^{14}C) (Solís *et al*., 2014), siguiendo la convención de Stuiver y Polach (1977).

Comparación entre las variaciones de CO_2 y el ^{14}C de los anillos anuales del fresno

Se realizó una búsqueda avanzada y recopilación de las emisiones de CO_2 en la Ciudad de México de los últimos 30 años en sitios web oficiales de la Secretaria de Medio Ambiente (SEDEMA). Se analizaron los datos estadísticamente para encontrar patrones de comportamiento de las emisiones de CO_2 a través del tiempo de vida del fresno y se compararon con los resultados de ^{14}C anteriormente obtenidos. Para así observar correlaciones entre las emisiones de CO_2 y el ^{14}C existente en la biosfera en el mismo momento y lugar.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra el ^{14}C contenido en los anillos de crecimiento anual del árbol tipo fresno muestreado en la UAM Azcapotzalco y el ^{14}C presente en el hemisferio norte dos (HN II), datos tomados de Levin y colaboradores (2003), en una zona limpia de emisiones por uso de combustibles fósiles en el periodo de 1985 a 2018, haciendo una comparación con el CO_2 presente en ese mismo periodo de tiempo en la Ciudad de México.

Tabla 7. ^{14}C absorbido por un fresno de la Ciudad de México (este trabajo) y en el HN II, y el CO_2 en el ambiente (Millones de ton/año).

Año	^{14}C		CO_2
	Ciudad de México	HN II	
1985	1.14	1.20	
1992	1.08	1.14	
2001	1.03	1.09	
2004		1.07	35.19
2005		1.07	
2006	1.01	1.06	37.76
2007	1.01	1.06	
2008	1.00	1.06	43.77
2009	1.00	1.06	
2010	0.98	1.06	43.62
2011	0.99	1.06	
2012	0.98	1.05	42.14
2013	0.99	1.05	
2014	0.98	1.05	43.91
2015	0.99	1.06	
2016	0.99	1.06	21.00
2017	0.99	1.05	
2018	0.99	1.05	

Se observa que las emisiones de CO_2 disminuyen hasta el año 2004 y a partir de ese año aumenta. Con un máximo en el 2014 y una gran disminución en el 2016. Esta disminución se debe a un cambio en la metodología de cálculo PROAIRE 2018 (ProAire, 2018).

Se sabe que las emisiones de dióxido de carbono provenientes del uso de combustibles fósiles, están ligadas al comportamiento del ^{14}C, en especial el efecto de dilución. Para comprobar esto se compararon los datos obtenidos de ^{14}C del fresno en Azcapotzalco con los registros de CO_2 de la Ciudad de México del periodo analizado.

La figura 1 muestra los datos presentados en la Tabla 1, Se observa que descendió en mayor proporción el radiocarbono del fresno que el del HN II.

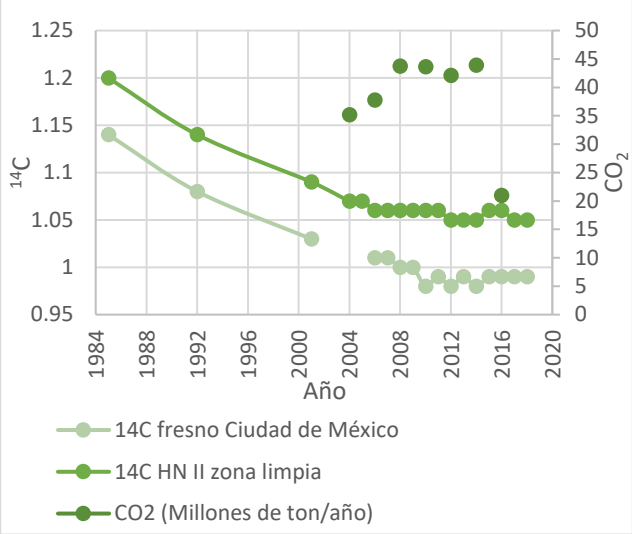


Figura 1. Gráfica de dispersión de la fracción de ^{14}C del fresno y del HN II, comparado con el CO_2 en el ambiente en Millones de ton/año.

El ^{14}C del fresno se encuentra por debajo de los valores del HN II, el cual se ubica en una zona considerada limpia de emisiones fósiles por lo que se toma como referencia. Este hecho puede deberse a que el fresno analizado se encontraba en una zona donde existe una alta emisión de contaminantes, ya que en la alcandía de Azcapotzalco es una zona cercana a la zona industrial Vallejo que es la más grande en la Ciudad de México, el tráfico vehicular es elevado y esta alcaldía colinda con la central camionera del NORTE. Por lo mencionado, se presenta un efecto de dilución de ^{14}C por el dióxido de carbono de origen fósil, generando un menor valor que el encontrado en el HN II. Por lo que se puede afirmar que el fresno analizado en este estudio nació y vivió en la Ciudad de México.

De acuerdo con los datos obtenidos del árbol y comparados con los valores presentados en zonas clasificadas como limpias, se confirma la relación existente entre las emisiones de CO_2 y el ^{14}C, ya que a mayor cantidad de CO_2 el ^{14}C fijado en los anillos de los árboles es más bajo, esto ocasionado por el efecto de dilución. Lo cual es más sencillo de visualizar en la Gráfica 1.

De acuerdo con la SEDEMA, el CO_2 en la Ciudad de México tiene una tendencia hacia el aumento. Ese incremento se debe a que se trata de una zona urbana en constante crecimiento por lo que la contaminación generada por vehículos, fábricas y actividades humanas antropogénicas genera una alteración considerable en las emisiones de CO_2.

Conclusiones

Durante esta investigación se observó que existe registro de las emisiones de CO_2 sólo a nivel nacional y no regional, además de que estos registros son de emisiones provenientes de las industrias y transporte, dejando de lado las emisiones procedentes de la quema de biomasa y otras fuentes biogénicas.

En esta investigación se logró identificar que el CO_2 está ligado directamente con el ^{14}C, si hay un aumento de CO_2 ocurre una disminución en el ^{14}C, este comportamiento se comprobó con un árbol fresno de la alcaldía de Azcapotzalco, y aunque los datos de variaciones del ^{14}C no precisamente fueron para este lugar si no para datos generales de México se obtuvo una buena comprobación de esta relación.

Se necesitan más estudios de ^{14}C en México para diferentes zonas del país ya que con esto se puede observar el impacto ambiental que sufre nuestro país año tras año, ya que el CO_2 sigue en aumento debido a los sectores de trasporte e industria, siendo un gas de mayor proporción en los gases de efecto invernadero (GEI), teniendo un largo periodo de vida, y seguir buscando alternativas para poder disminuir este gas que afecta a nuestro país, provocando daños a la salud de los habitantes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fis. Arcadio Huerta y a la Dra. María Rodríguez Ceja del LEMA por el apoyo técnico para la realización de esta investigación.

Referencias

Aiken, A. C., Salcedo, D., Huffman, J. A., Ulbrich, I., DeCarlo, P. F., Cubison, M. J., Docherty, K., Sueper, D. T., Worsnop, D., Trimborn, A., Northway, & M., Prevot, A., (2007). *Aerosol Analysis with the High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer at the Urban SuperSite (T0)* in Mexico City during MILAGRO.

Aldape, F y Flores, J. (2005). Elemental composition and source identification of PM 2.5 particles collected in downtown México city. Inter J. of PIXE, 5, 263-270.

Beramendi-Orosco, L. E., Gonzalez-Hernandez, G., Villanueva-Diaz, J., Santos-Arevalo, F. J., Gómez-Martinez, I., Cienfuegos-Alvarado, E. y Urrutia-Fucugauchi, J. (2010). Modern radiocarbon levels for Northwestern Mexico derived from tree rings: A comparison with

Northern Hemisphere zones 2 and 3 curves. *Radiocarbon*, 52, 907-914.

Beramendi-Orosco, L., Gonzalez-Hernandez, G., Martinez-Jurado, A., Martinez-Reyes, A., Garcia-Samano, A., Villanueva-Diaz, J., Amador-Muñoz, O. (2015). Temporal and Spatial Variations of Atmospheric Radiocarbon in the Mexico City Metropolitan Area. Radiocarbon, 57(3), 363-375. doi:10.2458/azu_rc.57.18360.

Bernardoni, V., Calzolai, G., Chiari, M., Fedi, M., Lucarelli, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Riccobono, F., Taccetti, F., Valli, G. y Vecchi, R. (2012) Radiocarbon analysis on organic and elemental carbon in aerosol samples and source apportionment at an urban site in Northern Italy. *Aerosols Science*, 56, 88-99.

Chen Y., and Bond T. C. (2009). Light absorption by organic carbon from wood combustion. Research. *Atmospheric Chemistry and Physics.*

Chow, J. C.; Watson, J. G.; Edgerton, S. A. y Vega, E. (2002) Chemical composition of PM2.5 and PM10 in México city during winter 1997. The Science of the Total Environment. 287, 177-201.

Fahrni, S.M., Gäggeler, H.W., Hajdas, I., Ruff, M., Szidat, S. y Wacker, L. (2010). Direct measurements of small ^{14}C samples after oxidation in quartz tubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 268, 787-789.

Flores J.A., Solís C., Huerta A., Ortiz ME., Rodríguez-Ceja M.G., Villanueva J., Chávez E. (2017). Historic binnacle of 14C/12C concentration in Mexico City. *Physics Procedia* 90, 2-9.

Heal, M. R. (2014). The application of carbon-14 analyses to the source apportionment of atmospheric carbonaceous particulate matter: a review, *Analytical & Bioanalytical Chemistry.* 406, 81-98.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (15 de noviembre de 2007). *inecc.org.* Obtenido de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/296/cap2.html

INECC. (2017, 25 agosto). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGyCEI)*. Datos abiertos. https://datos.gob.mx/busca/dataset/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-inegycei

Josipovic, M., Leal-Liousse, C., Crobeddu, B., Baeza-Squiban, A., Segakweng, C. K., Galy-Lacaux, C., Beukes, J. P., van Zyl, P. G., & Fourie, G. (2019). Aerosol characterisation including oxidative potential as a proxy of health impact: A case of a residential site in a highly industrialised área. Clean Air. *Journal.* 29, 1-16 doi.org/10.17159/2410-972X/2019//29/2.7517.

Levin, I., Kromer, B., Schmidt, M., & Sartorius, H. (2003). A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO2 over Europe by 14CO2 observations. Geophysical Research Letters, 30(23). Marley, N. A.; Gaffney, J. S.; Tackett, M.; Sturchio, N. C.; Heraty, L.; Martinez, N.; Hardy, K. D.; Marchany-Rivera, A.; Guilderson, T.; MacMillan, A. y Steelman, K. (2009*)* The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 1537-1549.

Pérez Evangelista, E. R. (2013). Influencia del manejo en el incremento radial de fresno en dos bosques urbanos de la Comarca Lagunera. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Agraria]. https://1bestlinks.net/jzHwD

PROAIRE-Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire en el Estado de México. (2018). Gob.mx. Recuperado junio 15 de 2022: ttp://proaire.edomex.gob.mx/sites/proaire.edomex.gob.mx/files/files/mis%20pdf/ProAire%202018-2030.pdf

Rodríguez, E. (2017). La dendrocronología y el carbono 14. Laboratorio de dendrodatación. Centro de Investigación Forestal, INIA. https://infomadera.net/uploads/articulos/archivo_3048_10260.pdf

SEDEMA. *Inventarios de Emisiones de la ZMVM*. Sedema. (2018). México. Disponible en: www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=Z6BhnmI=&dc=Zg==

Solís, C., Chávez-Lomelí, E., Ortiz, M. E., Huerta, A., Andrade, E., & Barrios, E. (2014). A new AMS facility in Mexico. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *331*, 233-237.

Stuiver, M. y Polach, H. 1977. Discussion reporting of 14C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363.

Szidat, S. (2009). Radiocarbon Analysis of Carbonaceous Aerosols: Recent Developments. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 63, 157–161.

Szidat, S. (2018). How well can we quantify fossil sources of atmospheric aerosols with 14C. *VERA Seminar*, (p. v). Austria.

Zaveri, R.A., Shaw, W.J., Cziczo, D.J., Schmid, B., Ferrare, R.A., Alexander, M.L., Weickmann, A.M., Worsnop, D.R., Yu, X.Y., Zelenyuk, A. y Zhang, Q. (2012). Overview of the 2010 Carbonaceous Aerosols and Radiative Effects Study (CARES). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7647-7687.

Zhang, X., Pandis, S. N., y Seinfeld, J. H. (2012). Diffusion-Limited Versus Quasi-Equilibrium Aerosol Growth. *Aerosol Science and Technology*, 46, 874–885.

Estimaciones del CO_2 en el sur de la Ciudad de México: 2019-2020

Gómez Chávez Marina Violeta[1], Ortiz Romero Vargas María Elba[2]*

[1]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Departamento de Fí sicaNuclear y Aplicaciones de la Radiacion, LEMA – Instituto de Fí sica Circuito Investigacion Cientí fica SN, Coyoacan, Ciudad de Mexico. C.P. 04510. Mexico.

[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: meorv@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7623-6875

Recibido:
14/junio/2022

Aceptado:
27/diciembre/2022

Palabras clave:
COVID-19,
CO_2 ,
contenido de carbono

Keywords:
COVID-19,
CO_2,
carbon content

RESUMEN

Las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) son un problema a nivel global, que recientemente está tomando más fuerza e interés por su disminución, por parte de las organizaciones internacionales y nacionales encargadas de la prevención de la contaminación y cuidado de la salud y ecosistemas. En este trabajo se realizó una recopilación de datos de las emisiones de CO_2 global y en México, y se observó la variación temporal de las mismas, para determinar si las restricciones obligadas por la pandemia del COVID-19 influyeron sobre ellas. Además de observar el contenido de carbono en muestras de CO_2 y su comportamiento en la Ciudad de México.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO_2) emissions are a global problem, international and national organizations in charge of pollution prevention and health and ecosystems care recently have been gaining more strength and interest in its reduction. In this work, a collection of data on CO_2 global emissions in Mexico were carried out and their temporal variation was observed, to determine if the restrictions imposed by the COVID-19 pandemic influenced them. In addition to observing the carbon content in CO_2 samples and their behavior in Mexico City.

Introducción

El dióxido de carbono (CO_2) es emitido por la quema de combustibles fósiles, residuos y material orgánico (incendios forestales), en mayor volumen por la actividad humana. Esta acción antropogénica afecta el ciclo del carbono, desplazando el equilibrio hacia la atmosfera y alterando así la capacidad de carga de los sumideros de CO_2 (Yoro y Daramola, 2020). Este gas es considerado el principal gas de efecto invernadero, el más importante por su gran volumen de emisión, además de sus características y propiedades químicas que lo convierten en un problema tanto en el ambiente como en la salud humana (SEMARNAT, s.f.), tal manera que lo convierte en un problema ambiental a tratar de forma inmediata.

Según el Régimen de Comercio de Derechos de Emisión de la Unión Europea (RCDE UE), las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) descendieron 13.3% en 2020 con respecto a 2019. Esta reducción fue debida al descenso de 64.1% las emisiones de estos gases en el sector de aerolíneas, seguido del sector energético con 14.9% y el sector fijo con 11.2%. También esta reducción se debió a la transición del uso de carbón como combustible al gas natural en la producción eléctrica (infobae, s.f.).

Cabe mencionar que el efecto invernadero es un fenómeno natural que permite la vida en la tierra, gracias a que mantiene el calor en la biosfera a una temperatura habitable. Pero con las actividades industriales, de transporte y otras que consumen combustibles fósiles, se libera gran cantidad de carbono a la atmósfera, lo que ocasiona el aumento de la temperatura global (SEMARNAT, s.f.).

El Panel Intergubernamental de expertos sobre Cambio Climático (PICC) menciona que se deben tomar medidas más efectivas para evitar el aumento de la temperatura media global y mantenerla por debajo de los 2°C, ya que, si se llegara a superar este rango, existe una alta probabilidad de que los impactos ambientales sean catastróficos (SEMARNAT, s.f.).

México, se ha comprometido en la mitigación del cambio climático al firmar tratados internacionales para la reducción de CO_2, es reconocido por la comunidad internacional como el primer país en desarrollo en contar con una Ley General de Cambio Climático y forma parte de la Convención Marco de las Naciones Unidas contra el Cambio Climático, el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París (SEMARNAT, s.f.).

Investigaciones anteriores han mostrado que los niveles globales de CO_2 han aumentado en un 70% de 1970 a 2002 y la tendencia sigue al alta (Alhorr *et al*., 2014). Sin embargo, esta tendencia se vio ligeramente contrariada en los últimos tres años, debido a las acciones tomadas durante la pandemia ocasionada por un nuevo coronavirus del tipo SARS, el cual llamaron COVID-19 (SARS-CoV-2) (Fundación UNAM, 2022). Este virus comenzó a propagarse rápidamente por todo el mundo, a causa de su fácil vía de contagio, ocasionando una pandemia mundial. Desde entonces, el virus ha pasado por varias mutaciones y contagiado a millones de personas y ha acabado con la vida de otras tantas (Fundación UNAM, 2022). En México, ha ocasionado la muerte de más de 240 906 habitantes, y de los contagiados que se han recuperado (80% en México), han quedado con secuelas leves y graves que afectan su calidad de vida (Fundación UNAM, 2022).

Este nuevo coronavirus ha llegado a cambiar el modo de vida de todos en el mundo, desde cuando se implementaron las medidas preventivas, como usar cubrebocas y no saludar de mano, hasta cuando se cancelaron todas las actividades, se cerraron comercios y el total confinamiento en casa. Estos cambios en la movilidad de las personas impactaron al ambiente de forma mixta: *Positivamente*, ya que, el confinamiento obligó a reducir el consumo de combustibles fósiles en el transporte y la naturaleza comenzó a retomar su territorio, viéndose animales salvajes en las ciudades y los ríos, lagos y mares recuperaron su transparencia, así como la mejora de la calidad del aire. *Negativamente*, ya que, el mismo confinamiento propició el aumento de residuos, debido al uso de plásticos de un solo uso por el servicio de comida a domicilio y compras en tiendas de conveniencia, un volumen alto de cubrebocas usados y material para uso médico contaminado con COVID, como guantes, batas, desinfectantes de manos embotellados, catéteres, entre otros (infobae, s.f.).

Según la revista Nature Climate Change el primer trimestre del año 2020 las emisiones diarias de CO_2 disminuyeron en 17% con respecto a 2019. A pesar de que la pandemia ha alterado la vida ordenando el confinamiento, la disminución del CO_2 se ha reflejado en una pequeña baja de la concentración de este debido al largo tiempo de vida media de este gas. Ya que, en mayo de 2020, se registró la máxima concentración global de CO_2 en la atmósfera, con casi 418 ppm (partes por millón), probablemente la más elevada en los últimos tres millones de años (National Geographic, s.f.). En 2018 la concentración de este gas alcanzó 407.8 ppm y 415

ppm en 2021 (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], s.f.).

En este trabajo se reportan los resultados de las emisiones de CO_2 al sur de la Ciudad de México medidas durante el mes de diciembre de 2020, y se comparan con información obtenida durante una campaña de muestreo de CO_2 en la temporada fría-seca del 2019 (Manzano-Melquiades, 2021)

En adición, en este trabajo se hace una recopilación de datos sobre las variaciones de las emisiones de CO_2 en México, antes, durante y después de la pandemia por COVID-19. Para observar si ésta tuvo un efecto positivo o negativo sobre las emisiones de este gas de efecto invernadero.

Metodología

Emisiones de CO_2

Se realizó una recopilación de datos sobre las emisiones de CO_2 en México antes, durante y después de la pandemia por COVID-19. Para esto se hizo lo siguiente:

1. Búsqueda avanzada sobre el COVID-19 y sus efectos en el ambiente.
2. Recopilación de registros de las emisiones de CO_2 a nivel mundial y nacional.
3. Análisis e interpretación del comportamiento de las emisiones de CO_2.

Concentración de CO_2

Se llevó a cabo una campaña de muestreo de CO_2 en la azotea del edificio del Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IF-UNAM). La recolección de muestras inició el 01 de diciembre del 2019 y concluyó el 31 de diciembre de 2019, diariamente a las 8:00 horas durante 30 minutos con una bomba de vacío de 115 VAC-60 Hz y 1.7 Amp, conectada a un sistema de burbujeo de captura de CO_2 en una solución de KOH. Para obtener una muestra sólida de carbonato (CO_3^{2-}), requerido para la determinación del contenido de carbono, se procedió a agregar cloruro de bario ($BaCl_2$) ($BaCl_2.2H_2O$ Baker Analyzed 0970), a la solución de burbujeo con formación de carbonato de potasio (K_2CO_3), obtenido por titulación, para formar carbonato de bario ($BaCO_3$) sólido. La muestra se centrifugó para garantizar una buena sedimentación de $BaCO_3$ a 4400 rpm por 3 minutos con una centrifuga HERMLE Labnet Z2O6A. Subsecuente a ello, el sobrenadante se decantó, se liofilizó por 24 horas en un sistema de liofilización LABCONCO y se pesó.

Para obtener el contenido de carbono (C), una vez pesada la muestra, se usó la ecuación 1. Se tomaron en cuenta los siguientes datos:

Masa molar de $BaCO_3$ = 197.34 g/mol
C = 12.0107 g/mol
Por lo tanto
C en $BaCO_3$ = (12.0107 g/mol)/(197.34 g/mol)=0.0608
mg C = mg $BaCO_3$ x 0.0608 **ecuación 1**

Posteriormente se obtuvo la concentración una vez que se dividió entre el volumen muestreado en cada muestra, tomando en cuenta la masa inicial de $BaCO_3$.

Resultados y discusión

En el LEMA de la UNAM se realizó una campaña de muestreo de CO_2 en la temporada fría-seca del año (diciembre) 2019. A las muestras obtenidas se les midió el contenido de carbono, el cual se muestra en la Figura 1, y se hace una comparación con las concentraciones de CO2 en el mismo periodo de tiempo, pero para el año 2020, con datos del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.

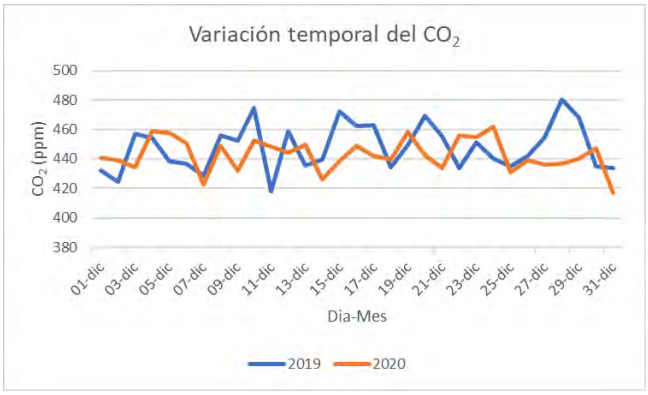


Figura 1. Variación temporal de *CO_2*, tomadas en la temporada fría-seca (diciembre) de los años 2019 y 2020 en el sur de la Ciudad de México, México.

En la figura 1 se presenta la variación temporal de la concentración de CO_2 (ppm) durante los meses de diciembre de 2019 y 2020. El valor promedio de cada uno de los dos años es de 448 y 443, presentando un decremento promedio de 1%, el porcentaje de variación entre el máximo de cada año (480 y 462) corresponde a un decremento de 3.7 % durante el mes de la pandemia. Se puede observar que el CO_2 correspondiente al año 2019 de las muestras varía indistintamente a través de los días, pero muestra un ligero incremento a finales del año, a partir del 20 de diciembre. Este ligero aumento es notable en los días 25 y 31 de diciembre, característicos de los días festivos de Navidad y año nuevo, reflejando la

movilidad de la gente en el sector transporte y práctica de la pirotecnia. Para 2020, la tendencia, aunque ligera, es de disminuir a medida que avanza el mes de diciembre esto a consecuencia de la pandemia por Covid-19.

La figura 3 muestra la tendencia hacia el aumento de las emisiones globales de CO_2. Se puede observar que, en cuatro ocasiones, alrededor de 1974, 1982, 1992 y 2008, estas emisiones han disminuido con respecto a la tendencia inmediatamente anterior. Debidas a, la crisis de petróleo, la crisis de ahorros y préstamos de Estados Unidos, el colapso de la Unión Soviética y la crisis financiera global, respectivamente (Le Quéré *et al.*, 2021). También se pueden observar la evolución de las emisiones del contaminante en dos puntos, en la adopción del Protocolo de Kioto y del Acuerdo de París, en los cuales, el aumento es más lento, pero no se aprecia un cambio notorio como en los periodos anteriormente mencionados.

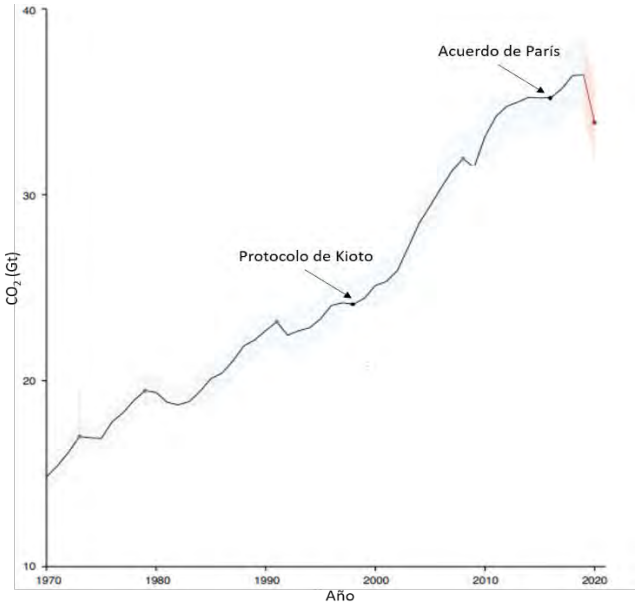


Figura 2. Emisiones de CO_2 a nivel mundial (Gt). Modificado de Le Quéré *et al.*, 2021.

En 2018 el CO_2 se mantuvo constante hasta 2019 para después disminuir abruptamente hacia 2020, este periodo es definitivamente consecuencia de las medidas adoptadas durante la pandemia mundial de COVID-19, principalmente, el cese del sector transporte (Le Quéré *et al.*, 2021).

Particularmente, en México las emisiones de CO_2 en 2020 fueron 407.7 Mt (megatoneladas), éstas disminuyeron 79.9 Mt (16.4%) respecto a 2019. En la figura 3 se puede ver la evolución de las emisiones de CO_2 en México desde 1990 hasta 2020, con una tendencia hacia el aumento hasta 2012, donde se observa una disminución marcada hacia 2014 y posteriormente un ligero y lento aumento debido, posiblemente, a la adopción e incorporación del país al Acuerdo de París.

También se observa que a partir de 2018 las emisiones de CO_2 tienen una tendencia hacia la disminución, llegando a valores que se tuvieron en 2002 de alrededor de 400 Mt del contaminante (datosmacro, s.f.).

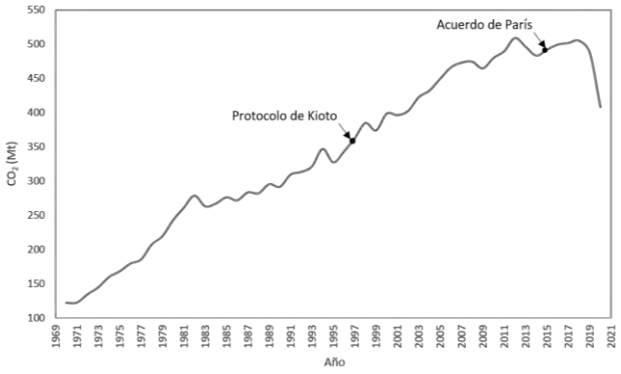


Figura 3. Emisiones de CO_2 en México 1990-2020.

Esto muestra que posiblemente las restricciones obligadas por la pandemia ayudaron a la disminución de las emisiones de CO_2. Aunque, consultando otras fuentes de información, como el banco mundial de datos (Banco Mundial, s.f.) y los inventarios nacionales de emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático [INECC], s.f.), se encontró que, las emisiones del gas en cuestión desde 2017 han ido a la baja (Ver Figura), periodo en el cual no se había presentado la pandemia, por lo cual se puede atribuir a la incorporación de acciones convenidas en el Acuerdo de París, como se mencionó anteriormente.

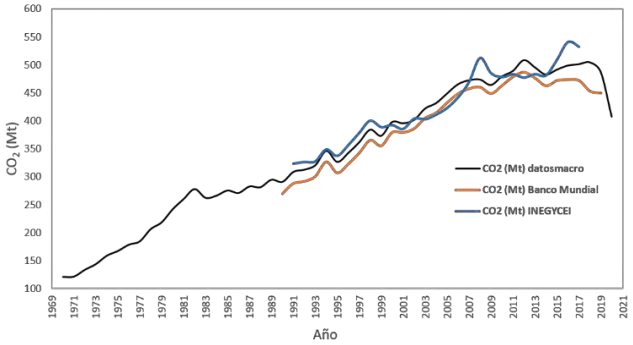


Figura 4. Comparación de registro de emisiones de CO_2 en México por tres diferentes fuentes de información.

Existe distinción entre los registros de las emisiones de CO_2 de cada fuente de información mostradas en la figura 4, esto puede deberse a varios factores, entre ellos: al uso de diferentes técnicas de medición, equipos e

instrumentos utilizados, los sitios de monitoreo y los rubros de fuentes de emisión tomados en cuenta por cada dependencia. Sin embargo, las tendencias generales en el comportamiento del gas se mantienen.

Es de gran interés observar la variación temporal de las emisiones de CO_2, debido a que este gas afecta de forma directa al ambiente y a la salud de la población, en especial, a las más vulnerables como los adultos mayores, infantes, personas con enfermedades respiratorias y cardiovasculares y, en especial, a las que se contagiaron de COVID-19 y padecen de secuelas. Ya que este gas puede incrementar o influir en los síntomas de las secuelas o desencadenar otras.

Se sabe que el virus SARS-CoV-2 es capaz de afectar los pulmones, riñones, arterias, corazón, cerebro e intestinos, y es por esto que se pueden presentar una gran variedad de síntomas y/o secuelas como: dolor de garganta y cabeza, tos seca, diarrea, fiebre, cansancio extremo, dolores musculares y pérdida total o parcial del gusto y olfato. Incluso en personas que padecen del síndrome Post-COVID, pueden experimentar falta de aire y dolor de pecho.

Ahora bien, el carbono presente en el CO_2, tienen efectos negativos sobre la salud humana y están relacionados con el incremento en la frecuencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares en la población (Josipovic et al., 2019). Por lo que en conjunto con las secuelas del COVID-19, se pueden agravar los síntomas de la población vulnerable.

El COVID-19 se comenzó a propagar a finales del año 2019, dentro del periodo de muestreo de este trabajo. Sin embargo, en México la declaración de pandemia llegó hasta marzo del 2020, por lo que, en estos resultados, todavía no se puede reflejar el impacto sobre las emisiones de CO_2.

Una vista más detallada del comportamiento del carbono a través del tiempo, permite observar eventos o fenómenos locales o regionales que aportan conocimiento del comportamiento de contaminantes importantes, como lo es el CO_2, para el monitoreo y toma de decisiones en materia de calidad del aire de instituciones gubernamentales para la futura implementación de acciones para la prevención y disminución de la contaminación.

La tendencia global del CO_2 va en aumento, existen eventos globales o regionales de pequeña duración en los que las emisiones se han mantenido constantes o ligeramente disminuidas, pero ningún indicio de que la tendencia se invierta.

La pandemia pudo haber contribuido en la disminución de las emisiones globales del CO_2, principalmente por la suspensión de actividades y consecuente inutilización de vehículos de transporte. Esto se refleja en las emisiones particulares de los países, como se observó en México, a pesar de ser un país en desarrollo que no posee la infraestructura y tecnologías ambientalmente amigables.

Se necesitan más estudios complementarios para observar el comportamiento del CO_2 y ligarlo a eventos ambientales específicos. Y se debe poner más esfuerzo de la población en general y de las instituciones gubernamentales en materia ambiental, para la disminución o paro en el aumento de las emisiones de este gas que representa la mayor proporción en los gases de efecto invernadero (GEI) y que tiene un largo periodo de vida media.

Conclusiones

Durante esta investigación se observó que existe un ligero aumento de carbono atmosférico en los días 25 y 31 de diciembre, característicos de los días festivos de Navidad y año nuevo, reflejando la movilidad de la gente en el sector transporte y práctica de la pirotecnia.

En adición, esta investigación observó que existen pocas fuentes de información sobre registros de las emisiones de CO_2. Y las pocas que hay, sólo reportan valores a nivel nacional y no regional, que podrían ayudar a conocer y cuantificar las fuentes de emisión del contaminante e implementar acciones para su reducción.

En esta investigación se logró identificar que las emisiones de CO_2 en México han ido en aumento hasta 2018, cuando comenzó una pequeña disminución. Todavía no se puede corroborar que este cambio se deba a las restricciones implementadas por la pandemia, pero si se puede decir que contribuyó de una manera significativa. Cabe mencionar que, la incorporación de México al Acuerdo de París, pudo haber contribuido de alguna forma.

Un fenómeno global como la pandemia por COVID-19 marcó una disminución abrupta en las emisiones de este gas de efecto invernadero, pero se requiere de próximos monitoreo y registro del mismo en el futuro para seguir observando su comportamiento.

Referencias

Alhorr, Y., Eliskandarani, E. y Elsarrag, E. (2014). Approaches to reducing carbon dioxide emissions in the built environment: Low carbon cities, *International Journal of Sustainable Built Environment*, 3, 2, 167-178. ISSN 2212-6090.

Banco Mundial. (s.f.). Emisiones de CO2 (kt) – México. https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?end=2019&locations=MX&start=1990&view=chart datosmacro. (s.f.). México–Emisiones de CO_2.

https://datosmacro.expansion.com/energia-y-medio-ambiente/emisiones-co2/mexico.

Fundación UNAM. (s.f.). Síndrome Post-COVID: las secuelas del SARS-CoV-2. https://www.fundacionunam.org.mx/unam-al-dia/sindrome-post-covid-las-secuelas-del-sars-cov-2/.

Infobae. (s.f.). Cuáles son los impactos ambientales que ha generado la pandemia por COVID-19 desde su llegada. https://www.infobae.com/america/tendencias-america/2021/06/05/cuales-son-los-impactos-ambientales-que-ha-generado-la-pandemia-por-covid-19-desde-su-llegada/.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (s.f.). Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGyCEI) 1990-2019. https://datos.gob.mx/busca/dataset/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-inegycei.

Josipovic, M., Leal-Liousse, C., Crobeddu, B., Baeza-Squiban, A., Segakweng, C.K., Galy-Lacaux, C., Beukes, J.P., van Zyl, P.G. y Fourie, G. (2019). Aerosol characterisation including oxidative potential as a proxy of health impact: A case of a residential site in a highly industrialised área. *Clean Air Journal*. https://doi.org/10.17159/2410-972X/2019/v29n2a1

Le Quéré, C., Peters, G. P., Friedlingstein, P., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Davis, S. J., ... y Jones, M. W. (2021). Fossil CO2 emissions in the post-COVID-19 era. *Nature Climate Change*, 11(3), 197-199.

Manzano-Melquiades, Z., Ortiz-Romero Vargas, M. E., Solís-Rosales, C. y Gómez-Chávez, M. V. (2021). Uso del isótopo 14C como trazador de fuentes de emisión de CO2. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2021, 7, 187-191. 5-0

National Geographic. (s.f.). El descenso de las emisiones de carbono por la pandemia no ralentizará el cambio climático. https://www.nationalgeographic.es/ciencia/2020/05/descenso-emisiones-de-carbono-por-pandemia-no-ralentizara-cambio-climatico.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (s.f.). México trabaja en la reducción de CO2 y en fortalecer la adaptación al cambio climático. https://www.gob.mx/semarnat/articulos/dia-mundial-por-la-reduccion-de-las-emisiones-de-carbono-co2?idiom=es.

Yoro, K. O., y Daramola, M. O. (2020). CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In Advances in carbon capture (pp. 3-28). Woodhead Publishing.

Química Verde

Predicción del potencial de líquidos iónicos en la disolución de lignocelulosa y modelación integral del proceso

Cruz Segundo Carlos Manuel[1], Sánchez Orozco Raymundo[1], Timoteo Cruz Beatriz[2]*, Bernal Martínez Lina Agustina[1]

[1]División de Ingeniería Química, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, Jocotitlán, 50700, Estado de México, México.

[2]Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 14.5, Toluca, 50200, Estado de México, México.

*Autor para correspondencia: beatriz.timoteo@tesjo.edu.mx

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
29/diciembre/2022

Palabras clave:
Lí quidos ionicos,
COSMO-RS,
Aspen Plus

Keywords:
Ionic liquids,
COSMO-RS,
Aspen Plus

RESUMEN

Las biorrefinerías constituyen procesos sostenibles de conversión de biomasa a productos de valor agregado. En este contexto, disolventes verdes como los líquidos iónicos (LI´s) pueden emplearse para producir disoluciones homogéneas de lignocelulosa. En el presente trabajo se modeló la disolución de celulosa, hemicelulosa y lignina en los LI's [Bmim]Cl, [Emim]Cl, [Emim]Ac, [Amim]Cl y [Bmim]Br. Se estimó la interacción molecular soluto-disolvente utilizando el modelo de cribado tipo conductor para solvatación real (COSMO-RS). De acuerdo con los resultados predichos por COSMO-RS, el LI con mejor capacidad de disolución fue [Emim]Ac, mismo que se utilizó para simular la disolución de componentes lignocelulósicos en Aspen Plus. El sistema modular secuencial involucró tres etapas: disolución, regeneración y recuperación de solventes, se logró separar 15.3 kg/h de hemicelulosa, 29.5 kg/h de celulosa y 5.6 kg/h de lignina partiendo de una carga de biomasa equivalente a 50 kg/h. La recuperación de EmimAc alcanzó en 77.54% del flujo total alimentad.

ABSTRACT

Biorefineries are sustainable processes for converting biomass to value-added products. In this context, green solvents such as ionic liquids (LI s) can be used to produce homogeneous lignocellulose solutions. In the present work the dissolution of cellulose, hemicellulose and lignin was modeled in the LI's [Bmim]Cl, [Emim]Cl, [Emim]Ac, [Amim]Cl and [Bmim]Br. The solute-solvent molecular interaction was estimated using the conductive screening model for real solvation (COSMO-RS). According to the results predicted by COSMO-RS, the LI with better dissolution capacity was [Emim]Ac, which was used to simulate the dissolution of lignocellulosic components in Aspen Plus. The sequential modular system involved three stages: dissolution, regeneration, and recovery of solvents, 15.3 kg/h of hemicellulose, 29.5 kg/h of cellulose and 5.6 kg/h of lignin was separated from a biomass load equivalent to 50 kg/h. EmimAc recovery reached 77.54% of the total flow fed.

Introducción

El crecimiento de la población está generando problemáticas relacionadas con el agotamiento de las fuentes de energía (Amini et al., 2021; Brandt et al., 2017). El drástico aumento en el uso de combustibles fósiles agudiza el cambio climático, aumenta la contaminación atmosférica, reduce la biodiversidad y finalmente conduce al agotamiento de los recursos naturales. Por lo anterior, se ha impulsado el desarrollo de fuentes sustentables de energía como los biocombustibles que se obtienen de biomasa lignocelulósica (Halder et al., 2019) y provienen fundamentalmente de árboles, plantas y desechos de animales; de la agroindustria (residuos de maíz, café, arroz), de aserraderos (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de residuos sólidos urbanos (residuos de frutas y vegetales) (Liu et al., 2018; Sorn et al., 2019). Los polímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos; celulosa, hemicelulosa y lignina se separan por fraccionamiento y posteriormente se purifican (Semerci and Ersan, 2021).

La hidrólisis de la lignocelulosa se realiza con el fin de romper la capa de lignina que protege la celulosa y la hemicelulosa, para que la biomasa sea más accesible a la digestión (Haldar and Purkait, 2020; Zakaria et al., 2017). Existen varios tipos de pretratamiento de materiales lignocelulósicos: físicos (mecánico e irradiación), químicos (álcalis, ácidos, oxidantes, organosolventes), fisicoquímicos (hidrotérmico, explosión de vapor) y biológicos (microorganismos, enzimas), y su eficiencia varía según la biomasa y tipo de pretratamiento (Morales et al, 2016).

El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con líquidos iónicos (LI's) es una tecnología emergente que permite favorecer la hidrólisis de la biomasa en azúcares (da Costa Lopes et al., 2018; Glińska et al., 2021; Timoteo-Cruz et al., 2022). La disolución en LI facilita de una forma extraordinaria la hidrólisis de los biopolímeros (celulosa y hemicelulosa), debido a la eliminación de las barreras de protección estructurales como los enlaces de Van-der-Wals y puentes de hidrógeno (Mesa et al., 2020; Mohd et al., 2017).

Dado que los líquidos iónicos se pueden combinar libremente a partir de diferentes cationes y aniones, los posibles candidatos son numerosos (Castellano, 2017). Por lo tanto, un método eficiente para la selección de líquidos iónicos con respecto a su poder disolvente es obligatorio para encontrar una combinación óptima (Pascual, 2019).

La técnica COSMO-RS es un método novedoso para predecir las propiedades termodinámicas de fluidos puros y mixtos que son importantes en muchos ámbitos de la ingeniería química. Se ha demostrado que es eficaz para predecir las propiedades de los LI. Los modelos COSMO, permiten la predicción de equilibrios sin la necesidad de ajustes por regresión a partir de resultados experimentales. Así, debido a la falta de resultados experimentales de mezclas en las que se ven involucrados los líquidos iónicos, el empleo de modelos COSMO es una buena alternativa para la predicción de equilibrios líquido vapor empleando las distribuciones superficiales de carga polarizada (perfiles sigma) de los compuestos involucrados para la predicción de coeficientes de actividad (Balchandani and Singh, 2021; Chu and He, 2019). Algunas publicaciones también han informado sobre la idoneidad de usar COSMO-RS para predecir las solubilidades de celulosa en LI´s (Chu and He, 2019).

En este trabajo se propone el análisis COSMO-RS/Aspen Plus de las propiedades de solutos (celulosa, hemicelulosa y lignina) y de los disolventes LI´s, así como de las interacciones intermoleculares entre los componentes de la mezcla que determinan la solubilidad.

Metodología

Simulación computacional a través del método COSMO-RS

Para describir el comportamiento electrostático de los disolventes se eligió el modelo COSMO-RS, a través del cual se ingresó la línea de entrada molecular simplificada "SMILE" de cada uno de los compuestos, con el propósito de determinar las propiedades fisicoquímicas de los mismos. Posteriormente se estudió la interacción entre cada uno de los LI´s ([Bmim]Cl, Emim]Cl, [Emim]Ac, [Amim]Cl, [Bmim]Br) para la celulosa, hemicelulosa y lignina.

Para conocer cuál de los LI's es el que posee la mejor capacidad de disolución ante los compuestos lignocelulósicos, primero se obtuvieron las gráficas de solubilidad. Posteriormente para ampliar el estudio se determinaron los diagramas de solvatación y se generó el estudio de perfiles sigma. Todo lo anterior permitió conocer cuál de los LI's presenta una mejor capacidad de disolución ante los compuestos lignocelulósicos, y así de esa manera emplearlo en la simulación del proceso de disolución.

Modelado del proceso de pretratamiento en ASPEN PLUS

Para simular la solubilización de los componentes lignocelulósicos con líquido iónico, se empleó el simulador de procesos químicos Aspen Plus V11.0 (Versión de prueba). Inicialmente se construyó un diagrama de flujo de procesos que involucró tres etapas: i) Disolución; ii) regeneración y iii) recuperación de solvente. Debido a que la base de datos de Aspen Plus no contiene líquidos iónicos, previamente se evaluaron las propiedades fisicoquímicas a través del simulador molecular COSMO-RS y posteriormente, dichas propiedades se trasladaron a la base de datos de Aspen Plus. Enseguida, se establecieron las condiciones de operación de cada unidad de proceso y así mismo, se definió la composición de las corrientes de entrada con base en la información experimental obtenida de forma preliminar. Cabe mencionar que para la simulación se utilizaron compuestos equivalentes a la hemicelulosa (xilano) y lignina (alcohol p-cumarílico) debido a que son moléculas complejas y tampoco se encuentran definidas en Aspen Plus.

Resultados y discusiones

Especificación de entrada lineal molecular simplificada o SMILES en COSMO-RS

Tabla 1. Fórmula SMILE de líquidos iónicos y de componentes lignocelulósicos.

Compuesto	Fórmula SMILE
Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	CCCCn1cc[n+](C)c1.[Cl-]
Cloruro de 1-etil-3metilimidazolio	CCn1cc[+](c1)c1.[Cl-]
Acetato de 1-etil-3-metilimiazolio	[O-]C(=O)C.Cn1cc[n+](c1)C
Cloruro de 1-amino-3-metilimidazolio	C=CCn1cc[n+](c1)C.[Cl-]
Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio	CCCCn1cc[n+](c1)C.[Br-]
Celulosa	COC1OC(CO)C(OC2OC(CO)C(OC)C(O)C2O)C(O)CO
Xilano	*OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)O*
Alcohol p-coumarílico	OC/C=C/c1ccc(cc1)O

Las cadenas SMILES se emplearon como una forma compacta de representar a las moléculas en lugar de sus nombres químicos sistemáticos en COSMO-RS. Fue necesario extraer la estructura molecular de dichos compuestos en las bases de datos PubChem (NCBI, 2021) y NIST Chemistry WebBook (NIST, 2021) para posteriormente convertir a estructuras SMILES canónicas (Tabla 1) a través de ACD/ChemSketch 10.0 en su versión de prueba.

Estimación de propiedades termodinámicas

Las propiedades específicas de los líquidos iónicos y componentes lignocelulósicos fueron estimadas por el método COSMO-RS en la Tabla 2 se muestran las propiedades más importantes estimadas para cada uno de los compuestos estudiados.

Estas propiedades permitieron generar los datos que para dar paso al análisis de la solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en los diferentes líquidos iónicos y una vez seleccionado el disolvente por medio de sus propiedades fisicoquímicas, se propuso la simulación del proceso en el software Aspen Plus.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas estimadas en COSMO-RS para los líquidos iónicos.

Propiedad	*Compuesto*				*Unidades*
	a	b	c	d	
Peso molecular	174.0	146.0	170.1	808.2	g/mol
Punto de ebullición	223.8	457.9	501.8	983.2	°C
Presión vapor	1	1	1	1	atm
Presión crítica	29.3	37.1	29.8	13.7	atm
Temperatura crítica	450.9	679.1	789.1	1491.9	°C
Factor acéntrico	-	-	-	-	-
Volumen crítico	571	440	534	1997	cm^3/mol
Densidad del líquido	1.0	1.1	1.0	1.4	g/cm^3

[a][Bmim]Cl [b] Emim]Cl [c] [Emim]Ac [d] Hemicelulosa

Análisis de solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en líquidos iónicos a través de CSOMOS-RS

Se realizó las estimaciones de la solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1, 2 y 3) respectivamente, esta evaluación se estimó en un intervalo de temperatura de 25 a 120 °C. Se puede observar que el grado de solubilidad en los tres casos incrementa a medida que la temperatura lo hace y que la eficiencia de los líquidos iónicos para el solubilizar celulosa, hemicelulosa y lignina tiene el siguiente orden [Emim]Ac> [Emim]Cl> [Amim]Cl> [Bmim]Cl> [Bmim]Br. De acuerdo con el

análisis realizado a través del método COSMO-RS se identificó que el [Emim]Ac fue el líquido iónico que presentó una mejor capacidad de disolución.

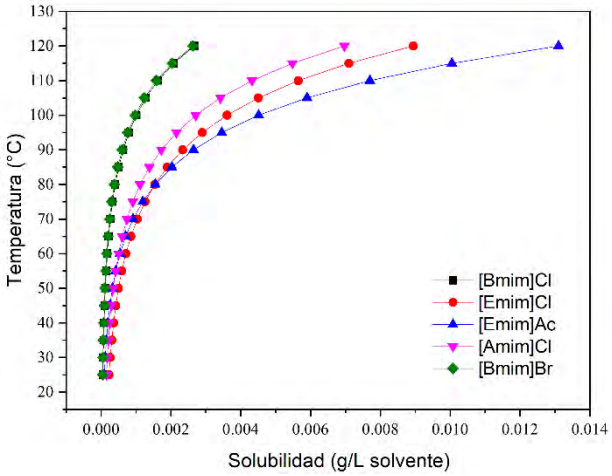


Figura 1. Perfiles de solubilidad de celulosa en LI´s

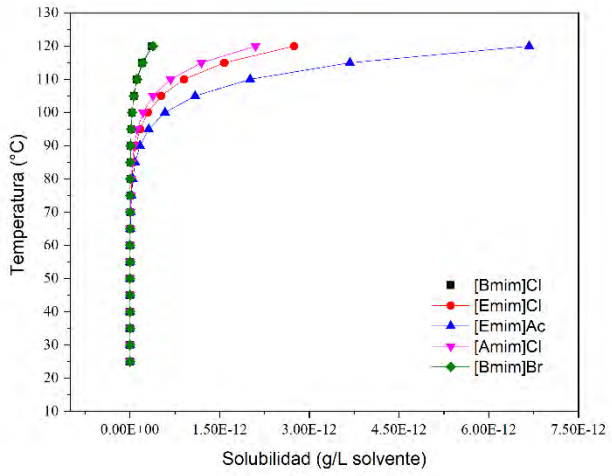


Figura 2. Perfiles de solubilidad de hemicelulosa en LI´s

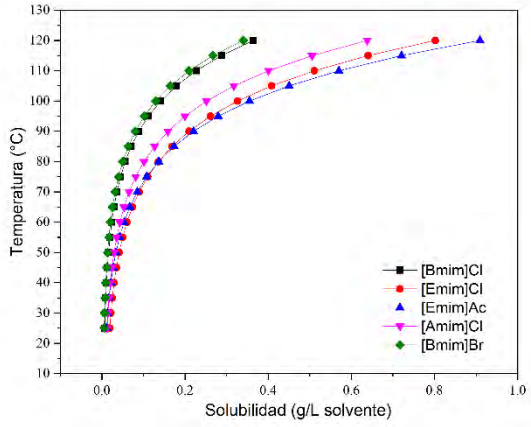


Figura 3. Perfiles de solubilidad de lignina en LI´s

Distribución de carga a nivel molecular

En la Figura 4 se muestra el diagrama de solvatación en 3D de la celulosa y el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. La distribución de carga se analiza de forma cualitativa debido a que simplemente es posible observar la capacidad que tiene cada uno de los compuestos de manera independiente para ceder o recibir enlaces de hidrógeno. Para definir con más detalle la formación de nuevos enlaces hidrógeno entre disolvente y soluto, se cuantificó en términos de perfiles sigma como se muestra en la Figura 5, donde se observa las bondades de cada uno de los compuestos para ceder o recibir enlaces de hidrógeno. En dichos diagramas se observa que la distribución de carga va de -0.01 e/A^2 color azul (carga negativa) a +0.01 e/A^2 color rojo (carga positiva), mientras que la parte no polar se muestra en los colores verde y amarillo. La carga negativa se debe a la capacidad del compuesto para donar enlaces de hidrógeno a la región de carga positiva de la molécula considerada como soluto (celulosa y/o hemicelulosa) dando como resultado la formación de nuevos enlaces.

En la Figura 4 se observa que la celulosa presenta una región de mayor carga positiva, lo que evidencia una alta capacidad para ceder enlaces de hidrógeno, esto debido a la composición de su estructura molecular, la cual está conformada por cadenas de monosacáridos unidas por puentes de hidrógeno. Es evidente que el líquido iónico, presenta una región con mayor carga negativa, convirtiéndose en el receptor de enlaces de hidrógeno provenientes de la biomasa y promoviendo de esta manera la separación de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

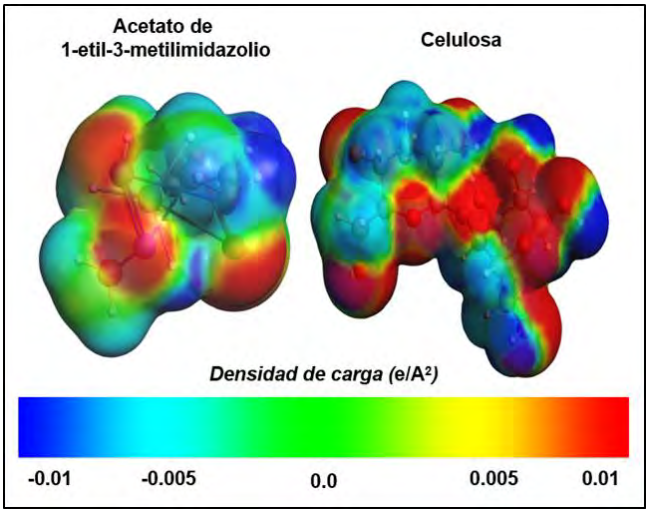


Figura 4. Diagramas de solvatación generados en COSMO-RS para [Emim]Ac y celulosa.

Estudio de perfiles sigma

Los perfiles sigma son una herramienta de análisis para interpretar cualitativamente las interacciones soluto–disolvente a través de la distribución de carga superficial asociada a la estructura molecular de cada uno de los compuestos. De esta manera, fue posible ampliar el análisis cuantitativo de selectividad y coeficiente de distribución proporcionado por COSMO-RS.

En la Figura 5 se aprecia que el líquido iónico [Emim]Ac tiene dos picos, el pico más marcado corresponde a la zona de carga positiva, lo que lleva a inferir que el [Emim]Ac tiene mejor capacidad para formar enlaces de hidrógeno, ya que en la región dadora de enlaces de hidrógeno el pico es menos intenso. La buena capacidad que presenta este compuesto para formar enlaces de hidrógeno se debe a que en su estructura presenta el anión Ac-. Mientras que por el otro lado la celulosa, xilano y el alcohol p-coumarílico de acuerdo con la ubicación de los picos, se encuentran tanto en la parte positiva como negativa, es decir, son compuestos con la capacidad de tanto de ceder como de recibir enlaces de hidrógeno. Al comparar la capacidad de los compuestos para ceder o recibir enlaces de hidrógeno de acuerdo con los perfiles sigma y los diagramas de solvatación, se infiere que el líquido iónico [Emim]Ac es un buen disolvente para la extracción de la celulosa, hemicelulosa y lignina de materiales lignocelulósicos y que estos a su vez pueden ser convertidos a productos de valor agregado.

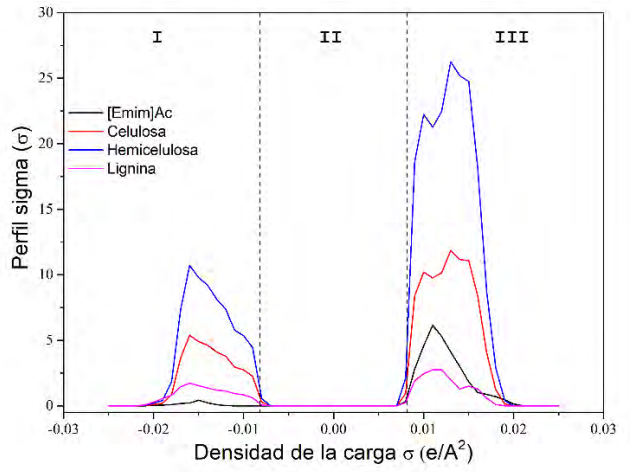


Figura 5. Perfiles sigma (σ) de [Emim]Ac, Celulosa, Hemicelulosa y Lignina.

Modelado del proceso de pretratamiento en ASPEN PLUS

Para definir en Aspen Plus componentes no convencionales como la biomasa, se requirió conocer los siguientes parámetros: calor de combustión, densidad másica, análisis proxanal, análisis ultanal, análisis sulfanal, análisis general y finalmente la distribución del tamaño de partícula.

Para definir en Aspen Plus el líquido iónico [Emim]Ac, el xilano y el alcohol p-coumarílico, se consideraron algunas de las propiedades del tipo escalar estimadas en COSMO-RS. Lo anterior, teniendo en cuenta que el xilano fue considerado como el equivalente de la hemicelulosa y el alcohol p-coumarílico fue el representativo para la lignina para el desarrollo de la simulación.

a) Simulación del proceso de disolución

Una vez definidos los compuestos de interés, se construyó el diagrama de flujo del modelo de simulación que se muestra en la Figura 6**.** El proceso está conformado por tres etapas:

I) Etapa de Disolución. En esta primera fase del proceso se llevó a cabo la disolución o fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica en sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina). La biomasa reacondicionada ingresa al molino con el fin de disminuir el tamaño de partícula y así aumentar el área de contacto entre el líquido iónico (disolvente) y la biomasa (soluto). Posteriormente la biomasa pasa a un reactor estequiométrico en el cual se mezcla con el líquido iónico [Emim]Ac, al interactuar el soluto y el disolvente a nivel molecular existe la ruptura de enlaces hidrógeno promoviendo la separación de los compuestos principales de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). Una vez terminada la reacción, los productos celulosa, hemicelulosa, lignina y líquido iónico ingresan a un mezclador donde se adiciona dimetil sulfóxido (DMSO) para disminuir la viscosidad del líquido iónico y con esto, promover un mejor contacto entre los componentes. Posteriormente la mezcla anterior pasa a un separador en el cual se separa la biomasa no disuelta la cual está constituida por hemicelulosa y lignina.

II) Etapa de regeneración. Para la etapa intermedia tiene como objetivo la separación de la celulosa de los compuestos que conforman la mezcla, del producto de reacción, por lo que fue necesario adicionar una solución de acetona-agua al 50:50 que hace que las partículas de celulosa precipiten previa centrifugación, la cual pasa a la etapa de recuperación.

III) Etapa de recuperación de solventes. Se llevó cabo la separación de cada uno de los solventes (acetona, agua, LI y DMSO) en función de su punto de ebullición a través de un arreglo de columna de destilación, inicialmente se separa la acetona, mientras que en la segunda columna se obtiene como destilado el agua, finalmente en las últimas columnas se separa la mezcla del líquido iónico y el DMSO, donde se obtiene en la parte superior el DMSO

y en la parte inferior el líquido iónico, esto debido a que el DMSO presenta un menor punto de ebullición respecto al líquido iónico. Estos solventes obtenidos se pueden reutilizar para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica.

Para el proceso de pretratamiento con recirculación de solventes debido al balance de materia se obtienen los siguientes datos de entrada y salida. Se considero una base de 50 kg/h de BL (reactor B1), después de la etapa de disolución se obtienen 15.3 Kg/h de hemicelulosa (separador B3), al final de la etapa de regeneración (separador B8) se obtienen 29.5 kg/h de celulosa y 5.6 kg/h de lignina (centrifuga B6). De igual forma 50 kg/h de LI son alimentados en el reactor B1, se recirculan 45.3 kg/h (columna B2) con una pureza del 77.5%, en el caso del DMSO, ingresa 10 kg/h (mezclador B11) encontrándose dentro del sistema un flujo de 107.7 kg/h y logrando recircularse 93.77 kg/h (columna B11) con una pureza del 85.25%. Finalmente, el caudal de entrada del agua es de 10 kg/h (mezclador B7) y dentro del sistema el flujo corresponde a 97.70 kg/h de los cuales se recirculan 90.08 kg/h (columna B13) con una pureza del 91.92% y para la acetona se tiene un caudal de entrada de 1 kg/h (mezclador B7) y dentro del sistema el flujo es de 89.10 kg/h, del cual se recirculan 88.10 kg/h (columna B4) con pureza de 93.01% (Figura 6).

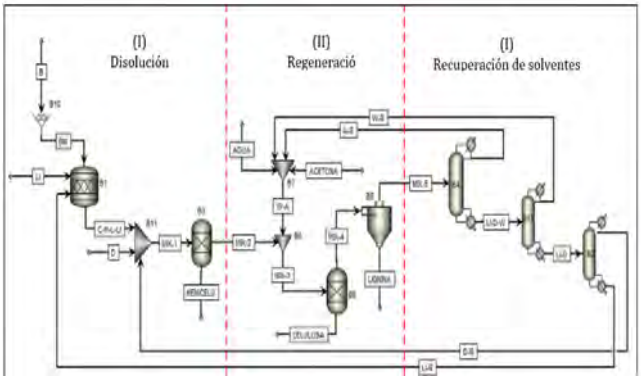


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de disolución de biomasa lignocelulósica con [Emim]Ac.

Conclusiones

La simulación del proceso integrado demostró ser una herramienta muy útil para seleccionar el líquido iónico más adecuado para el fraccionamiento de biomasa de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de disolver materiales lignocelulósicos. Además, esto permite la reducción de tiempos y experimentos en la identificación del líquido iónico más adecuado para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica con el objetivo de extraer sus principales componentes lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina).

En este trabajo, se evaluó el potencial de cribado de LI´s basado en el método COSMO-RS con respecto a su poder de disolución. Los factores clave de la disolución de componentes lignocelulósicos en los LI´s seleccionados fueron las interacciones dominantes de enlaces H y fuerzas de van der Waals, que resumen las múltiples interacciones de solvatación y se caracterizan en su conjunto por las propiedades termodinámicas calculadas en COSMO-RS. Por lo tanto, la aplicación de COSMO-RS/Aspen Plus es una herramienta relativamente barata desde el punto de vista computacional una vez que se dispone de la información necesaria y adecuada para un análisis cuantitativo rápido.

Agradecimientos

Al Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán por proporcionar los espacios necesarios para la realización de este trabajo de investigación.

Referencias

Amini, E., Valls, C., Roncero, M.B., 2021. Ionic liquid-assisted bioconversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added products. *J Clean Prod 326*, 129275. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129275

Balchandani, S., Singh, R., 2021. Thermodynamic analysis using COSMO-RS studies of reversible ionic liquid 3-aminopropyl triethoxysilane blended with amine activators for CO2 absorption. *J Mol Liq 324,* 114713. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114713

Brandt, A., Gschwend, F., Fennell, P., Lammens, T.M., Tan, B., Weale, J., Hallett, J., 2017. An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. *Green Chem 19*, 3078–3102.
https://doi.org/10.1039/c000000x/

Chu, Y., He, X., 2019. MoDoop: An Automated Computational Approach for COSMO-RS Prediction of Biopolymer Solubilities in Ionic Liquids. *ACS Omega 4*, 2337–2343. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03255

da Costa Lopes, A.M., Lins, R.M.G., Rebelo, R.A., Lukasik, R.M., 2018. Biorefinery approach for lignocellulosic biomass valorisation with an acidic ionic liquid. *Green Chem 20,* 4043–4057.
https://doi.org/10.1039/C8GC01763H

Glińska, K., Gitalt, J., Torrens, E., Plechkova, N., Bengoa, C., 2021. Extraction of cellulose from corn stover using designed ionic liquids with improved reusing capabilities. *Process Saf Environ Prot 147,* 181–191. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.035

Haldar, D., Purkait, M.K., 2020. Lignocellulosic conversion into value-added products: *A review. Process Biochem 89,* 110–133. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001

Halder, P., Kundu, S., Patel, S., Ramezani, M., Parthasarathy, R., Shah, K., 2019. A Comparison of Ionic Liquids and Organic Solvents on the Separation of Cellulose-Rich Material from River Red Gum. *Bioenergy Res 12*, 275–291. https://doi.org/10.1007/s12155-019-09967-8

Liu, Z., Li, L., Liu, C., Xu, A., 2018. Pretreatment of corn straw using the alkaline solution of ionic liquids. *Bioresour Technol 260,* 417–420. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.117

Mesa, L., Valerio, V.S., Soares Forte, M.B., Santos, J.C., González, E., da Silva, S.S., 2020. Optimization of BmimCl pretreatment of sugarcane bagasse through combining multiple responses to increase sugar production. An approach of the kinetic model. *Biomass Convers Biorefinery*.https://doi.org/10.1007/s13399-020-00792-0

Mohd, N., Draman, S.F.S., Salleh, M.S.N., Yusof, N.B., 2017. Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review, in: *AIP Conference Proceedings. p.* 020035. https://doi.org/10.1063/1.4975450

Semerci, I., Ersan, G., 2021. Hornbeam pretreatment with protic ionic liquids: Cation, particle size, biomass loading and recycling effects. *Ind Crops Prod 159,* 113021. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113021

Sorn, V., Chang, K.L., Phitsuwan, P., Ratanakhanokchai, K., Dong, C. Di, 2019. Effect of microwave-assisted ionic liquid/acidic ionic liquid pretreatment on the morphology, structure, and enhanced delignification of rice straw. *Bioresour Technol 293*, 121929. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121929

Timoteo-Cruz, B., Gomez-Espinosa, R.M., Sanchez-Orozco, R., Garcia-Sánchez, J.J., Ureña-Núñez, F., Roa-Morales, G., 2022. Pretreatment of Typha latifolia biomass with imidazolium ionic liquid as a strategy for sugar production. *Biomass Convers Biorefinery*. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02685-w

Zakaria, S.M., Idris, A., Alias, Y., 2017. Lignin extraction from coconut shell using aprotic ionic liquids. *BioResources 12,* 5749–5774. https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774.

Síntesis de nanopartículas de plata preparadas con extracto de *Pimpinella anisum*

Meléndez Balbuena Lidia*, Hernández Girón José Martín, Ruiz Tagle Alejandro Cesar, Arroyo Carranza Maribel, Soto López Ismael

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Avenida San Claudio y 18 sur, Colonia San Manuel, Ciudad Universitaria. Puebla, Pue. C.P. 75570. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com ORCID *: 0000-0002-4664-5221

Recibido:
18/mayo/2022

Aceptado:
10/diciembre/2022

Palabras clave:
Nanopartí ɑlas,
vegetales,
plata

Keywords:
Nanoparticles,
vegetables,
silver

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de nanopartículas de plata utilizando como agente reductor el extracto de *Pimpinella anisum*. Las nanopartículas de plata preparadas por este método fueron caracterizadas utilizando la espectroscópicas de UV-visible, técnica basada en la identificación de la presencia de la banda de absorbancia en la región visible entre los 400 nm (banda del plasmón de resonancia), característica de las nanopartículas de plata. Y del escaneo de las muestras por medio de Microscopía de Fuerza Atómica AFM (*atomic force microscopy)*, técnica que proporcionó información acerca de la distribución, tamaño y forma de las nanopartículas de plata. Las nanopartículas preparadas mostraron una forma esférica con característica de polidispersas. Ya preparadas las nanopartículas de plata AgNPs se realizaron pruebas como antimicrobiano con empaques de frutas.

ABSTRACT

In this work, the results of the synthesis of silver nanoparticles using *Pimpinella anisum* extract as reducing agent are presented. The silver nanoparticles prepared by this method were characterized using UV-visible spectroscopy, a technique based on the identification of the presence of the absorbance band in the visible region between 400 nm (plasmon resonance band), characteristic of the silver nanoparticles. And through the scanning of the samples by means of Atomic Force Microscopy AFM (atomic force microscopy), a technique that provided information about the distribution, size and shape of the silver nanoparticles. The prepared nanoparticles showed a spherical shape with a polydisperse characteristic. Once the AgNPs silver nanoparticles were prepared, tests were carried out as antimicrobial with fruit packaging.

Introducción

El trabajo de investigación se encuentra enmarcado dentro de la nanotecnología, ciencia que se ha desarrollado vertiginosamente en los últimos años. Ello debido a que describe la creación de materiales en el rango manométrico entre 1 a 100 nm. Dentro de esta área se encuentran nanoestructuras metálicas como es el caso de la plata, que en forma de nanopartículas presentan propiedades muy interesantes como elevada conductividad eléctrica, propiedades magnéticas, ópticas y microbiológicas, que las hacen candidatas a innumerables aplicaciones en diversos campos de la tecnología y la medicina (Aguilar y Zanella, 2017). Así como en el desarrollo de empaques antimicrobianos debido al potencial para proveer calidad y seguridad alimentaria, evitando el crecimiento de microorganismos en la superficie de los alimentos y por lo tanto mantener la calidad de los productos alimenticios por mucho más tiempo (Duncan, 2011). Las nanopartículas de plata AgNPs han sido sintetizadas utilizando diversos métodos químicos y físicos, involucrando el uso de agentes reductores de origen sintético que muchas veces generan residuos tóxicos para el ambiente además de su alto costo (Burda et al., 2005). Debido a esto y al amplio campo de aplicación de las nanopartículas de plata AgNPs existe creciente interés en desarrollar procesos de síntesis amigables con el ambiente que eviten el uso de productos químicos tóxicos, por lo que en los últimos años ha tomado importancia la síntesis biológica que utiliza como agentes reductores hongos bacterias y extractos vegetales, siendo estos últimos los extractos vegetales acuosos una opción promisoria dado que contienen entre sus componentes agentes reductores como los polifenoles con potenciales de reducción bajo y estabilizadores aptos para la síntesis de las nanopartículas (Han et al., (2012; Mittal et al., 2013). Con la finalidad de contribuir en una química más limpia en la preparación de nanopartículas de plata, en este trabajo se describe la síntesis eco-amigable de nanopartículas de plata AgNPs a partir de una solución de nitrato de plata $AgNO_3$ preparada en una concentración de 10-3M y utilizando como agente reductor de la plata un extracto acuoso obtenido a partir de las semillas de la planta *Pimpinella anisum* a pH 5, 7 y 8. La elección de esta planta fue motivada por su disponibilidad en el mercado y debido a que estudios realizados sobre su composición química documentan que se encuentran sustancias que están constituidas por anillos fenólicos como componentes principales, por referencias bibliográficas se conoce que tiene muchas propiedades beneficiosas en las que se encuentra su propiedad antioxidante. Dentro de la composición química que posee la semilla de la *Pimpinella anisum*, se encuentra compuestos aromáticos como el linalol, el terpinoleno, la feniculina y eugenol este último que ejerce una acción como agente insecticida, con el cual la planta se defiende de posibles depredadores (Oriela et al., 2012).

Metodología

Los reactivos químicos usados y sus concentraciones para preparación de las nanopartículas de AgNPs fueron: nitrato de plata $AgNO_3$ $1x10^{-3}$ M (Sigma-Aldrich), agua desionizada (18 MΩ cm^{-1}), semilla trituradas *Pimpinella anisum* . Para el ajuste de pH a 5, 7 y 8 una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M (J. T. Baker).

Preparación del extracto acuso de *Pimpinella anisum*

Se utilizaron semilla secas y trituradas de *Pimpinella anisum*, se procedió con la preparación del extracto acuoso mediante una metodología tradicional denominada infusión que consiste en una simple extracción sólido-líquido. A 1.0 g del material molido se puso en contacto con 100 mL de agua desionizada a 80°C hasta obtener un volumen de 70 mL, y posteriormente se procedió a realizar el filtrado.

Síntesis de las nanopartículas de plata AgNPs

La síntesis de AgNPs se llevó a cabo a temperatura ambiente, a través de la reducción de iones plata Ag^{1+} a plata Ag^0 por parte del extracto acuoso de semilla trituradas de *Pimpinella anisum*.
Se prepararon diluciones de 30 mL del extracto acuoso de la semilla trituradas *Pimpinella anisum*, utilizando 0.5 mL del extracto obtenido de la infusión con 29.5 mL de agua. Para el ajuste de pH = 5, 7 y 8 se adicionó a la disolución del extracto gotas de una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) (J. T. Baker) 0.5 M hasta ajustar el valor deseado de pH.
A las soluciones preparada de 30 mL conteniendo el extracto acuoso de *Pimpinella anisum* a pH = 5, 7 y 8, se les adicionó lentamente y en agitación constante 10 mL de solución de nitrato de plata $AgNO_3$ $1x10^{-3}$ M, mostrando casi de manera inmediata un cambio de color a amarillo ámbar.

Caracterización de las nanopartículas de AgNPs

Ya preparadas las nanopartículas de plata AgNPs su caracterización se llevó a cabo por espectroscopia UV-Visible (Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35), técnica utilizada para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas ya que permite observar las bandas de plasmones de superficie característica de las AgNPs y evaluar su estabilidad, forma y tamaño.

Para confirmar el tamaño y distribución de las nanopartículas AgNPs obtenidas se realizaron estudios de las muestras por Microscopía de Fuerza atómica AFM (Equipo JSPM-5200). El estudio topográfico realizado a las muestras permitió a partir de imágenes determinar la presencia de las nanopartículas en forma de agregados, así como su morfología y sus intervalos de distribución de tamaño.

Resultados y discusión

La formación de las nanopartículas de plata AgNPs se detectó inicialmente por el cambio de color de la disolución. La disolución acuosa de la plata $AgNO_3$ $1x10^{-3}$ M después de entrar en contacto con el extracto vegetal de *Pimpinella anisum* a diferentes pHs mostró de manera inmediata coloración amarilla ámbar, característica de las nanopartículas de plata, la cual refiere a la formación de nanopartículas de plata (Cruz et al., 2012). Esta coloración se presenta pocos minutos después de haber agregado la sal de nitrato de plata al extracto acuoso. En la figura 1, se aprecia la imagen del color de la solución de las nanopartículas de plata obtenidas a diferentes pHs.



Figura 1. Disoluciones coloidales de las nanopartículas de plata a pH=5, pH= 7 y pH = 8

La formación de nanopartículas de plata AgNPs a diferentes pH, 5, 7 y 8, se confirmó mediante espectroscopia UV-Visible, con la que fue posible observar el plasmón de resonancia, banda que es considerara como evidencia de la formación de las nanopartículas y que para el caso de las nanopartículas de plata aparece alrededor de los 350 y 450 nm (Murray y Barnes, 2007).

En la figura 2, se muestran las gráficas de los barridos espectrales por espectroscopia UV- Visible, se observan las bandas del plasmón, aparecen alrededor de los 350 y 400 nm en todos los acasos debido a las oscilaciones de la densidad de la atmósfera de electrones libres existente en la superficie de las AgNPs obtenidas (plasmones), tal y como ha sido reportado en otros procesos de síntesis de nanopartículas de plata (Murray y Barnes**,** 2007**)**.

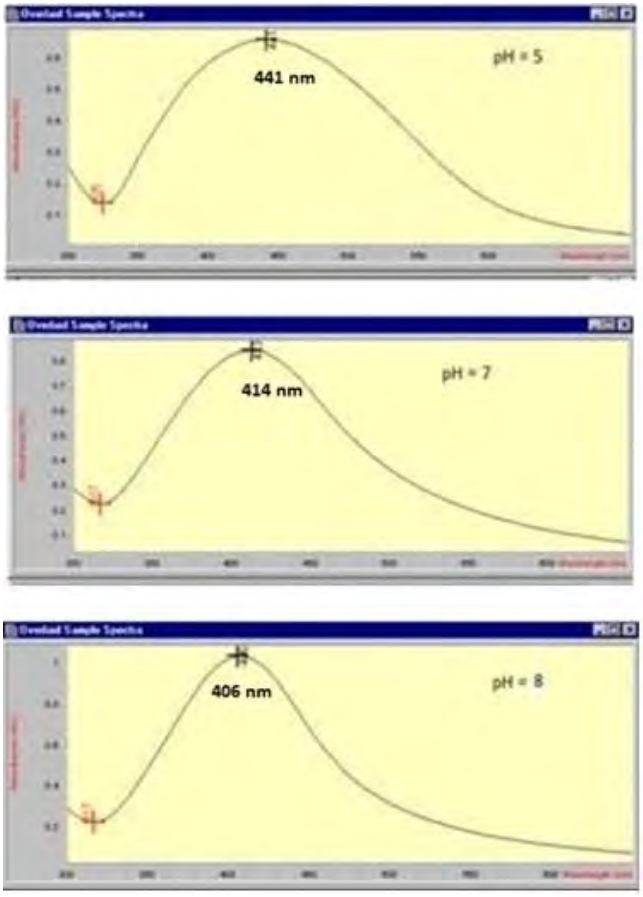


Figura 2. Espectros de UV-Visible de las disoluciones de nanopartículas de plata obtenidas a pH = 5, pH = 7 y pH = 8 con el extracto de *Pimpinella anisum*.

En los tres casos la banda de plasmón es de un solo hombro por lo que se puede predecir que las nanopartículas formadas en todos los casos son de forma esféricas (Sosa et al., 2003). Por otra parte, la posición de la banda en el espectro del UV-Visible proporciona información indirecta con respecto al tamaño de las nanopartículas, para las nanopartículas de AgNPs preparadas a un pH = 5 se aprecia una banda de plasmón ancha a los 441 nm de longitud de onda, dando indicios que la solución de nanopartículas es polidispersa con tamaños determinados en forma indirecta según espectros reportados en la literatura alrededor de 50 nm. Las AgNPs preparadas a pH = 7 la banda de plasmón es más angosta, se infiere que disminuye la polidispersidad, y el pico de absorbancia aparece a longitudes de onda a 414 nm como consecuencia de un tamaño de nanopartículas menor, inferido de forma indirecta alrededor de 40 nm, y para las nanopartículas preparadas a pH = 8 la banda de absorbancia plasmón, aparece a una longitud de onda de 406 nm a una longitud de onda menor que en los caso pH = 5 y pH =7, y es aún más angosta, dando evidencia de la presencia de

nanopartículas de menor tamaño y menos polidispersidad de las nanopartículas de plata AgNPs, con tamaños de alrededor de 30 nm (Ibarra, 2014; Gutierrez, 2008).

Por otro lado, se puede apreciar que los espectros revelan información sobre el efecto de pH en la formación y tamaño de las nanopartículas de plata, se aprecia que a mayor pH se obtienen nanopartículas esféricas de plata de menor tamaño y la polidispersidad disminuye (Majles et al., 2009). En la tabla 1, se presentan resultados relacionados al análisis de los espectros de UV-Visible.

Tabla 1. Sumario de resultados del análisis de los espectros de UV-Vis.

Soluciones de AgNPs preparadas con *Pimpinella anisum a diferentes pH.*	Longitud de onda correspondiente al pico del plasmón en nm.	Forma
pH = 5	441	Esférica
pH = 7	414	Esférica
pH = 8	406	Esférica

Caracterización de las nanopartículas de AgNPs por Microscopía de Fuerza Atómica

Las nanopartículas de plata preparadas utilizando el extracto acuoso de *Pimpinella anisum* fueron estudiadas por Microscopía de Fuerza Atómica (Oncins y Díaz, 2014), en el equipo (Equipo Jeol-JSPM-5200). El análisis de las fotografías obtenidas de este estudio permitió determinar y confirmar su forma y tamaño. Se observa su presencia en forma de agregados, así como los intervalos de distribución y fue posible medir el tamaño de algunas de ellas.

La figura 3 muestra las micrografías del escaneo realizado a la muestra de nanopartículas de plata obtenidas con el extracto acuoso de *Pimpinella anisum* a pH = 8, se observa la imagen AFM topográfica a diferentes escaneos (2.01 x 2.01 nm x 100 nm), (2.01 nm x 2.01 nm x 105.0 nm) y (1.01 nmx 1.01 nm x 100.5 nm) en modo "shaded" de las nanopartículas de plata obtenidas, se aprecia conglomerados irregulares de nanopartículas de plata del orden de 250 nm, 300 nm y 350 nm aproximadamente, en la imagen se observa que los conglomerados estánformados por nanopartículas de diferentes tamaños y de morfología semiesféricas. En el resto dela superficie se aprecian distribuidas de manera dispersa partículas nanométricas con forma esférica con tamaño alrededor de 60 y 58 nm.

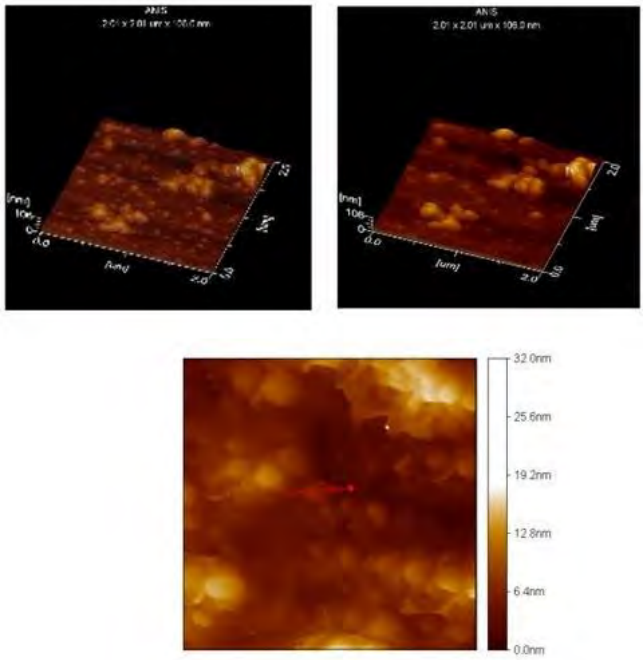


Figura 3. Imagen AFM topográfica a diferentes escaneos de las nanopartículas de plata preparadas con extracto de *Pimpinella anisum* pH = 8.

Se aprecian zonas donde con menor cantidad de agregados de nanopartículas AgNPs de menor tamaño. Del estudio de las imágenes se observa que las nanopartículas de plata preparadas por este método son de morfología esférica confirmando lo predicho a partir de la forma de la banda de plasmón. El análisis del escaneo reveló que la disolución de nanopartículas de plata preparada a pH =8 mostraron dispersión es decir son de diferente tamaño.

Prueba de las AgNPs como bactericidas

Con la finalidad de estudiar y determinar si las nanopartículas de plata preparadas por este método presentan propiedades como bactericida, se realizó un ensayo con los frutos de anona y zapote negro, frutos que se cosecharon en la comunidad de Chietla, Puebla. Se generaron 2 condiciones de ensayo a temperatura ambiente: Condición 1: frutos expuestos al ambiente sin ninguna protección sin ningún tipo de tratamiento (blanco de ensayo). Condición 2: frutos envueltos en un lienzo de papel tratado con nanopartículas de plata AgNPs aplicadas en forma de espray. Los frutos de anona y zapote negro se mantuvieron en observación por 15 días. La figura 4 muestra los resultados de las dos condiciones de trabajo.

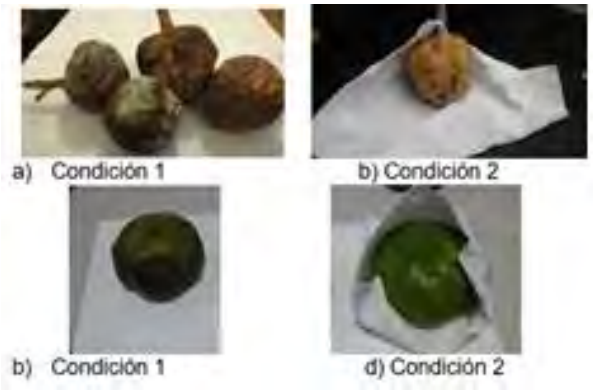


Figura 4. Frutos tratados con las nanopartículas de plata.

Después de este tiempo, 15 días, se observó que el fruto de anona y zapote negro expuesto al ambiente condición 1, presentaba en su superficie evidencias de la presencia de microbios y los frutos protegidos con la envoltura impregnada por las nanopartículas de plata AgNPs, condición 2 permanecieron sin evidencias de la formación de microbios, lo que se considera como evidencia de su efectividad como bactericidas de las nanopartículas de plata preparadas con el extracto de *Pimpinella anisum*. Es importante mencionar que se requiere realizar más estudios para corrobora su efectividad como bactericidas y puedan ser utilizadas en los empaques utilizadas para preservar en buen estado los frutos.

Conclusiones

Según los resultados obtenidos se puede concluir que se logró sintetizar nanopartículas de plata AgNPs a través de un método amigable para el ambiente utilizando como agente reductor de la plata iónica a plata metálica el extracto acuso de *Pimpinella anisum*.

El análisis por el UV-Visible, permitió corroborar la formación de nanopartículas de plata AgNPs mediante la respuesta de absorción de las soluciones de AgNPs a través de la aparición del plasmón de resonancia en la región del espectro entre 350 y 450 nm, los espectros revelan información sobre el efecto de pH en la formación y tamaño de las nanopartículas de plata, se aprecia que a mayor pH se obtienen nanopartículas de plata de menor tamaño y la polidispersidad disminuye.

El estudio topográfico realizado a las soluciones de nanopartículas de plata AgNPs por Microscopia de Fuerza atómica (AFM) permitió a partir de imágenes obtenidas determinar la presencia de las nanopartículas en forma de agregados de diferente tamaño dependiente del pH con el que se trabajó, así como su morfología y sus intervalos de distribución de tamaño, comprobando que tiene como característica que son polidispersas.

Se comprobó la actividad bactericida de las nanopartículas de plata usando como soporte papel impregnado de nanopartículas de plata para la protección del fruto anona y zapote negro. Se considera realizar más estudios sobre sus propiedades como bactericidas y fungicidas para comprobar su efectividad.

Referencias

Aguilar, T. A y Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo nano*, vol.10 no.19.

Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., Mostafa, A. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev*., 105, 1025–1102.

Cruz D. A., Rodríguez, M., López, J & Herrera,V. (2012) Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 67-78.

Duncan Timothy V. (2011). Aplications of nanotechnology in food packaging an food safety: Barrier. materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science,* 363 1–24.

Gutiérrez, A. R. (2008) Relación entre los espectros UV-Vis y el tamaño y morfología de nanopartículas de oro y plata caso de estudio. (Trabajo de especialidad, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila).

Han R. M., Zhang, J.P. y Skibsted, L. H. (2012) "Reaction Dynamics of Flavonoids and Carotenoids as Antioxidants". *Molecules*, 17: 2140-2160.

Ibarra Hurtado J. M. (2014). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por el método de reducción química: optimización del método. (Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Estudios de Posgrado. Chihuahua).

Majles, M., Dehghani, Z., Sahraei, R and Nabiyouni, G. (2009). Non-linear optical properties of silver nanoparticles prepared by hydrogen reduction method". *Elsevier optics communications*, 283: 1650-1653.

Mittal A.K., y Chisti, Y., Banerjee, U.C. (2013). "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts". Biotechnology Advances, 31, 346–356.

Murray W. A & W. L. Barnes, W. L. (2007). "Plasmonic materials". *Adv. Mater*.,19, 3771-3782.

Oriela P.,Yaíma, S., Abreul, R.M.,Teresa, M. & Correal, T. M. (2012) Composición química y actividad antibacteriana del aceite esencial de Pimpinella anisum". *L. Rev. Protección Veg., 27(3)*, 181-187.

Sosa, I. O., Noguez†, C and Barrera R. G. (2003). Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary Shapes. *J. Phys. Chem. B*. 107, 26, 6269–6275.

Oncins, G & Díaz, J. (2014). La microscopia de Fuerzas Atómicas. Obtenido de Research Gate: https//www.researchgate.net/publication/271133769.

Optimización de un método de extracción y análisis de polibromodifenil éteres en muestreadores pasivos por resina de adsorción

Ayala Guzmán Ricardo, Gavilán García Irma, Beristain Montiel Erick *

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Laboratorio 205, Edificio F, Facultad de Quí mica, Departamento de Fisicoquí mica. Cd. Universitaria, Coyoacan, Ciudad de Mexico, C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx ORCID *: 0000-0003-2879-5995

Recibido:
28/mayo/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Polibromodifenil eteres, optimizacion, validacion

Keywords:
Polybrominated diphenyl ethers, Optimization, validation

RESUMEN

El estudio de la composición química del aerosol atmosférico resulta crucial para diagnosticar e implementar medidas respecto a la contaminación del aire. Un método de muestreo de aerosol atmosférico son los muestreadores pasivos, basados en la adsorción de los contaminantes en una matriz por difusión de acuerdo con las condiciones meteorológicas del ambiente. Una dificultad en el tratamiento de medios de adsorción es la capacidad de retención del disolvente de extracción de los analitos. En el presente trabajo se determinaron las condiciones óptimas de extracción asistitdo por ultrasonido (UAE) para una mezcla de polibromo difenil éteres (PBDEs, retadrdantes de combustión) mediante un diseño experimental que evaluó disolvente de extracción, tiempo de extracción, temperatura, velocidad y tiempo de centrífuga. Los resultados de optimización permitieron la recuperación del volumen total de extracción sin pérdidas por retención de la matriz con una eficiencia similar a la del método convencional de extracción (Soxhlet). Las condiciones óptimas del método fueron 3 extracciones consecutivas con 5 mL de isopropanol como disolvente de 5.0 g de resina XAD-4 como adsorbente empleando una fuente de ultrasonido de 40 kHz a una temperatura de 43°C por 5 minutos cada una.

ABSTRACT

The study of the chemical composition of atmospheric aerosol is crucial to diagnose and implementing measures regarding air pollution. One method of atmospheric aerosol sampling is passive samplers, based on the adsorption of pollutants in a matrix by diffusion according to the ambient meteorological conditions. A difficulty in the treatment of adsorption media is the retention capacity of the extraction solvent of the analytes. In the present work, the optimal extraction conditions for a mixture of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs, combustion retardants) were determined through an experimental design that evaluated extraction solvent, ultrasound-assisted extraction time, temperature, speed, and centrifuge time. The optimization results allowed the recovery of the total extraction volume without losses due to the retention of the matrix with similar efficiency to the conventional extraction method (Soxhlet). The optimal conditions of the method were 3 consecutive extractions with 5 mL of isopropanol as solvent from 5.0 g of XAD-4 resin as adsorbent using a 40 kHz ultrasound source at a temperature of 43°C for 5 minutes each.

Introducción

Los aerosoles son una mezcla de partículas suspendidas en los gases de la atmósfera que se originan con el desarrollo de las actividades naturales y antropogénicas y cuya composición química puede representar un riesgo para la salud y el ambiente (Kumar et al., 2021). Aunque existen diversas formas en las que se manifiesta la contaminación del aire, las fuentes de contaminación se clasifican en tres categorías: (1) naturales, (2) antropogénicos, aquellos producidos por actividades humanas; y (3) secundarios; es decir, los que se forman en la atmósfera a partir de contaminantes atmosféricos naturales y antropogénicos (Phalen & Phalen, 2013).

Un grupo de contaminantes antropogénicos son los contaminantes orgánicos persistentes (COP) que poseen una resistencia química y toxicidad relativamente altas y, por lo tanto, les toma varios años descomponerse. El impacto perjudicial de los COP en la biota, su circulación global a través de procesos de evaporación y deposición, así como su bioacumulación a través de la cadena trófica se encuentra bien documentado (Wagner et al., 2021).

Entre los COP de interés para este proyecto se encuentran los polibromo difenil éteres (PBDEs, Tabla 1 y Figura 1) que son retardantes de combustión utilizados en todo tipo de polímeros, textiles y productos electrónicos (Wang et al., 2021). Los PBDE pueden ingresar fácilmente al cuerpo humano a través de una variedad de vías de exposición externa, incluida la inhalación, la ingesta dietética y el contacto con la piel (Costa et al, 2014). La exposición prolongada a los PBDE altera el equilibrio dinámico de las hormonas sexuales y las hormonas tiroideas. En dosis altas, los PBDE muestran hepatotoxicidad, inmunotoxicidad y cierto grado de efectos teratogénicos (Wang et al., 2021).

Tabla 1: Congéneres más abundantes en matrices ambientales (EPA, 2009).

Congéneres	átomos de bromo	Nombre IUPAC (EPA, 2009)
BDE-28	3	2,4,4'-tribromodifenil éter
BDE-47	4	2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter
BDE-99	5	2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter
BDE-100	5	2,2',4,4',6-pentabromodifenil éter
BDE-153	6	2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter
BDE-154	6	2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter
BDE-183	7	2,2',3,4,4',5',6-heptabromodifenil éter

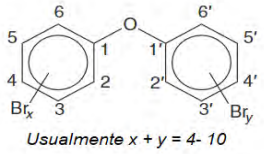


Figura 1. Estructura química de los PBDEs

La vigilancia atmosférica de los COP depende tradicionalmente de muestreadores de aire pasivo (PAS) (Miglioranza et al., 2013). Los muestreadores de aire pasivos consisten en un medio de acumulación que tiene una alta capacidad de retención de los analitos objetivo. El proceso de muestreo está mediado por la difusión de sustancias químicas desde una matriz donde la fugacidad o potencial de la sustancia es alta a una matriz donde su fugacidad o potencial es baja. El adsorbente se suspende directamente en el muestreador o se aloja en una cámara de acero inoxidable, que se forma según el tipo de muestreador (Figura 2).

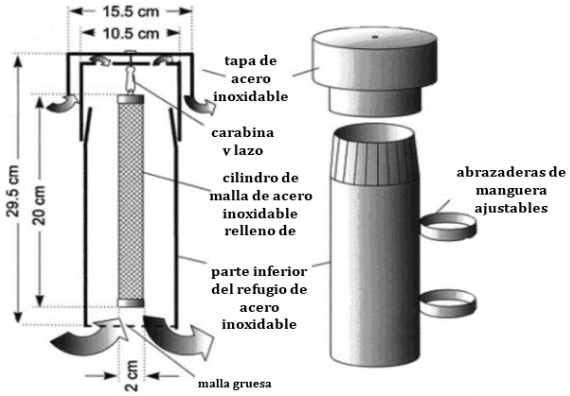


Figura 2. Estructura de un PAS con resinas de adsorción

Un inconveniente de los PAS es su alta retención de los disolventes de extracción empleados para la cuantificación de analitos (Okeme et al, 2016). El presente proyecto, pretende optimizar y validar un método de extracción de PBDEs con enfoque en química verde para disminuir el consumo de energía, tiempo y recursos sin mermar la eficiencia en la extracción de los analitos.

Metodología

Se purificó resina (XAD-4, Sigma-Aldrich) mediante UAE (Jeerimfn T-060S, 40 kHz) empleando agua, diclorometano, acetona e isopropanol como disolventes de extracción, seguida de un proceso térmico (220°C) y de arrastre con vacío o una corriente suave de nitrógeno ultrapuro. La pureza de la resina fue verificada mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS, Agilent 7890/5977).

La optimización y validación del método se realizó con un diseño experimental factorial 3^3 (tres variables: temperatura, tiempo de extracción y tiempo de centrifugado; a tres niveles: 20°C, 40°C y 60°C, y 5, 10 y 15 min). El total de experimentos fue de 27, los cuales se realizaron por duplicado. La eficiencia del método fue determinada con respecto al porcentaje de recuperación en resina XAD-4 fortificada con 20 ng de PBDE´s (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

Para la validación del método se construyeron curvas de calibración instrumentales y del método (con matriz) a 7 niveles de concentración, entre 1 ng y 1 µg en masa de cada PBDE. Se determinaron parámetros como linealidad, límites de detección y cuantificación. La exactitud con respecto a la recuperación en comparación con la extracción con Soxhlet, mientras que el efecto matriz se determinó por diferencia entre las respuestas de las curvas instrumentales y del método.

Resultados y discusión

Los cromatogramas de los extractos obtenidos de la purificación de la resina mediante extracción con Soxhlet y asistida por ultrasonido se muestran en las Figuras 3 y 4, éstas comparan las extracciones sucesivas con isopropanol mediante extracción con Soxhlet y extracción asistida con ultrasonido, respectivamente.

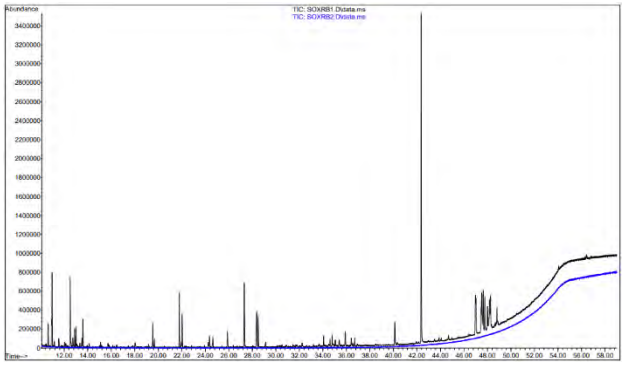


Figura 3. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con Soxhlet de la resina XAD-4. El color negro corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda.

Los resultados mostraron que independientemente del proceso de extracción, la eficiencia en la purificación aumenta con el número de extracciones; sin embargo, el tiempo de extracción se redujo de 8 horas (Soxhlet) a solo 10 minutos (UAE), además, el consumo de disolvente disminuyó de 80 mL (Soxhlet) a 20 mL (UAE), por lo que la extracción UAE fue elegida como la mejor técnica.

El método fue lineal en el intervalo de trabajo de 5 ng a 1 µg de PBDEs con coeficientes de correlación de Pearson mayores a 0.99, el límite de detección fue de 2 ng mientras que el de cuantificación fue de 10 ng. La exactitud fue mayor al 100% porque el método optimizado por UAE resultó ser más eficiente que el método convencional por Soxhlet. Las resinas de adsorción son matrices que retienen una gran cantidad de analitos y disolventes de extracción, por lo que fueron esperables los porcentajes de recuperación obtenidos menores a 17% con UAE y menores a 15% con Soxhlet.

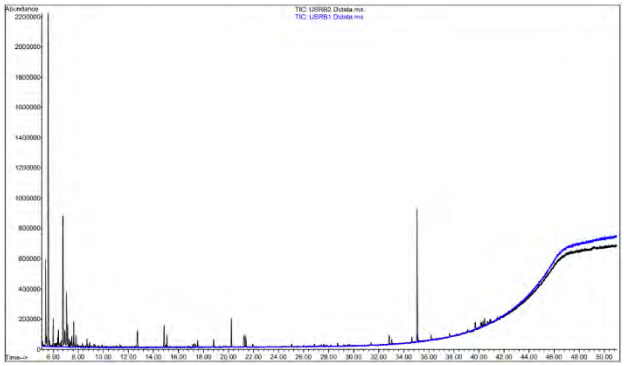


Figura 4. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con ultrasonido de la resina XAD-4. El color negro corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda.

Aunque el método optimizado no mejora sustancialmente los porcentajes de recuperación de los analitos en matrices altamente adsorbentes, si disminuye el tratamiento de muestra al disminuir el tiempo de extracción de 12 h a solo 15 min, mientras que el consumo de disolventes orgánicos disminuyó de 150 mL a solo 15 mL. De esta manera, el presente proyecto cumple con los principios de química analítica verde; sin embargo, se necesita una mayor optimización para mejorar los porcentajes de recuperación.

Conclusiones

La extracción asistida por ultrasonido demostró tener la misma eficiencia que el método de referencia (Soxhlet) en la determinación de PBDEs adsorbidos en resinas XAD-4. Se redujo el consumo de energía, reactivos y tiempo de análisis, manteniendo los parámetros de validación en valores aceptables. Los porcentajes de recuperación fueron bajos (< 17%), pero en concordancia con la eficiencia en matrices altamente adsorbentes. Este último punto requiere una mayor optimización para trabajos posteriores.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP 5000-9192) por la infraestructura y el financiamiento. También se agradece a la Dra. Blanca Prado y al Instituto de Geología de la UNAM por el apoyo en infraestructura.

Referencias

Costa, L. G., & Giordano, G. (2014). Polybrominated Diphenyl Ethers. Encyclopedia of Toxicology: *Third Edition*, 1032–1034. https://doi.org/10.1016/B978- 0-12-386454-3.00422-X

EPA. (2009). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf

Miglioranza, K. S. B., Gonzalez, M., Ondarza, P. M., Mitton, F., Grondona, S., Shimabukuro, V., Barra, R., & Fillmann, G. (2013). Assessment of persistent organic pollutants in the atmosphere of Latin America. *ACS Symposium Series, 1149*, 183–199. https://doi.org/10.1021/bk-2013-1149.ch009

Okeme, J. O., Saini, A., Yang, C., Zhu, J., Smedes, F., Klánová, J., & Diamond, M. L. (2016). Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers (PAS) for measuring gas- and particle-phase SVOCs. *Atmospheric Environment, 143*, 202–208 https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.08.023

Pha len, R. F., & Phalen, R. N. (2013). Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective. Jones & Bartlett Learning.

Singh, H. B., York, N., Albany, Bonn, Boston, Detroit, London, Madrid, & Melbourne. (2007). Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere (H. B. Singh, Ed.; 1st ed., Vol. 1). Van Nostrand Reinhold.

Wagner, M., Andrew Lin, K. Y., Oh, W. da, & Lisak, G. (2021). Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption – A mini review. *In Journal of Hazardous Materials (Vol. 413).* Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125325

Wang, J., Yan, Z., Zheng, X., Wang, S., Fan, J., Sun, Q., Xu, J., & Men, S. (2021). Health risk assessment and development of human health ambient water quality criteria for PBDEs in China. *Science of The Total Environment, 799*, 149353. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149353

Residuos Sólidos Urbanos

Propuesta de un modelo para predecir el comportamiento de la operación de solubilización de residuos sólidos orgánicos

Sarmiento García Elizabeth[1], Vigueras Carmona Sergio Esteban[2], Chimal Hernández Luis Ángel[1], Montes García María Monserrat[1], Pérez Montoya Luz Mariana[1], Yáñez Varela Juan Antonio[1]*

[1]Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores Tultitlan, San Antonio s/n, Colonia Villa Esmeralda, Tultitlan de Mariano Escobedo, Estado de Mexico. C.P. 5491. Mexico.

[2]Tecnologico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnologico s/n, Colonia Valle de Anahuac, Ecatepec de Morelos, Estado de Mexico, C.P. 55210. Mexico.

*Autor para correspondencia: juan.varela@umb.mx ORCID *: 0000-0002-6478-8090

Recibido:
29/mayo/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Residuos solidos organicos,
Modelo dinamico,
Solubilizacion

Keywords:
Solid organic waste,
Dynamic model,
Solubilization

RESUMEN

Uno de los retos en la aplicación de la digestión anaerobia para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos son los pretratamientos que necesitan estos sustratos para ser solubilizados y metabolizados eficientemente por los microorganismos. La solubilización es una alternativa viable porque acorta los tiempos de retención en el digestor y no utiliza agentes químicos. El presente trabajo expone la propuesta de un modelo dinámico para predecir la solubilización de residuos de frutas y hortalizas (RFH), la cual es una de las etapas importantes pues de ello depende la cantidad de sustrato soluble provenientes de los RFH que se alimentará al reactor anaerobio. Se considera el sistema de solubilización adaptado a tres distintos escenarios de operación; lote, continuo, y mixto.

ABSTRACT

One of the challenges in the application of anaerobic digestion for the treatment of organic solid waste is the pretreatments that these substrates need to be adequately metabolized by microorganisms. Solubilization is a viable alternative because it shortens retention times in the digester and does not use chemical agents. This work presents the proposal of a dynamic model to predict the solubilization stage, which is one of the important stages because the amount of nutrients in the organic solid waste that will be fed to the anaerobic reactor depends on it. The solubilization system is considered adapted to three different operation scenarios: batch, continuous, and mixed.

Introducción

En México el diagnostico básico para la gestión de residuos publicado en el 2020 reporta que el 46.42% de los residuos generados a nivel nacional pertenecen a la fracción orgánica, esta fracción tiene como característica principal que es susceptible al aprovechamiento energético. Se presume la existencia de pocas plantas tratadoras de esta fracción a nivel nacional debido al elevado costo de instalación y mantenimiento de las tecnologías de revalorización energética, además de las dificultades que constituye procesar residuos sólidos orgánicos (RSO) por la heterogeneidad de su composición. (SEMARTAT 2020). El tratamiento anaerobio de los residuos sólidos orgánicos puede ser una alternativa válida ya que la digestión anaerobia (DA) es un proceso que convierte biológicamente una matriz orgánica en biogás y digestato, la DA estabiliza a los RSO y permite valorizarlos mediante la recuperación de energía bajo la forma de metano (Mata-Álvarez et al. 2011).

El tratamiento de RSO mediante digestión anaerobia se puede describir en cinco pasos fundamentales: desintegración, hidrólisis, acidogénesis, Acetogénesis y metanogénesis. La desintegración-hidrolisis son las etapas limitantes de la velocidad global del proceso en la DA de RSO. La hidrólisis depende de la temperatura del proceso, del tiempo de retención hidráulico, de la composición bioquímica del sustrato (porcentaje de lignina, carbohidratos, proteínas y grasas) del tamaño de partículas, del pH, de la concentración de NH_4^+, y de la concentración de los productos de la hidrólisis (Peese 1983).

Los pretratamientos son cualquier operación previa al proceso de la DA con el objetivo de debilitar o romper las membranas y estructura celular de los sustratos y favorecer la desintegración de las estructuras que dan consistencia a los sustratos en los RSO, facilitando así la conversión y liberación del carbono de la materia orgánica, así mismo se incrementa la superficie específica disponible de la materia orgánica favoreciendo el acceso directo de las enzimas hidrolíticas al sustrato durante la etapa limitante del proceso (Polo, 2019), por lo que resulta fundamental mejorar la eficiencia de esta etapa.

Existen diferentes estrategias de pretratamiento para maximizar la producción de metano (CH_4), a partir de la DA de RSO, entre las que destacan procesos mecánicos, químicos, biológicos y térmicos (Fernández et al 2002). Los pretratamientos antes mencionados tienen como desventaja la utilización de agentes químicos como lo son ácidos y bases, o altas cantidades de energía. La trituración, molienda, prensado o cribado del sustrato conduce a una mejora de la producción de biogás hasta en un 40% (Polo, 2019). Sin embargo, los costos energéticos y económicos para su empleo son altos, de tal manera que la producción de biogás debe de ser mayor frente a los costos de inversión y de operación (Castro, 2018). Una alternativa de pretratamiento explorada para el uso de los RFH como sustrato de la DA usando reactores de alta tasa (que deben operarse con baja concentración de sólidos suspendidos) fue propuesta por Montes et al., (2019) ahí los RFH se ponen en contacto con agua para promover la migración de los sustratos solubles al agua, en este trabajo se obtienen buenas eficiencias de remoción de los RFH y de la productividad de metano. Por su parte Vian et al. (2020) reportaron buenas productividades en un reactor anaerobio de alta tasa en el que se integra la solubilización de RFH mediante la corriente ascendente de agua residual (efluente que entra al reactor). Debido a que la solubilización de los RFH ha dado buenos resultados en la producción de metano se han realizado algunas estrategias para mejorar y optimizar este proceso de solubilización (Zarate et al., 2020). El principal problema para la implementación de estas tecnologías a gran escala está en los costos de inversión y operación. En países emergentes no se invierte en el desarrollo de tecnologías propias debido a los altos costo de I+D, estos pueden ser minimizados utilizando técnicas de simulación y optimización. Por lo que parte de la solución asociada a la gestión de residuos puede ser abordada desde esta perspectiva. El empleo de herramientas matemáticas para el modelado de sistemas es de gran utilidad ya que nos ayuda reducir los costos de experimentación, por lo que, el objetivo de este trabajo es modelar un sistema para predecir la solubilización de residuos de frutas y hortalizas a diferentes condiciones de operación.

Metodología

Recolección y reducción de tamaño de partícula

Se recolectaron los residuos de frutas y hortalizas (RFH) en locales de coctelería del municipio de Ecatepec. Posteriormente, se clasificaron para conocer las fracciones por tipo de fruta u hortaliza en porcentaje peso y se redujo el tamaño de partícula para lograr un diámetro promedio de 1 cm.

Se realizó la caracterización fisicoquímica de los RFH se tomó una porción de mezcla seca y se trituró, a la mezcla seca se le determinaron los sólidos suspendidos totales (SST), posteriormente se preparó una solución de 1 g SST/L. Se determinó el pH, conductividad, concentración de sólidos, demanda química de oxígeno (DQO), carbohidratos totales, proteínas, fósforo y nitrógeno.

Solubilización experimental

Para determinar la constante de solubilización de primer orden de los RFH en agua se utilizaron tanques de dos litros en donde se colocó la mezcla de RFH con agua destilada en una relación 1:4. Cada tanque fue operado con un tiempo de contacto distinto (0, 5, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min). Al finalizar el tiempo de contacto, la fase liquida se separó de los residuos. La fase líquida fue analizada; una muestra tomada directamente del contendor fue centrifugada a 3500 rpm por 5 min; al sobrenadante se le determinaron los sólidos, considerados como sólidos disueltos (SD).

Modelo Propuesto

Para predecir el comportamiento de la solubilización de los RFH se propuso un modelo dinámico basado en las leyes de conservación. Este modelo describe la migración de la fracción soluble que esta atrapa en la matriz de los residuos sólidos hacia la fase acuosa como una reacción de primer orden. Las variables del modelo son la concentración de sólidos suspendidos $[SS]$ que representan a los sólidos en la, mezcla de RFH y los sólidos disueltos $[SD]$ los cuales son sólidos con tamaños de partícula menor a 1.8 µm en la fracción líquida. Este modelo se propuso para distintos escenarios de operación. La ecuación general de balance para ambos componentes es representada por las ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{d[SS]}{dt} = ([SS]_{Entrada} - [SS]_{Salida}) * D - r_s \qquad (1)$$

y

$$\frac{d[SD]}{dt} = ([SD]_{Entrada} - [SD]_{Salida}) * D + r_s \qquad (2)$$

donde D es la tasa de dilución (min^{-1}) y r_S es la velocidad de solubilización de primer orden (k*SD). Para una operación en lote el modelo se reduce a las ecuaciones (3) y (4):

$$\frac{d[SS]}{dt} = -r_s \qquad (3)$$

y

$$\frac{d[SD]}{dt} = r_s \qquad (4)$$

El último escenario simulado fue el de la operación del solubilizador en donde el tanque es empacado con residuos orgánicos, por lo que la única entrada y salida es la fase acuosa, de modo que el sistema de ecuaciones diferenciales para este caso es el descrito por las ecuaciones 2 y 3.

Resultados y discusión

Caracterización Experimental

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización experimental de la mezcla de residuos sólidos orgánicos. Como se aprecia, el pH de la muestra es ácido, por lo que posterior a la operación de solubilización se deberá neutralizar la solución que se desea alimentar al reactor anaerobio con el fin de operar a un pH óptimo para los microorganismos metanogénicos.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de la mezcla de residuos sólidos orrganicos.

Parámetro	Mezcla
pH	4.22
Conductividad (µS/cm)	228
Humedad (%)	89.0
Solidos Totales (g/g residuo)	0.110
Solidos Fijos (g/g residuo)	0.008
Solidos Volátiles (g/g residuo)	0.102
DQO (g/g ST)	2.62
DQO (g/g SV)	2.57
Carbohidratos (g/g ST)	0.878
Proteínas (g/g ST)	0.130
Fosforo (mg/g ST)	3.20
Nitrógeno (mg/g ST)	17.1
Densidad de empaque (g/mL)	0.828

Otro aspecto interesante de la Tabla 1 es la cantidad de carbohidratos por gramo de sólido, que como era de esperarse es grande, pues cerca del 88% en un gramo de residuo es carbohidrato.

Por otro lado, la relación carbono:nitrógeno:fosforo es de 350:7.8:2.7 y la relación óptima para la DA es 350:5:1 (Montalvo, 2003), por lo que será importante equilibrar esta relación para mejorar la eficiencia de RFH mediante DA. Lo anterior resalta que gran cantidad de la materia de la que se lograría solubilizar, sería carbohidrato, sustrato no difícil de degradar por el consorcio microbiano.

Ajuste Cinético

La concentración de SD a distintos tiempos de contacto RFH:H_2O se muestra en la Figura 1, estos datos se ajustaron con una ley de velocidad de primer orden (ecuación 5).

$$\ln\left(\frac{[SD]}{[SD_0]}\right) = kt \qquad (5)$$

Donde [*SD*] representa la concentración de sólidos disueltos en cualquier tiempo expresados en g/L, [SD_0]es la concentración inicial de sólidos disueltos en g/L (representa los SD en el agua después de un contacto instantáneo RFH:H2O), *t* es el tiempo en min, y *k* es la constante cinética de primer orden en min^{-1}.

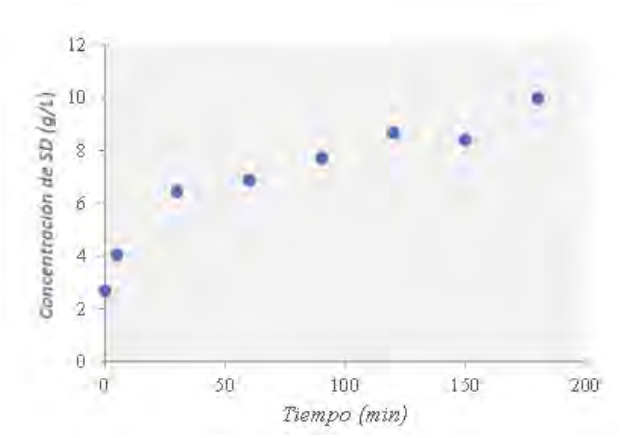


Figura 1. Variación de la concentración de solidos totales en la fase acuosa en función del tiempo.

En la Figura 2 se muestra el ajuste cinético de estos datos a la ecuación 5. De esta se observa que el coeficiente de correlación es de R^2 = 0.81, el cual puede ser justificado por la complejidad del fenómeno heterogéneo. De este ajuste se determina el valor de la constante cinética con la pendiente de la ecuación de la recta generada. Por lo tanto, la constante cinética *k* es de un valor de 0.0042 min^{-1}.

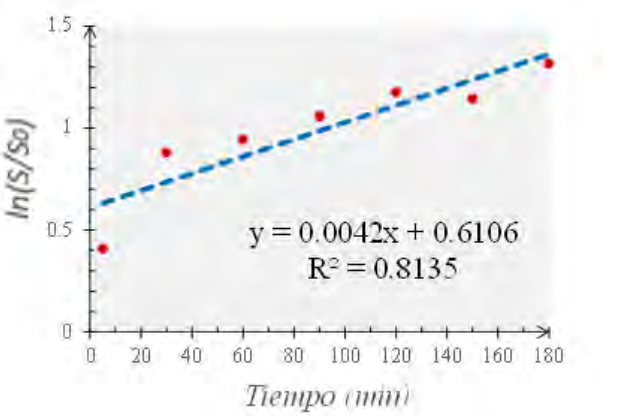


Figura 2. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinetica de primer orden(ecuación 5). De este análisis se concluye que la ley de velocidad que describe la velocidad de migración de los componentes atrapados en el residuo a la fase acuosa es la ecuación 6.

$$r_s = 0.0042[SS] \quad (6)$$

Simulaciones Dinámicas

En la Figura 3, se muestran las predicciones del modelo para el escenario en lote. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (Ecs. 3 y 4) se tomó como condición inicial que [*SS*] tiene un valor de 20 g/L y nada de [*SD*] en el agua. Como se puede apreciar el consumo del empaque, que en este caso son los RFH, decae logarítmicamente, mientras que la cantidad de [*SD*] en el medio liquido incrementan. Este comportamiento es el esperado debido a que en este tipo de operación el sistema no tiene entradas ni salidas.

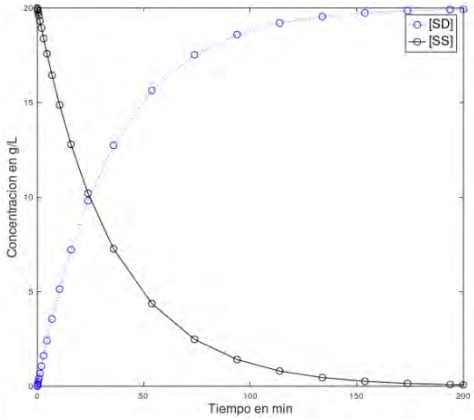


Figura 3. Variación de la concentración de sólidos suspendidos y sólidos disueltos operando el solubilizador en lote.

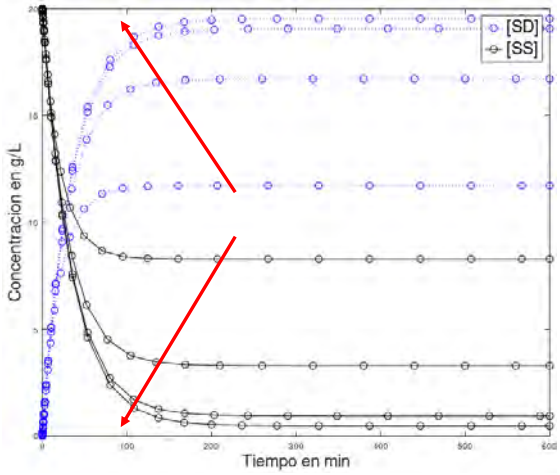


Figura 4. Variación de la concentración de solidos suspendidos y solidos disueltos operando el solubilizador en continuo y variando la tasa de dilución.

En la Figura 4 se muestran las concentraciones predichas por la simulación para un escenario de operación en continuo, es decir, alimentando y retirando continuamente tanto agua como residuo sólido del

sistema. Un parámetro que se varió fue la tasa de dilución *D*, parámetro análogo al tiempo de residencia. En la Figura 4, las flechas rojas son las que indican el incremento del tiempo de residencia (50 – 1440 min).

Como se puede apreciar, la operación en continuo permite lograr una concentración de SD a la salida del sistema de 18 g/L cuando se opera a un TR 1440 min. También se observa en la figura 4 la dependencia de la concentración de SD de la tasa de dilución de operación. A medida que esta tasa de dilución se disminuye (o se incrementa el tiempo de residencia) el comportamiento se va asemejando al escenario en lote. Este aspecto es importante ya que esto determinará la concentración de sustrato que se adicionará al digestor anaerobio, y a su vez, determina la capacidad de tratamiento.

Los resultados del escenario mixto son los de la Figura 5. Una vez más, la flecha roja indica el sentido del incremento del tiempo de residencia. Como en este escenario solo el agua fluye a través de un empaque de RFH, la concentración de los [SS] decae de forma logarítmica, en todos los casos (diferentes tasas de dilución). Por otra parte, el tiempo de contacto agua RFH cambia (50 – 1440 min), provocando el incremento de la concentración de SD a la salida. Este escenario parece ser el más factible, puesto que el controlar operacionalmente la tasa de dilución permitiría controlar la cantidad de sustrato que se alimenta al reactor anaerobio. Además de que operacionalmente sería mucho más factible que alimentar y retirar residuos sólidos continuamente del sistema (escenario en continuo).

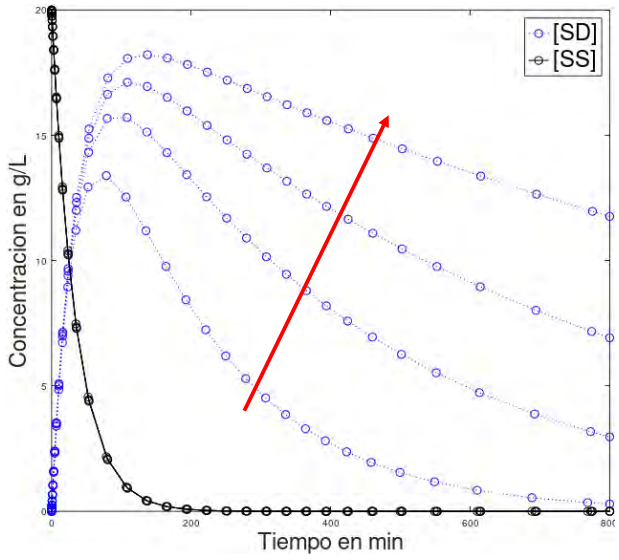


Figura 5. Variación de la concentración de solidos suspendidos y solidos disueltos operando el solubilizador en operación mixta (residuos solidos empacados y agua en continuo) y variando la tasa de dilución.

Conclusiones

En la caracterización de los residuos sólidos se observó una relación de Carbono: Nitrógeno: Fosforo (350:7.8:2.7 respetivamente), los sustratos tienen los requerimientos necesarios para ser tratados por digestión anaerobia.

El comportamiento dinámico del fenómeno de migración de los sólidos suspendidos hacia sólidos disueltos puede ser modelado mediante una cinética de primer orden.

A través de los parámetros establecidos en los diferentes escenarios de operación, se observó que en la operación en lote se alcanza la máxima concentración de SD a los 200 min.

El caso del escenario en continuo la simulación permite determinar los tiempos de la tasa de dilución de la mezcla respecto a las concentraciones de sólidos disueltos requerida, por lo tanto, puede ser establecida en el estado estacionario, aunque la implementación y manejo de este tipo de operación representa un reto en la práctica

En el escenario mixto se destaca la importancia de la variación de la tasa de dilución sobre el empaque de la mezcla de residuos para la obtención de la concentración deseada de sólidos disueltos, por lo que las condiciones de operación son fáciles de determinar y el tiempo y manejo para el recambio del empaque es más favorable que en los escenarios anteriores.

Las predicciones han sido una herramienta fundamental para la determinación del tipo de operación que regirá en la etapa de solubilización de RFH para entregar la concentración de SD adecuada al reactor anaerobio.

La simulación de la etapa de solubilización nos da información para dimensionar los equipos requeridos en un tren de tratamiento de RFH en reactores anaerobios de alta tasa.

Referencias

Castro G., A. J. (2018). Estudio bibliográfico del estado del arte de la digestión anaerobia de residuos sólidos orgánicos y mejora del proceso mediante pretratamientos

Fernández, F., M. Fernández Polanco, P.A. García Encina. (2002). Criterios para la selección de tecnología de digestión anaerobia de residuos sólidos. Latin American

Montalvo M., S., & Guerrero S., L. (2003). Tratamiento anaerobio de residuos. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.

Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabres, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource technology, 74.*

Montes G., M. M., Vigueras C., S. E., Pérez V., J., Zafra J., G., Velasco P., A., & Chang S., C. (2019). Two-stage anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Journal of Biotech Research, 10*, 29-37.

Polo, C. M. (2019). Co-digestión anaerobia y pretratamientos de residuos agroalimentarios con fangos UASB de depuradora. Caracterización BMP y análisis (Doctoral dissertation, Universidad Pontificia).

Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. (2020). Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos. Primera edición. Lucart estudio S.A. de C.V.

Vian J., V. C. (2020). A Novel Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Solid-State Reactor for the Treatment of Fruit and Vegetable Waste. *Environmental Engineering Science, 373-381.*

Workshop and Symposium an anaerobic digestión. Mérida, Yucatán, México

Zarate, C. O. Montes. M. M. Vigueras-Carmona. S. E., 2020. Producción de digestato anaerobio a partir de residuos de frutas y verduras. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria, CIM2020.

Peece, R. E. (1983). Biotechnology for anaerobic waste treatment. *Science and Technology, 17*, 416A - 427A.

QUÍMICA DE MATERIALES

Catálisis

Síntesis de fotocatalizadores tipo hidrotalcita y TiO_2 soportados en microparticulas de hidrogel de alginato de calcio

Avendaño Gómez Juan Ramón[1]*, Paredes Carrera Silvia Patricia[1], Zarazúa Aguilar Yohuali[2]

[1]Instituto Politecnico Nacional, Departamento de Ingeniería Quí mica, Seccion de Estudios de Posgrado e Investigacion. Av. Luis Enrique Erro s.n. UPALM, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico, C.P. 07738. Mexico.
[2]Universidad Autonoma del Estado de Mexico, Unidad Academica Profesional Acolman. Acolman Estado de Mexico.

*Autor para correspondencia: javendanog@ipn.mx

Recibido:
29/mayo/2022

Aceptado:
27/agosto/2022

Palabras clave:
Hidrogel
fotocatalizador
catalisis

Keywords:
Hydrogel
photocatalyst
catalysis

RESUMEN

El presente trabajo aborda la síntesis de fotocatalizadores del tipo TiO_2 y compuestos tipo hidrotalcita (CTH) Zn/Al mediante los métodos sol-gel y coprecipitación respectivamente. La síntesis incorpora en la etapa de cristalización una irradiación de ultrasonido y microondas. Los CTH dieron los óxidos mixtos de ZnAl correspondientes. Además, se sintetizó el TiO_2 por el método convencional (reflujo). Cabe destacar que el modo combinado (ultrasonido-microondas) no ha sido empleado en la síntesis de dichos materiales. Los materiales sintetizados fueron soportados en micropartículas de hidrogel alginato de sodio. Las micropartículas de hidrogel se aplicaron en la adsorción-fotodegradación de naranja de metilo. La degradación del anaranjado de metilo más eficiente es con TiO_2 sintetizado por modo combinado. El TiO_2 sintetizado puede ser soportado en la matriz de alginato de calcio. En general, la cantidad de contaminante degradado es una función de las propiedades texturales y del porcentaje de fase anatasa en el catalizador.

ABSTRACT

The present work addresses the synthesis of TiO_2-type photocatalysts and Zn/Al hydrotalcite (CTH)-type compounds by sol-gel and coprecipitation methods, respectively. The synthesis incorporates ultrasound and microwave irradiation in the crystallization stage. CTHs gave the corresponding ZnAl mixed oxides. In addition, TiO_2 was synthesized by the conventional method (reflux). It should be noted that the combined mode (ultrasound-microwave) has not been used in the synthesis of these materials. The synthesized materials were supported on sodium alginate hydrogel microparticles. Hydrogel microparticles were applied in the adsorption-photodegradation of methyl orange. The most efficient degradation of methyl orange is with TiO_2 synthesized by combined mode. The synthesized TiO_2 can be supported on the calcium alginate matrix. In general, the amount of degraded contaminant is a function of the textural properties and the percentage of anatase phase in the catalyst.

Introducción

El tratamiento para la eliminación contaminantes presentes en aguas residuales es un reto tecnológico cuando los contaminantes son recalcitrantes y están en ppm. Los métodos efectivos de la última etapa en tratamiento de agua son: los métodos físico-químicos, biológicos, la ozonación, la degradación catalítica y fotocatalítica. La vía fotocatálitica para degradación de contaminantes en agua se basa en la absorción de energía radiante (luz visible o luz UV) en un semiconductor. La excitación energética promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco, que al interactuar con los iones de las especies presentes producen reacciones de óxido-reducción (Chaparadza, 2011).

La fotocatálisis es un método prometedor para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua, se han estudiado diversos materiales semiconductores como ZnS, SnO_2, ZnO, ZrO_2, CuO, CeO_2, Al_2O_3 y el TiO_2 en donde este último ha sido el más eficiente empleando luz UV (Galindo F., 2008). La degradación por fotocatálisis presenta el inconveniente de tener que separar el fotocatalizador del medio acuoso empleando membranas de separación que resultan costosas.

Los trabajos previos aportan (Yu, 2012) el uso de materiales para soportar los fotocatalizadores y así facilitar la separación del portador del semiconductor catalítico del medio de reacción. Los portadores o soportes del catalizador usualmente son la silica, el vidrio, la fibra de carbono y algunos cerámicos. Otra desventaja de la fotocatálisis es que es eficiente a concentraciones relativamente bajas de contaminantes (5-50ppm), motivo por el cual se utiliza solo en las etapas finales de tratamientos de agua residuales, por lo que es necesarios aumentar la eficiencia fotocatalítica de este tipo de materiales ya sea dopándolos con metales (Zn, Ni, Au, Pt, Ag, Cu, Fe), acoplándolos entre sí mediante heterouniones y/o mejorando e implementando nuevos y mejores métodos de síntesis para este tipo de fotosensibilizadores (Khairy, 2014).

El trabajo aborda la síntesis de fotocatalizadores del tipo TiO_2 y óxidos mixtos provenientes de compuestos tipo hidrotalcita, asistidos en el tratamiento térmico mediante irradiación de microondas, ultrasonido y modo combinado (microondas-ultrasonido). Los métodos de síntesis por microondas, ultrasonido y la combinación de ambos permitirán el control de las propiedades de texturales de los materiales sintetizados, tales como:

La cristalinidad (ordenamiento), tamaño-tipo-distribución de poro, área superficial; las cuales dependen en gran medida de los precursores, tiempo y potencia de irradiación, además de disminuir el tiempo de síntesis y las condiciones de presión y temperatura en comparación con los métodos convencionales (autoclaves, añejamiento) (Rivera, 2006) y para evitar la separación del fotocatalizador del sistema de reacción se propone soportarlos en una matriz de alginato de calcio. El hidrogel de alginato de calcio es de bajo costo, no es tóxico y no requiere síntesis a condiciones extremas de presión y temperatura, además de ser transparente a la luz UV (Babu, 2012).

Finalmente, en el trabajo se describen las propiedades del TiO_2 y de los CTH como adsorbentes y semiconductores que resultan al sintetizarse con microondas, ultrasonido, y el modo combinado. La evaluación en la degradación de anaranjado de metilo de los materiales encapsulados y sin encapsular se lleva a cabo fijando de referencia al TiO_2 sintetizado de manera convencional (reflujo).

Metodología

Síntesis del TiO_2

El TiO_2 se sintetizó por el método de sol-gel (Figura 1), inicialmente se adicionó agua desionizada y etanol (Fermont, 96º), posteriormente como precursor de la hidrólisis se añadió ácido clorhídrico (Fermont, 37%), para la hidrólisis se agregó gota a gota butóxido de titanio (Aldrich, 97%), el sistema se mantuvo en agitación.

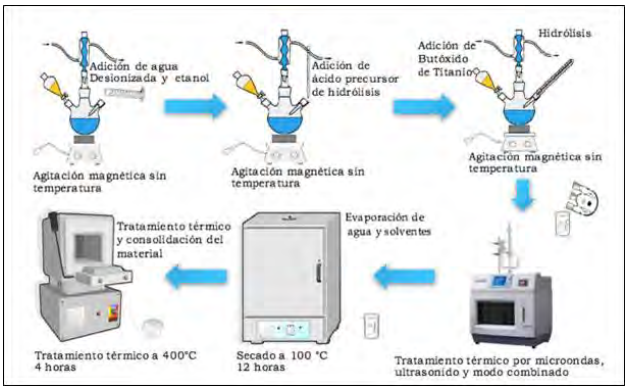


Figura 1. Sistema de síntesis TiO_2.

Para la etapa de cristalización, la muestra se dividió en tres partes iguales, a cada una de las cuales se les dio diferente tratamiento térmico en un reactor SBL CW-2000A con un volumen 500mL, con tiempos de irradiación de 1, 3 y 5 min en sus tres diferentes modos de operación:

(1) Irradiación por ultrasonido a una potencia de 50W y una frecuencia de 40KHz.

(2) Irradiación por microondas con una potencia de 800W y 2450Hz.

(3) Irradiación combinada por ultrasonido-microondas (modo combinado).

Adicionalmente se preparó una muestra con tratamiento térmico convencional a una T=80°C durante 2h a reflujo, con la finalidad de tener una referencia para comparar los métodos de síntesis propuestos para este trabajo.

Los materiales resultantes se secaron a 70°C durante 12h, los sólidos resultantes se calcinaron a 400°C en una mufla Vulcan A-130.

En la tabla 1 se especifican los nombres de las muestras (la clave indica el nombre del material, seguido de las letras MO para microondas, US para ultrasonido, MC para modo combinado, C para el convencional y A para el comercial), finalmente el número indica el tiempo de irradiación en minutos.

Tabla 1. Identificacion de muestras TiO_2.

Muestra	Método de irradiación
TiO_2-A	Comercial
TiO_2-MC-1	Modo combinado
TiO_2-MO-1	Microondas
TiO_2-US-1	Ultrasonido
TiO_2-MC-3	Modo combinado
TiO_2-MO-3	Microondas
TiO_2-US-3	Ultrasonido
TiO_2-MC-5	Modo combinado
TiO_2-MO-5	Microondas
TiO_2-US-5	Ultrasonido
TiO_2-C	Convencional

Síntesis de los CTH

Los CTH se sintetizaron por el método de coprecipitación (Figura 2), a una relación metálica molar de 0.29 y diferentes pH=8, 9 y 11. Se prepararon dos soluciones, una de las sales precursoras: nitrato de zinc y nitrato de aluminio (A) y otra de hidróxido de sodio, las cuales se coprecipitaron en un sistema controlando la agitación y el pH hasta obtener un gel.

Al igual que el TiO_2 los CTH fueron asistidos por irradiación ultrasónica, por irradiación de microondas y modo combinado (ultrasonido-microondas) durante la etapa de cristalización, con un tiempo de irradiación de 5 min. El material resultante se lavó con agua desionizada y se secó a 70°C en una estufa.

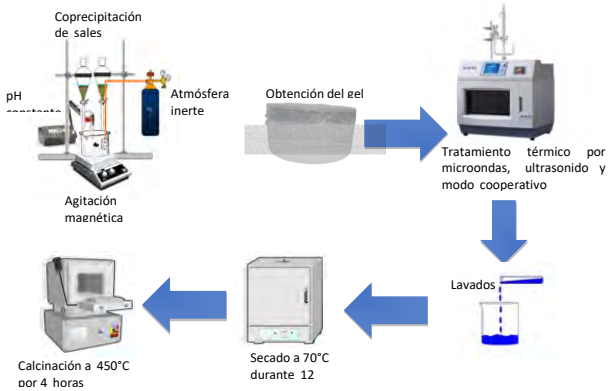


Figura 2. Sistema de síntesis de CTH.

En la tabla 2 se especifican los nombres de las muestras (la primera parte hace referencia a los precursores de síntesis, seguido del método de irradiación MO para microondas, US para ultrasonido y MC para modo combinado, el número es referente al pH) así como el pH de la síntesis.

Tabla 2. Identificacion de CTH ZnAl.

Nombre de la muestra	Método de irradiación	pH
ZnAl-MO-8	Microondas	8
ZnAl-US-8	Ultrasonido	8
ZnAl-MC-8	Modo combinado	8
ZnAl-MO-9	Microondas	9
ZnAl-US-9	Ultrasonido	9
ZnAl.MC-11	Modo combinado	9
ZnAl-MO-11	Microondas	11
ZnAl-US-11	Ultrasonido	11
ZnAl-MC-11	Modo combinado	11

Posteriormente los CTH fueron calcinados en un horno tubular a una temperatura de 450°C durante 4 horas, para la obtención de óxidos mixtos ZnO y Al_2O_4. En la tabla 3 se especifican los nombres de las muestras calcinadas en donde la primera parte hace referencia a los precursores de síntesis; seguido del método de irradiación MO para microondas, US para ultrasonido y MC para modo combinado, la letra C indica que fueron calcinados.

Tabla 3. Identificacion de CTH calcinados.

Nombre de la muestra	Método de Irradiación
ZnAl-MO-C	Comercial
ZnAl-US-C	Modo combinado
ZnAl-MC-C	Microondas

Encapsulamiento del TiO_2

Los materiales obtenidos fueron encapsulados en una matriz de alginato de calcio. La preparación de las capsulas se realiza con alginato de sodio (SAFC) y cloruro de calcio ($CaCl_2$, REALYT'S). En la figura 3 se muestra el proceso de encapsulamiento.

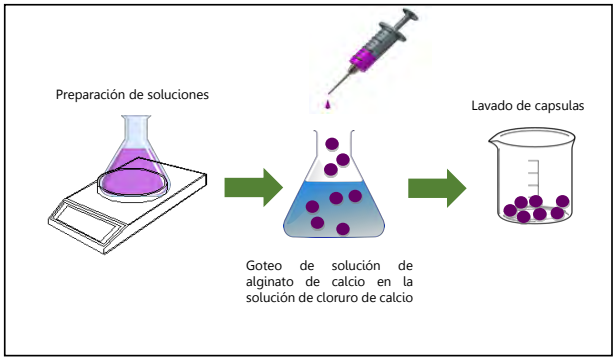


Figura 3. Encapsulamiento de los fotocatalizadores.

Para la preparación de las capsulas se siguió el siguiente procedimiento:

(1) Se preparó una solución de alginato de sodio (A) y una solución de $CaCl_2$ (B).

(2) Los materiales sintetizados se dispersaron en la solución A, la cual se mantuvo en agitación para tener los materiales dispersos.

(3) La solución A se goteo con una jeringa de 10mL (5mm de diámetro) sobre la solución B para la formación de las esferas.

(4) Las capsulas se lavaron con agua desionizada para ser utilizadas en el proceso de sorción-fotodegradación.

Se optimizó la técnica para llevar a cabo la fijación superficial de los materiales sintetizados, empleando soluciones homogéneas de alginato de sodio y cloruro de calcio a diferentes concentraciones y TiO_2 comercial, para posteriormente emplearlo como soporte para TiO_2 y CTH sintetizados.

Debido a que los materiales en la superficie del alginato no presentaron actividad fotocatalítica, estos fueron sometidos a un proceso de corrosión por medio de una solución 1M de HCl; después de dicho tratamiento los materiales fueron capaces de sorber-fotodegradar al anaranjado de metilo.

Caracterización

La caracterización de los fotocatalizadores se llevó a cabo con las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Fisisorción de nitrógeno (área específica BET)

Microscopía de barrido (MEB-EDS)

Reflectancia difusa

Microscopía óptica

Evaluación en fotocatálisis

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

La figura 4 muestra los patrones de difracción de Rayos-X de las muestras sintetizadas por: microondas, ultrasonido y modo combinado (microondas-ultrasonido) a tiempos de irradiación de 1, 3 y 5 min.

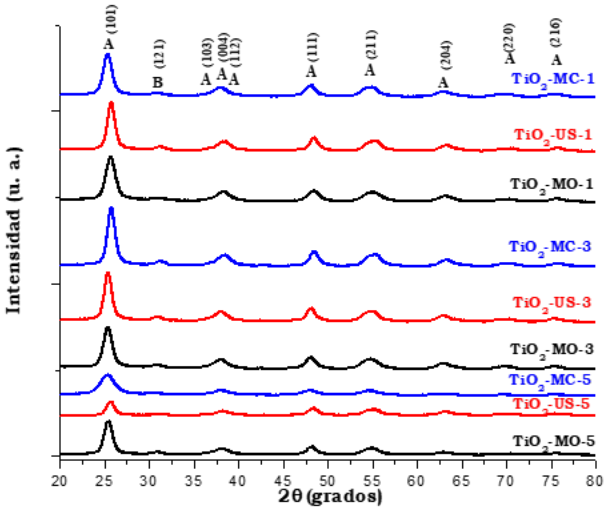


Figura 4. Difractogramas de Rayos-X del TiO_2 sintetizados a 1, 3 y 5 min donde A=anatasa, B=brookita.

Se puede observar que, en todos los casos, se obtuvieron los picos o reflexiones características de las fases anatasa (JCPDS 21-1272) y brookita (JCPDS 29-1360) para el TiO_2. En cuanto a la fase rutilo no fue detectada en ninguna de las muestras sintetizadas, esto en cuanto a la tarjeta JCPDS 21-1276.

Para el caso de las muestras sintetizadas por microondas (TiO_2-MO) y ultrasonido (TiO_2-US) en base a la dirección cristalográfica para la anatasa (101), puede apreciarse que a medida que se aumenta el tiempo de irradiación disminuye la cristalinidad u ordenamiento. Al combinar los métodos de microondas-ultrasonido (TiO_2-MC), puede observarse que cuando se aumenta el tiempo de irradiación de 1 a 3 min la cristalinidad aumenta, sin embargo, al incrementar el tiempo a 5 min de irradiación la cristalinidad decrece. Por lo que el valor máximo en cuanto a cristalinidad para estas muestras fue a 3 min de irradiación por el método combinado (MO-US). Se puede observar que en efecto existe un efecto sinérgico en cuanto a la cristalinidad al combinar los métodos de irradiación durante la síntesis.

En cuanto a la reflexión (121) asociada a la fase brookita, esta puede apreciarse con mayor intensidad para las muestras irradiadas a 1 y 3 min y casi imperceptible a 5 min de irradiación. Por lo que el aumentar el tiempo de irradiación durante la etapa de cristalización se puede reducir la fase brookita, en este caso siendo el tiempo óptimo de irradiación a 5 min. Estudios previos han demostrado que la fase brookita no es eficiente en los procesos foto catalíticos, por tal motivo se decidió continuar con la caracterización de las muestras irradiadas a 5 min.

Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 5 se observan las micrografías electrónicas de barrido a 5 000X y 100 000X respectivamente, para la muestra TiO_2-MO sintetizada por microondas.

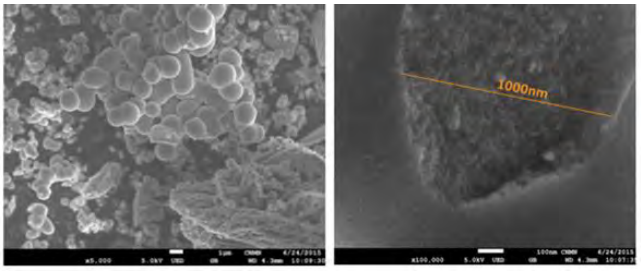


Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido a 5 000X y 100 000X para la muestra TiO_2-MO.

La micrografía a 5 000X aumentos muestra de manera general 2 morfologías una formada por agregados semiesféricos de diferentes tamaños, la cual se ha observado en otros trabajos para TiO_2 sintetizado por irradiación de microondas (Kadam, 2014), en donde las partículas semiesféricas al hacer un acercamiento a 100 000X, se puede observar que este material presenta porosidad con tamaños de agregados promedio de 1000nm. La segunda morfología observada corresponde a monolitos irregulares carentes de facetas la cual se presenta de manera minoritaria.

Evaluación del TiO_2 encapsulado

En la figura 6 se pueden observar los perfiles de degradación para las muestras de TiO_2 encapsuladas en lotes de 1g de catalizador; tomando como referencia un lote de capsulas de alginato de calcio sin catalizador, preparado con las mismas cantidades de alginato de sodio y cloruro de calcio que las empleadas con catalizador y tratamiento superficial con HCl.

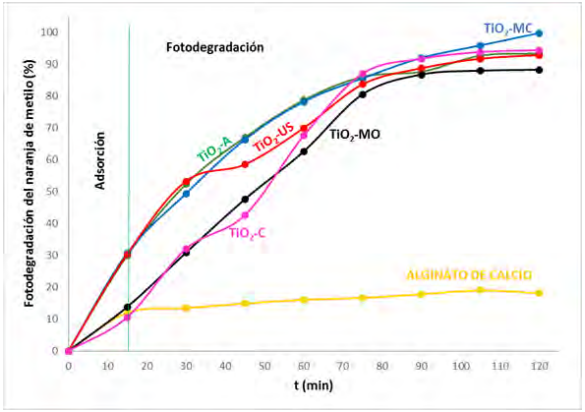


Figura 6. % Fotodegradación de TiO_2 encapsulado.

Se encontró que el equilibrio para la sorción se alcanzó a 15 min, con porcentajes de sorción cercanos al 13 % para las muestras TiO_2-C, TiO_2-MO y las capsulas de alginato de calcio sin catalizador y de aproximadamente el 30% para las muestras TiO_2-US, TiO_2-A y TiO_2-MC.

Puede observarse que el perfil de degradación mantiene la tendencia encontrada para los materiales evaluados sin encapsular, es decir el TiO_2-MC sintetizado por método combinado nuevamente presentó un 100% de degradación hacia naranja de metilo en 120min de contacto con luz UV, en donde los perfiles de degradación descendentes son: TiO_2-C con 94%, TiO_2-US y TiO_2-A con 93% para ambas muestras en donde el intervalo de degradación para estas muestras es prácticamente el mismo y con menor porcentaje de degradación nuevamente se encuentra la muestra TiO_2-MO sintetizada por irradiación de microondas encapsulada, atribuible al valor de brecha energética. En cuanto a las capsulas de alginato de calcio sin catalizador, empleadas como referencia para este estudio puede observarse que

existe primero un afecto atribuible a la sorción del 11% en 15 min de contacto con el contaminante; al irradiar el sistema se obtiene una degradación atribuible al cambio de pH=8 (básico) a pH=3 (ácido) del 7%, la cual trae como consecuencia la protonación del grupo azo (-N=N). Por lo que existe un efecto sinérgico al incorporar el fotocatalizador a la estructura del alginato de calcio tratada con HCl, produciendo que los materiales encapsulados en todos los casos incrementaron su eficiencia hacia la degradación de naranja de metilo al estar encapsulados.

Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de dióxido de titanio por los métodos de microondas, ultrasonido, modo combinado y convencional (reflujo) libres de impurezas cristalinas, en 5min de reacción. La cristalinidad de la fase anatasa, el tamaño del cristal y el contenido de las fases brookita, rutilo y anatasa son una función del tiempo de irradiación ultrasónica y de microonda. Estos métodos inhiben el crecimiento de la fase rutilo con respecto al método convencional; además la cantidad de fase anatasa es inversamente proporcional a la fase brookita. En el caso de los parámetros de red estos son independientes del método de síntesis. La técnica de irradiación por MO promueve el crecimiento y aglomeración de la morfología lobular y la técnica de irradiación ultrasónica promueve la formación de monolitos porosos, según confirmaron micrograma por microscopia electrónica de barrido. Los óxidos mixtos provenientes de los CTH ZnAl generados mediante calcinados no son fotoactivos en el proceso de sorción-fotodegradación del anaranjado de metilo empleando luz UV, al menos con esta combinación metálica por lo que se propone sintetizar en trabajos futuros CTH los cuales generen óxidos mixtos provenientes de metales con propiedades ópticas similares al titanio o con titanio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN por el apoyo al proyecto SIP 20222019.

Referencias

Babu, S. A. (2012). Decolorization of synthetic and real polluted water by indirect electrochemical oxidation process . *Pol Res, 45*.

Galindo, F. (2008). Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 119–125.

Kadam, A. D. (2014). Preparation of N doped TiO_2 via microwave-assisted method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 133*, 669-676.

Khairy, M. Z. (2014). Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum, 23*, 419-426.

Rivera, J. A. (2006). Caracterización de Catalizadores Básicos Tipo Hidrotalcita Sintetizados por Irradiación de Microondas. *Rev Mex Ing Quim*, 263.

Yu, Y. W. (2012). Preparation and properties of TiO_2/fumed silica composite photocatalytic materials. *Procedia Engineering, 27*, 448-456.

Optimización de la síntesis del ánodo Ti/RuO_2-IrO_2 mediante el método Box-Behnken para la producción de cloro activo

Castro Navarro Diana Stephanie[1*], Luna Sánchez Rosa María[1], Vázquez Arenas Jorge Gabriel[2]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Centro Mexicano para la Produccion mas Limpia, Instituto Politecnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticoman, Ciudad de Mexico 07340, Mexico.

Autor para correspondencia: al2201801650@azc.uam.mx ORCID: 0000-0001-8298-328X

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
12/septiembre/2022

Palabras clave:
Cloro activo,
box-Behnken,
Ti/RuO_2-IrO_2

Keywords:
Active chlorine,
box-Behnken,
Ti/RuO_2-IrO_2

RESUMEN

En este estudio se evaluó un diseño de experimentos tipo Box-Behnken (BBD) con el fin de maximizar la producción de cloro activo, optimizando el método de síntesis de ánodos dimensionalmente estables de Ti/RuO_2-IrO_2, para esto se varían 3 parámetros que tienen un alto impacto en la variable de respuesta, dichos parámetros son número de capas, tiempo y temperatura de calcinación. Se sintetizaron los electrodos mediante el método Pechini, bajo las condiciones obtenidas por el BBD. Posteriormente los electrodos se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos-X (XRD), Voltamperometría Cíclica (CV) y yodometría. La CV mostró que los electrodos 2,5,6 y 7 tuvieron una mayor producción de cloro activo y esto se comprobó mediante yodometría. SEM reveló una morfología similar en todos los electrodos con mesetas terrosas y agrietadas. Por medio DRX se observa que existen fases de RuO_2, IrO_2, Ti y TiO_2.

ABSTRACT

In this study, a Box-Behnken (BBD) type experimental design was evaluated in order to maximize the production of active chlorine, optimizing the method of synthesis of dimensionally stable Ti/RuO_2-IrO_2 anodes. Three parameters that have a high impact on the response variable were varied, these parameters are number of layers, time and calcination temperature. The electrodes were synthesized using the Pechini method, under the conditions obtained by the BBD. Subsequently, the electrodes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Cyclic Voltammetry (CV) and iodometry. CV showed that electrodes 2,5,6 and 7 had higher active chlorine production and this was verified by iodometry. SEM revealed a similar morphology in all electrodes with earthy and cracked plateaus. XRD technique revealed the presence of the RuO_2, IrO_2, Ti and TiO_2 phases.

Introducción

En la actualidad, una de las problemáticas que han tomado mayor importancia es la contaminación de los medios acuíferos, debido a que el agua es un recurso indispensable y necesario. Por tal motivo, el estudio de la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes que se encuentran disueltos en dicho recurso se ha intensificado. Existen diversos contaminantes, sin embargo, los más abundantes son los productos farmacéuticos debido a que su uso es necesario para el control de enfermedades, infecciones, etc., y la cantidad de personas que los ingiere es alta.

Sin embargo, los tratamientos de agua convencionales no siempre son eficientes ante este tipo de contaminantes, debido a los bajos límites de detección de los equipos y la estabilidad química que algunos medicamentos presentan. (Wang J. y Wang S. 2016) (Yañez et al. 2020).

Los procesos de remoción de compuestos recalcitrantes comprenden procesos destructivos (biológicos y químicos), y no destructivos (físicos). Entre los procesos químicos se ubican los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) dentro de los cuales se encuentran la ozonación, oxidación Fenton, tratamiento UV, electroquímica, oxidación por especies de cloro activo, entre otros.

Estas tecnologías alternativas son eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, debido a la generación de agentes con alto poder de oxidación. (Kanakaraju y Oelgemöller. 2018)

Algunos de los AOPs más empleados en los últimos años, por su capacidad de degradación, son los procesos de oxidación electroquímica indirecta, que consisten en la electrogeneración de agentes oxidantes (especies de cloro activo: HOCl, OCl^-, Cl_2) para la degradación de contaminantes, a partir de iones cloruro. Un elemento importante en este tipo de procesos es la utilización de Ánodos Dimensionalmente Estables (DSAs), debido a sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas y eléctricas, tienen la capacidad de producir las especies de cloro activo a sobrepotenciales relativamente bajos (Yañez 2020).

Los DSAs usualmente utilizan un soporte de titanio, recubierto con una capa electroactiva de un Oxido Metal Mixto (MMO), de los cuales en este trabajo se utilizan IrO_2 y RuO_2. La selección de óxidos se hizo debido a que estos materiales juntos suelen mostrar gran estabilidad, una alta actividad catalítica, alto potencial de desprendimiento de oxígeno, una larga vida útil y además son de bajo costo (Kasian et al. 2007), (Luu et al. 2015), (Audichon et al. 2016).

En el presente estudio para la fabricación de los DSAs se utiliza el diseño Box-Behnken del cual se obtienen 15 resultados optimizados para variar los factores más relevantes que son: el tiempo, temperatura de calcinación y número de capas a recubrir del DSA. La optimización para la síntesis de este tipo de electrodos no ha sido estudiada anteriormente lo que hace que este tema sea algo novedoso. Se realizarán pruebas para determinar cuál de los 15 electrodos es el que produce una mayor cantidad de cloro activo. Por otro lado, se evaluará la degradación y mineralización del metoprolol empleando este ánodo, y los resultados serán caracterizados con las técnicas de UV-Vis, HPLC y TOC los cuales indican la disminución del contaminante, la producción de intermediarios y el grado de mineralización, respectivamente.

Metodología

Pretratamiento de las placas de titanio

Se realizaron pretratamientos físicos y químicos a las placas de titanio para remover las impurezas de la superficie de dichas placas.

Pretratamiento físico

Inicialmente se recurrió al tratamiento de Sandblasting, que consiste en impactar arena o algún abrasivo bajo presión sobre la superficie de un material. En este caso se empleó arena sílice acarreada por aire comprimido.

Este tratamiento se aplica debido a que el titanio utilizado es de calidad comercial y no de alta pureza y este tratamiento remueve cualquier tipo de recubrimiento previo que las placas pudieran tener, preparándolas así para la aplicación de otro recubrimiento.

Pretratamiento químico

Este consistió en sumergir cada placa en una solución 10% wt de $C_2H_2O_4$ (Ácido oxálico, Karal, ≥99.5%), a una temperatura de 60 °C durante una hora agitando vigorosamente.

Diseño Box-Behnken

Se llevó a cabo la evaluación de un diseño tipo Box-Behnken, BBD, con el fin de determinar las condiciones óptimas para la deposición de los óxidos metálicos en el electrodo de trabajo se muestran en la tabla 1.

Las variables más importantes para esta evaluación fueron: número de capas que recubrirán el ánodo dimensionalmente estable, DSA, la temperatura y el tiempo de calcinación.

Tabla 1. Matriz obtenida del BBD.

Electrodo	Número de capas	Tiempo de calcinación (h)	Temperatura de calcinación (°C)
1	4	1	500
2	12	1	500
3	8	1	400
4	8	1	600
5	8	4	500
6	8	4	500
7	8	4	500
8	4	4	400
9	12	4	400
10	4	4	600
11	12	4	600
12	4	7	500
13	12	7	500
14	8	7	400
15	8	7	600

Para la evaluación se utilizó el software Minitab 17.0.1, con el cual se tuvo que revisar y estudiar la respuesta que éste proporciona. Este diseño maximiza las variables de entrada para obtener la máxima producción de cloro activo.

Preparación de la solución precursora

La solución que se depositó en las placas para la formación de electrodos de Ti/RuO_2-IrO_2, se hizo con las concentraciones señaladas en la tabla 2.

Tabla 2. Concentraciones de sustancias para soluciones precursoras.

Electrodo	Etilenglicol (M)	Ácido cítrico (M)	Ru (M)	Ir (M)
RuO_2-IrO_2/Ti	16	0.12	0.5	0.5

La preparación de la solución precursora consistió en verter $C_2H_6O_2$ (Etilenglicol Sigma Aldrich ≥99.8%) utilizado como solvente orgánico, en un vaso de precipitados de 100 mL y llevarlo a una temperatura de 60°C, con agitación constante. Posteriormente, se adicionó $C_6H_8O_7$ (Ácido cítrico, Sigma Aldrich≥99.5%) como agente quelante, con el fin de complejar al ion metálico correspondiente, agitando hasta obtener una mezcla homogénea.

Enseguida se agregaron las sales metálicas de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Cloruro de rutenio (III) hidratado, Sigma-Aldrich, ≥99%) y $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ (Ácido hexacloroirídico (IV) hidratado, Sigma Aldrich, ≥99%) manteniendo la agitación, y finalmente se incrementó la temperatura de la solución a 75 °C, la cual se mantuvo constante por 30 minutos. En la figura 1 se muestra esquematizado el procedimiento descrito.

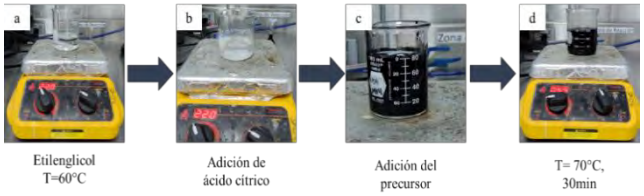


Figura 1. Metodología a seguir para la preparación de la solución precursora empleada en la aplicación del método Pechini: a) adición de $C_2H_6O_2$ y calentamiento de este a 60°C con agitación constante; b) adición de $C_6H_8O_7$; c) adición de sales metálicas; d) estabilización de la solución a 75°C durante 30 minutos en agitación constante.

Síntesis de los DSA

La solución precursora se mantuvo en agitación contante, así se extrajo un poco de solución con una brocha de pelo de camello, posteriormente se depositó sobre la placa de titanio. Posteriormente cada electrodo se colocó dentro de una mufla a 100°C con atmosfera de aire durante 10 minutos; este proceso fue repetido ocho ocasiones más, finalmente se procedió a la calcinación, ésta depende de los parámetros que marcó la tabla de Minitab. Posteriormente, este procedimiento se repite también las veces que haya arrojado el Minitab como número de capas. En la figura 2 se esquematiza la secuencia de esta sección.

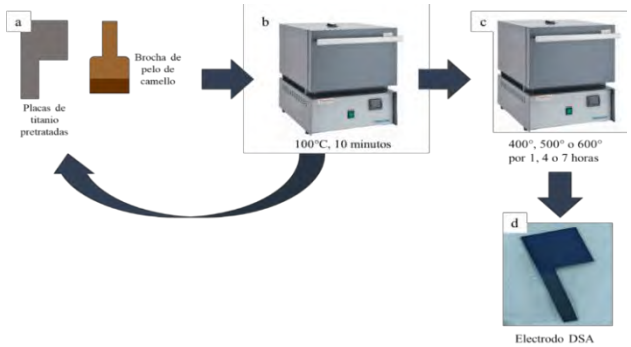


Figura 2. Preparación de los DSAs por método Pechini: (a) deposición de la solución precursora sobre las placas de titanio; (b) calentamiento de las placas a 100°C por 10 minutos; (c) calcinación de las placas de titanio de acuerdo a los parámetros obtenidos por Minitab; (d) DSA obtenido.

Caracterización microestructura

Las muestras tratadas fueron observadas en SEM para determinar la morfología de cada uno de los ánodos sintetizados; para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss SUPRA 55-VP con haz de emisión de campo.

Las muestras se adhirieron al portamuestras (Stub) con una cinta de carbono, la cámara donde se colocaron las muestras se mantuvo en condiciones de vacío. La morfología de cada muestra fue observada a diferentes aumentos utilizando el detector de electrones secundarios.

Caracterización por XRD

Se utilizó la técnica de XRD para determinar la estructura cristalina de cada uno de los electrodos. La radiación utilizada en la técnica fue aportada por un ánodo de cobre con radiación kα de 1.542 Å, en configuración Bragg-Brentano en ángulos de dispersión de 25 a 75 grados, utilizando un difractomertro Panalytical X' Pro.

Caracterización electroquímica

Con el fin de evaluar la generación de especies oxidantes electrogeneradas se llevó a cabo voltamperometría cíclica en medios de 0.05M NaCl. Esto se llevó a cabo en una celda electroquímica de 3 electrodos como se observa en la figura 3 donde el electrodo de trabajo (WE) es cada uno de los electrodos sintetizados, el electrodo de referencia (RE) es un electrodo de Ag/AgCl y el contraelectrodo (CE) es un electrodo de grafito.

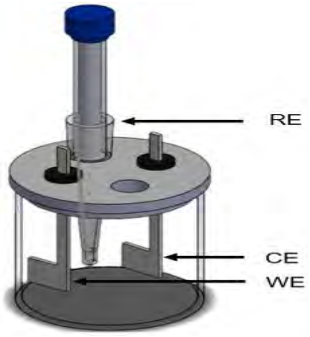


Figura 3. Celda electroquímica de tres electrodos; DSAs como WE (electrodo de trabajo), CE (electrodo auxiliar) y RE (electrodo de referencia), (Moreno et al. 2019).

Yodometría

El método yodométrico es un método de titulación que utiliza una especie de yoduro de potasio, la cual reacciona con un analito el cual en este estudio es una alícuota que se extrae de un sistema electrolítico conformado por la celda de 3 electrodos (Fig.3).

Para este proceso se llevó a cabo una electrolisis realizada por cronopotenciometrías, estas se llevaron a cabo a una densidad de corriente de 5mAcm^{-2}, manteniendo una agitación constante. Tomando alícuotas cada 10 minutos y evaluando su absorbancia mediante UV-Vis, posteriormente se aplicó la ley de Beer-Lambert (Ecuación 1) para obtener la concentración de especies con poder oxidativo.

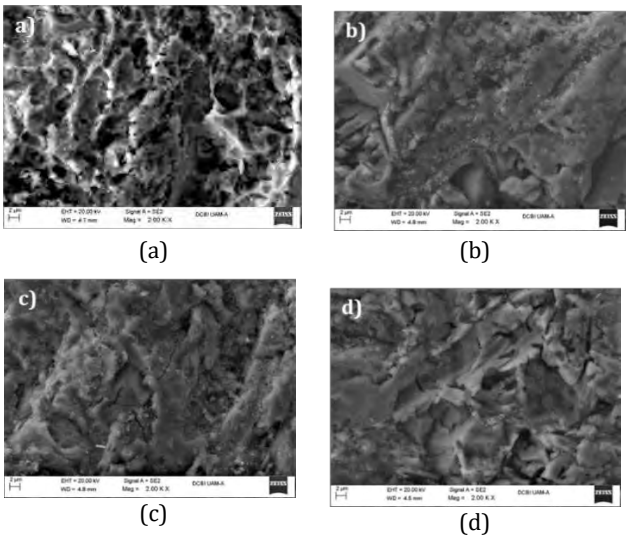
$$[I_3^-] = \frac{Abs_{350\,nm}}{\varepsilon_{yodo} * l}\frac{V_1}{V_2} \qquad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:
Abs_{350nm}: Absorbancia de la muestra en 350 nm.
ε_{yodo}: Coeficiente de absortividad molar de I^{-3}en: L* mol^{-1}*cm^{-1}
l: longitud de la celda de cuarzo en cm
V_1/V_2: Factor de dilución de la muestra

Resultados y discusión

Caracterización microestructural

Las imágenes SEM de la superficie de los DSA de $TiRuO_2$-IrO_2 se (Figura. 4 a, b, c y d electrodos 2, 5, 6 y 7 respectivamente) se observan mesetas agrietadas, dichas grietas son consecuencia de la evaporación del solvente causadas por el aumento de la temperatura al momento de calcinar. De acuerdo con diversos autores como Palma-Goyes et al., 2016, Liu et al., 2019 y Rodríguez et al.,2014,2018 la morfología obtenida incrementa considerablemente el área activa de cada DSA. Así mismo se observa una morfología homogénea, lo que indica que el método de síntesis se llevó a cabo exitosamente.



(a) (b) (c) (d)

Figura 4. imágenes superficiales SEM de los electrodos sintetizados, observado a 2 K. (a) Electrodo 2, (b) Electrodo 5, (c) Electrodos 6 y (d) Electrodos 7.

Caracterización por XRD

Por Difracción de Rayos-x se observa un pico máximo de Ti (111) como se muestra en la figura 5. No es posible distinguir la difracción máxima entre los óxidos metálicos debido a que estos difractan en ángulos relativamente cerrados, este tipo de difractogramas se reportaron previamente por Perea et al., 2019 y Liu et al., 2018.

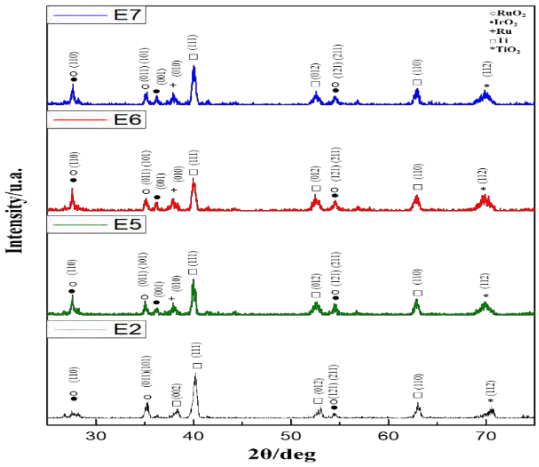


Figura 5. Difractogramas de rayos-X correspondientes a los electrodos 2,5,6 y 7.

Caracterización electroquímica

En la figura 6, se observa la formación de los picos alrededor de 1.4-1.2 V en el barrido inverso en presencia de cloruros. Esto indica que alguna especie (por ej.: HClO, ClO^- y Cl_2) proveniente de la oxidación de cloruro se está reduciendo, debido a que los compuestos que se generan a partir de la oxidación del agua, no se reducen en este intervalo de potencial. De igual forma, por lo tanto, se comprueba que el material sintetizado, es catalítico para llevar a cabo la oxidación de cloruros.

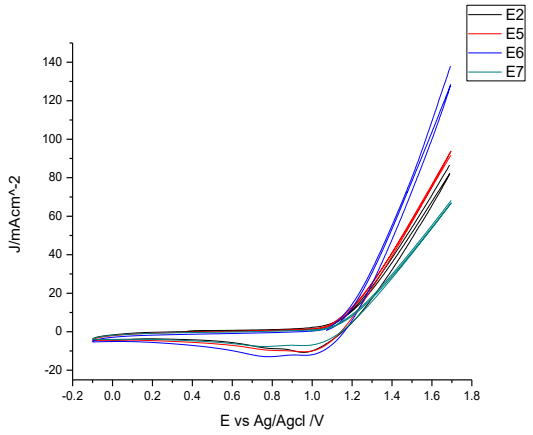


Figura 6. Voltamperometría cíclica de los electrodos 2, 5, 6 y 7 en una solución 0.05M NaCl.

Yodometría

Los resultados observados en la figura 7 muestra la concentración de especies con poder oxidativo, confirmando junto con la voltamperometría cíclica que la reacción de evolución del cloro se lleva a cabo en la interfase del electrodo, migrando posteriormente a la solución.

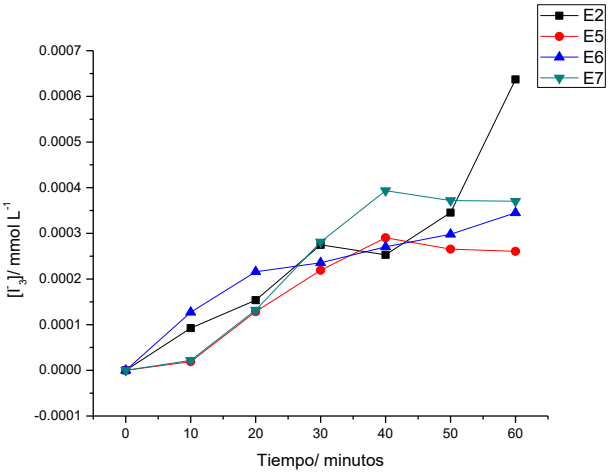


Figura 7. Análisis yodométrico de las especies con poder oxidativo, electrogeneradas en una celda de 3 electrodos en una solución de NaCl 0.05M, bajo una densidad de corriente de 5 $mAcm^{-2}$.

Conclusiones

Los parámetros determinantes en la síntesis del electrodo fueron el número de capas y la temperatura de calcinación, siendo la temperatura de 500°C y se requirió un mínimo de ocho capas. Se realizó voltamperometría cíclica del material Ti/RuO2-IrO2 en presencia de cloruros (0.05M), la cual mostró oxidación de cloruros, demostrando así que el material es un buen catalizador para llevar a cabo la formación de especies cloradas activas (HClO, ClO^- y Cl_2). También se observa una morfología homogénea y una buena cristalinidad, lo que indica que el proceso de síntesis se llevó a cabo de manera exitosa.

Agradecimientos

Diana S Castro Navarro agradece al Canacyt por la beca ortorgada para estudios de maestría.

Referencias

Audichon, T., Napporn, T. W., Canaff, C., Morais, C., Comminges, C., & Kokoh, K. B. (2016). IrO_2 coated on RuO_2 as efficient and stable electroactive nanocatalysts for electrochemical water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(5), 2562-2573.

Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*, 219, 189-207.

Kasian, O., Geiger, S., Stock, P., Polymeros, G., Breitbach, B., Savan, A., ... & Mayrhofer, K. J. (2016). On the origin of the improved ruthenium stability in RuO2–IrO2 mixed oxides. *Journal of The Electrochemical Society,* 163(11), F3099.

Liu B., Wang C. Chen Y., (2018). Surface determination and electrochemical behavior of IrO_2 -RuO_2 - SiO_2 ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application, *Electrochimical Acta* 264, 350–357. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.141.

Liu B., Wang C., Chen Y., B. Ma, (2019). Electrochemical behavior and corrosion mechanism of Ti / IrO_2-RuO_2 anodes in sulphuric acid solution, 837 175–183. https://doi.org/10.1016/j.jelechem, 2019, 02.039.

Luu Le, T., Kim, J., & Yoon, J. (2015). Physicochemical properties of RuO_2 and IrO_2 electrodes affecting chlorine evolutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 400-404.

Palma-goyes R.E, Vazquez-arenas J., Ostos C., Ferraro F., Torres-palma R.A., Gonzalez I., (2016). Microstructural and electrochemical analysis of Sb_2O_5 doped-Ti/RuO_2-ZrO_2 to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation, *Electrochim. Acta.* 213 740–751. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.150.

Perea L. A., Palma-Goyes R.E, Vazquez-Arenas J., Romero-Ibarra I., Ostos C., Torres-Palma R.A, (2019). Efficient cephalexin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent, *Sci. Total Environ*. 648, 377–387. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.148.

Rodríguez F.A., Rivero E.P., (2014). Preparation and characterization of Sb_2O_5 -doped Ti/RuO_2 -ZrO_2 for dye decolorization by means of active chlorine, 3153–3162. https://doi.org/10.1007/s10008-014-2554-4.

Rodríguez F.A., Rivero E.P., González I., (2018). Methods X Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO_2 -ZrO_2 doped with Sb_2O_5 over titanium plates, Methods X, 5, 1613–1617. https://doi.org/10.1016/ j.mex.2018.11.020.

Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620-640.

Yañez-Rios, A. E., Carrera-Crespo, J. E., Luna-Sanchez, R. M., Palma-Goyes, R. E., & Vazquez-Arenas, J. (2020). The influence of pH and current density on an UV254 photo-assisted electrochemical process generating active chlorine and radicals for efficient and rapid ciprofloxacin mineralization compared to individual techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(5), 104357

Transferencia de hidrogeno de cetonas usando como fuentes alternas de hidrógeno: Isopropanol y etanol catalizada por complejos de Rutenio (II)

González Sebastián Lucero, Rincón Guevara Mónica, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lomas Romero Leticia*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Seccion, Iztapalapa, Ciudad de Mexico, C.P. 09340. Mexico.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Rutenio,
transferencia de hidrogeno,
catalisis

Keywords:
Ruthenium,
transfer hydrogenation,
catalysis

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos complejos de rutenio(II) estables al aire conteniendo un ligante derivado de triazol. Ambos compuestos han mostrado ser catalizadores efectivos en la hidrogenación por transferencia de la acetofenona utilizando como fuentes de hidrógeno tanto isopropanol como etanol en condiciones aeróbicas. En un proceso de química sustentable, la sustitución del dihidrógeno molecular como agente reductor por un agente de sacrificio donador de hidrógeno, así como el uso de disolventes seguros, permiten que el proceso sea más viable, verde y fácil de manejar. Y en relación con los disolventes donadores de hidrógeno que cumplen con los principios de la química verde, el etanol es un candidato prometedor debido a su nula toxicidad, su bajo costo, su bioabundancia, además de sus buenas propiedades de solvatación. Por lo tanto, el uso del presente protocolo catalítico es significativo para la hidrogenación por transferencia de carbonilos con alcoholes desafiantes en el contexto de la sostenibilidad.

ABSTRACT

Herein, we address the use of two air-stable ruthenium (II) complexes with readily available triazole-based ligand as effective catalysts for the transfer hydrogenation of acetophenone using both isopropanol and ethanol under aerobic conditions. The green aspect is the replacement of molecular dihydrogen as a reducing agent by a sacrificial hydrogen donor as well as a solvent such as ethanol is safer and easier to handle. Relating to hydrogen-donor solvents that meet green chemistry principles, ethanol is a promising candidate due to its nontoxicity, low cost, bioabundance, and good solvation properties. Therefore, the use of this present catalytic protocol is significant for the transfer hydrogenation of carbonyls with challenging primary alcohols in the context of sustainability.

Introducción

La hidrogenación catalítica de los compuestos insaturados a través del uso de hidrógeno molecular es una de las transformaciones más fundamentales en la química sintética, tanto en las reacciones a pequeña escala de laboratorio como en los procesos industriales. De forma particular, la hidrogenación catalítica por transferencia es considera como una importante alternativa, ya que se evita el uso de reactores de alta presión y fuertes condiciones de reacción usadas, generalmente, en las hidrogenaciones clásicas (Robertson et al., 2011; Wang y Astruc 2015; Romero, 2020). La hidrogenación por transferencia implica la transferencia de un protón y un hidruro desde la molécula donante al sustrato insaturado. Los donadores de hidrógeno o moléculas de sacrificio, como el ácido fórmico, (Yang et al., 2014; Zielinski et al., 2015; Nie et al., 2017; Jiang et al., 2017; Wang et al., 2017) están fácilmente disponibles, son baratos y son mucho más seguros de manejar que el hidrógeno molecular. Otra fuente de hidrógeno es el isopropanol, el cual genera como producto secundario a la acetona.

Así, en las últimas décadas, la hidrogenación por transferencia de enlaces múltiples entre el carbono y los heteroátomos como el oxígeno (carbonilos) y el nitrógeno (iminas) es un campo de investigación muy activo y se han desarrollado una gran variedad de catalizadores homogéneos con metales de transición como: hierro (Bigler, 2015), rutenio (Chang et al., 2015), osmio (Park et al., 2016), cobalto(Zhang et al., 2016) rodio (Koto et al., 2016), iridio (Chen et al., 2015) níquel (Xu et al., 2015) paladio (Cummings et al., 2016) y oro (Bhattacharjee et al., 2016). Aunque, la mayoría de los protocolos eficientes para la hidrogenación por transferencia utilizan catalizadores basados en rutenio, rodio o iridio. En estos procesos, se utiliza principalmente el ácido fórmico y el isopropanol como fuentes de hidrógeno y como disolventes.

En general, el uso de alcoholes primarios como fuentes de hidrógeno es poco frecuente en contraste con el uso de alcoholes secundarios, debido a su potencial redox desfavorable. Además, los alcoholes primarios se oxidan para dar aldehídos como productos secundarios, los cuales son mucho más reactivos que la acetona obtenida a partir de un alcohol secundario como lo es el isopropanol y pueden sufrir reacciones secundarias como la α-alquilación en condiciones básicas (Kuwahara et al., 2012).

Los alcoholes primarios como el metanol y el etanol son muy atractivos en el contexto de la química sostenible.

El metanol es un excelente portador de hidrógeno (aprox. 12,5 % en peso de hidrógeno) y es accesible a partir del gas natural, dióxido de carbono y biomasa renovable. Sin embargo, el metanol produce formaldehído como producto secundario, el cual, en condiciones de reacción fuertes, puede formar monóxido de carbono y envenenar al catalizador o producir ácido fórmico que puede neutralizar la base, que a menudo se utiliza en las hidrogenaciones por transferencia.

Por otro lado, el etanol también se obtiene de fuentes naturales y es un atractivo portador de hidrógeno. Cabe mencionar, que tanto el etanol como el metanol han sido muy poco utilizados en las hidrogenaciones por transferencia. Así, en este trabajo se aborda el uso de dos complejos de rutenio (II) estables al aire con un ligando basado en triazol y su uso como catalizadores en la hidrogenación por transferencia de cetonas aromáticas utilizando tanto etanol como isopropanol en condiciones aeróbicas. En particular, dentro de los disolventes donadores de hidrógeno que cumplen los principios de la química verde, se encuentra el etanol, el cuál es un candidato prometedor debido a su bajo costo, bioabundancia, no toxicidad y buenas propiedades de solvatación.

Metodología

Síntesis del ligante triazol

En un matraz bola se colocaron 20 mmol de 2-aminofenol, 50 mL de H_2O y 5mL de HCl concentrado, la suspensión se enfrió a 0°C. Por otro lado, se preparó una disolución de $NaNO_2$ (22 mmol) en 5 mL de agua. Esta disolución se agregó gota a gota a la suspensión del 2-aminofenol cuidando que la temperatura no subiera los 5°C. La mezcla de reacción se agitó por 20 min. Posteriormente, se agregó NaN_3 (26 mmol) a la mezcla de reacción y esta se dejó en agitación por 1h a temperatura ambiente, obteniendo así el 2-azidofenol.

El 2-azidofenol fue utilizado sin previa purificación en el siguiente paso, el cual se hizo reaccionar con 2 mL de acetileno en una mezcla de disolventes 1:1 ter-butanol/H_2O con $CuSO_4$ y ascorbato de sodio a 80 °C por 6h. El ligante triazol fue purificado por columna cromatográfica.

Síntesis del Compuesto-1

Bajo nitrógeno, en un matraz Schlenk se colocaron 100 mg de $[Ru(PPh_3)_3COH_2]$, 1 eq del ligante triazol, 2 eq de Et_3N y 10 mL de THF. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 h. El Compuesto-1 se purificó por columna cromatográfica.

Síntesis del Compuesto-2

Bajo nitrógeno, en un matraz Schlenk se colocaron 50 mg de [Ru(*p*-cimeno)Cl_2)]$_2$, 0.5 eq del ligante triazol, 3 eq de K_2CO_3 y 10 mL de MeCN. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 h. El Compuesto-2 se purificó por columna cromatográfica.

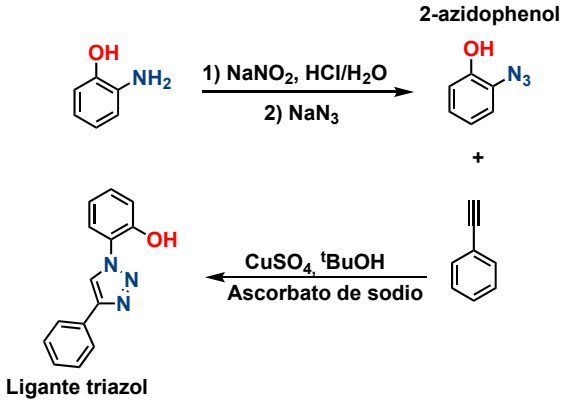
Reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas

A un tubo de 10 mL acondicionado con agitador magnético se le adicionaron 0.5 mmol del derivado de la acetofenona, el catalizador [Ru] (0.01 mol %, base Ru), 1 mmol de K_2CO_3(3 mL) y 3 mL de isopropanol (IPA) o 3 mL de etanol. La reacción se calentó a diferentes temperaturas por 24 h. Después del tiempo de reacción, se agregó agua y se realizaron extracciones con acetato de etilo, se evaporó el disolvente y las conversiones se analizaron por RMN de ^{1}H.

Resultados y discusión

Síntesis del ligante triazol

El ligante triazol fue sintetizado siguiendo la ruta que se muestra en el esquema 1. Este compuesto fue obtenido como un sólido color rosa pálido con un rendimiento del 71%, después de su purificación por columna cromatográfica.



Esquema 1. Síntesis del ligante triazol.

El ligante trizol fue completamente caracterizado por RMN de ^{1}H y ^{13}C, identificándose plenamente todos los protones y carbonos de la molécula propuesta. Cabe destacar que en el espectro de RMN de ^{1}H el protón del alcohol aparece como una señal ancha en 10.6 ppm y el protón del anillo triazol se observa como un singulete en 8.91 ppm, figura 1.

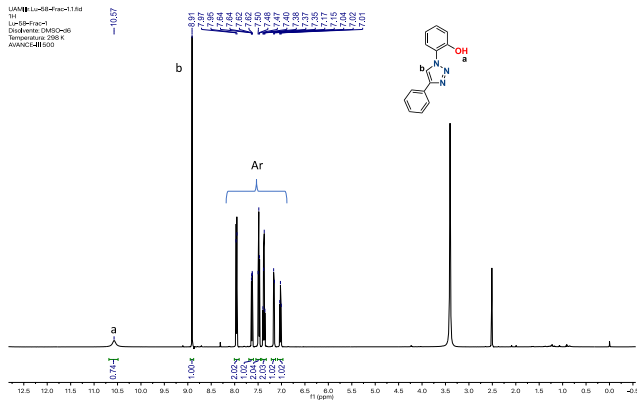
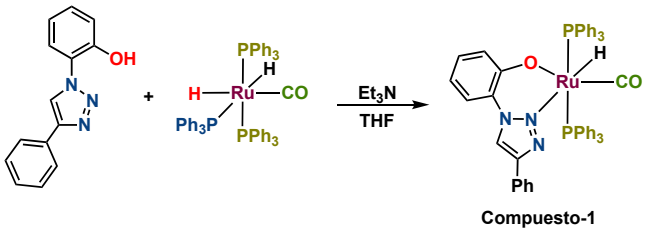


Figura 1. Espectro RMN de ^{1}H del ligante triazol en DMSO-d_6.

Síntesis de los compuestos de Rutenio

El Compuesto-1 se obtuvo como un sólido gris claro, en un 56 % de rendimiento, es insoluble en alcoholes como etanol y metanol. Este compuesto fue completamente caracterizado por RMN de ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P y masas. Todos estos análisis sustentan la composición y estructura del Compuesto-1 mostrada en el esquema 2.



Esquema 2. Síntesis del compuesto-1.

En la figura 2 se muestra el espectro de RMN de ^{1}H para el Compuesto-1, en el cual se observa la señal característica del hidruro metálico en -11.48 ppm con una constante de $^2J_{H\text{-}P}$= 19.85 Hz.

La constante de acoplamiento $^2J_{H\text{-}P}$ presenta un valor típico para un hidruro de Rutenio.

La señal triplete del hidruro se debe al acoplamiento con los dos fósforos de las fosfinas que se encuentran completamente *trans* entre ellas y ambas en posición *cis* al hidruro. Adicionalmente, en el espectro se observan señales en la región de los protones aromáticos, las cuales integran para 40 hidrógenos, confirmando la estructura propuesta para el Compuesto-1.

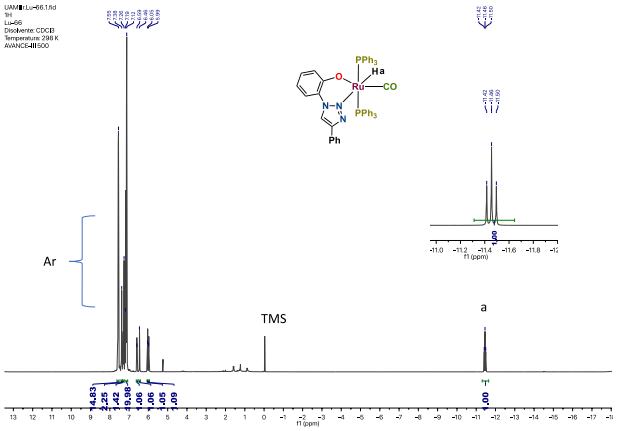


Figura 2. Espectro de RMN de ^{1}H del Compuesto-1 en $CDCl_3$.

El Compuesto-1 también se caracterizó por RMN de ^{31}P observándose una singulete en 40.9 ppm y confirmando nuevamente la equivalencia de las dos fosfinas y por lo tanto, sustentando que estas se encuentran en posición *trans*, figura 3.

En el espectro de ^{13}C se puede observar un triplete en 205 ppm, el cual es asignado al carbono del CO, el cual se está acoplando a los dos fósforos de las fosfinas, además de las señales en la región de los carbonos aromáticos, figura 4.

El espectro de masas también confirmó la formación del Compuesto-1. En el espectro de masas el ion molecular *m/z* de alta resolución ESI-TOF: se observó en 892.1745 $[(M+H)]^+$ (100%), calc. para $C_{51}H_{41}N_3O_2P_2Ru$: 891.1742, figura 5.

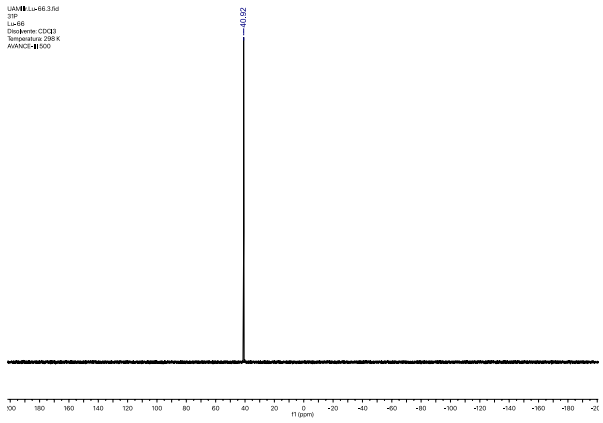


Figura 3. Espectro de RMN de $^{31}P\{^{1}H\}$ del Compuesto-1 en $CDCl_3$.

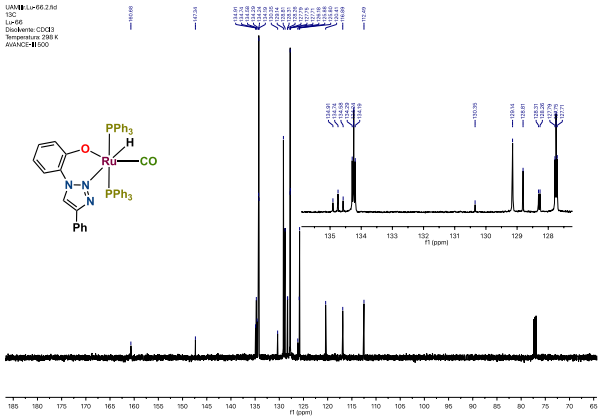


Figura 4. Espectro de RMN de ^{13}C del Compuesto-1 en $CDCl_3$.

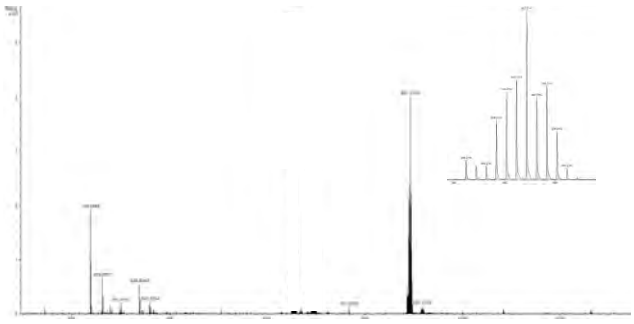
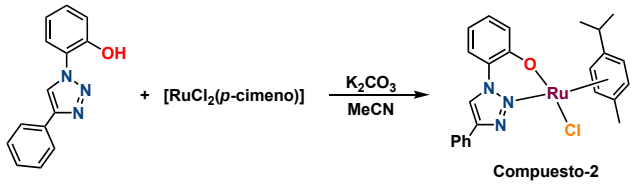


Figura 5. Espectro de masas del Compuesto-1.

La reacción del ligante triazol con $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ seguida de una deshidrocloración suave en presencia de una base dio lugar a la formación del Complejo-2 como un sólido naranja estable al aire con un rendimiento del 56 %, Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del compuesto-2.

El compuesto-2 se caracterizó mediante espectroscopia de RMN de ^{1}H y ^{13}C y espectrometría de masas. Como se esperaba, los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C del compuesto-2 son consistentes con una simetría C_1. El espectro de RMN de ^{1}H muestra cuatro dobletes en el rango: 5.35, 5.40, 5.62 y 5.65 ppm; para la fracción de *p*-cimeno. Los protones bencílicos CH_2 aparecen como dos dobletes (1.34 ppm). El protón del anillo de triazol se observa como un singulete en 8.7 ppm. El ion molecular *m/z* de alta resolución ESI-TOF se observó en 473.1042 $[(M-Cl)]^+$ (100%), calc. Para $C_{24}H_{25}ClN_3ORu$ 473.1011.

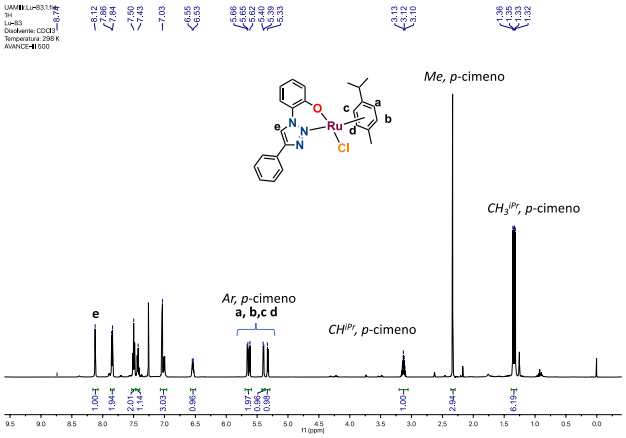


Figura 6. Espectro de RMN de ^{1}H del Compuesto-2 en $CDCl_3$.

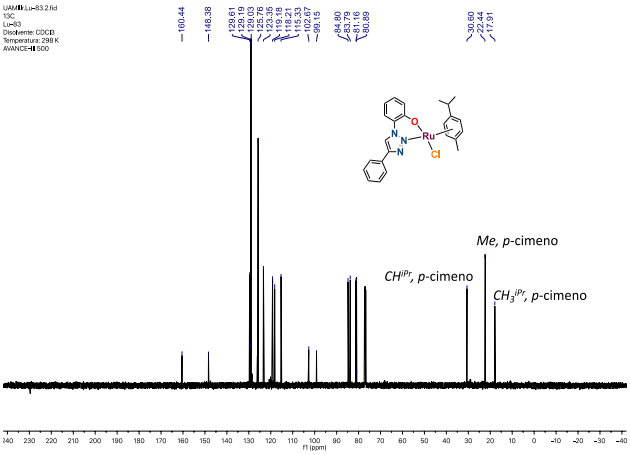
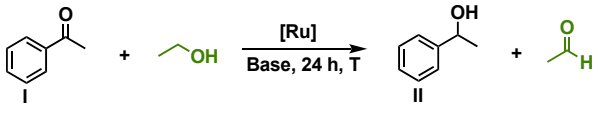


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C del Compuesto-2 en $CDCl_3$.

Reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas

La actividad catalítica de ambos compuestos fue explorada en la reacción de transferencia de hidrógeno (TH) de acetofenona **I,** como sustrato modelo, utilizando etanol e isopropanol como fuentes de hidrógeno, Tablas 1 y 2. Al calentar la solución de la acetofenona en etanol en presencia de KOH y el Complejo-2, se observó aproximadamente un 70% de conversión al alcohol correspondiente **II** en 24 h (entrada 5). Al utilizar el Complejo-1 como catalizador, se obtuvo una conversión muy pobre (menos del 25%) en condiciones de reacción idénticas (entrada 1). Si se sustituye el KOH por K_2CO_3, el complejo-1 mostró una actividad ligeramente mejor, con un 28% de conversión (entrada 2). Por otro lado, el complejo-2 dio una conversión casi completa con un 98% de rendimiento aislado de **II** en condiciones idénticas (entrada 6). En cuanto a la temperatura de reacción se puede observar que, en todos los casos, los mejores rendimientos se obtienen a 100 °C y con el complejo-2.

Tabla 1. Reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas con etanol.

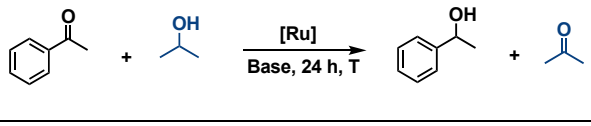


Entrada	Cat.	Base	T (°)C	Rend.(%)
1	Comp-1	KOH	100	22
2	Comp-1	K_2CO_3	100	28
3	Comp-1	KOH	80	35
4	Comp-1	K_2CO_3	80	85
5	Comp-2	KOH	100	68
6	Comp-2	K_2CO_3	100	98
7	Comp-2	KOH	80	72
8	Comp-2	K_2CO_3	80	--

[a]Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo cerrado (15 mL) con 0,50 mmol de acetofenona, 4 mL de etanol, 10 mol % de la base y 1 mol % del complejo de rutenio. Los rendimientos del alcohol derivado de la acetofenona se determinaron por RMN de ^{1}H.

Por otro lado, el isopropanol también fue usado como fuente de hidrógeno (Tabla 2), en las mismas condiciones de reacción que el etanol. Como se puede observar, en general, las conversiones usando isopropanol como fuente de hidrógeno son mayores que las generadas con etanol. Nuevamente, las mejores conversiones fueron obtenidas con K_2CO_3 a 100 °C catalizadas por el compuesto-2.

Tabla 2. Reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas con isopropanol.



Entrada	Cat.	Base	T (°)C	Rend.(%)
1	Comp-1	KOH	100	56
2	Comp-1	K_2CO_3	100	89
3	Comp-1	KOH	80	45
4	Comp-1	K_2CO_3	80	51
5	Comp-2	KOH	100	88
6	Comp-2	K_2CO_3	100	100
7	Comp-2	KOH	80	62
8	Comp-2	K_2CO_3	80	49

[a]Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo cerrado (15 mL) con 0,50 mmol de acetofenona, 4 mL de etanol, 10 mol % de la base y 1 mol % del complejo de rutenio. Los rendimientos del alcohol derivado de la acetofenona se determinaron por RMN de ^{1}H.

Conclusiones

En resumen, se ha reportado la síntesis y caracterización de dos compuestos de rutenio con un ligante triazol, los cuales son estables al aire.

Su aplicación catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno de la acetofenona para producir el alcohol correspondiente (**II**), utilizando como fuente de hidrógeno un biodisolvente como el etanol y un alcohol secundario como el isopropanol, en condiciones de reacción moderadas.

Las mejores conversiones fueron obtenidas con el catalizador-2 en presencia de K_2CO_3 a 100°C. Estos protocolos catalíticos se ampliarán utilizando diferentes cetonas y aldehídos aromáticos.

Cabe mencionar que el etanol como fuente de hidrógeno es mucho más atractivo, ecológicamente benigno y sostenible en comparación con el isopropanol. Por lo tanto, se puede concluir que el método en el cual se emplea etanol como fuente de hidrógeno es el protocolo catalítico más favorecido.

En particular, este protocolo catalítico podría ser realista para una posible aplicación futura, sobre todo porque no se requiere una atmósfera inerte y porque se utiliza un alcohol primario sostenible (etanol) como fuente de hidrógeno.

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.

También agradecemos a los Laboratorios Divisionales de RMN por su asistencia técnica en los estudios de Resonancia Magnética Nuclear y de Espectrometría de Masas por los análisis de masas en UAM-I.

Referencias

Bigler, R., Huber, R., Mezzetti, A. (2015) Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation of Ketones with Chiral $(NH)_2P_2$ Macrocyclic Iron(II) Complexes. Angew. *Chem., Int. Ed. 54*: 5171–5174.

Bhattacharjee, R., Datta, A. (2016) Supported Sub-Nanometer Gold Cluster Catalyzed Transfer Hydrogenation of Aldehydes to Alcohols. *J. Phys. Chem. C120:* 24449–24456.

Chang, Y.-H., Leu, W.-J., Datta, A., Hsiao, H.-C., Lin, C.-H., Guh, J.-H.; Huang, J.-H. (2015) Catalytic transfer hydrogenation and anticancer activity of arene–ruthenium compounds incorporating bi-dentate precursors. *Dalton Trans. 44*: 16107–16118.

Chen, S.-j., Lu, G.-p., Cai, C. A (2015) base-controlled chemoselective transfer hydrogenation of α, β -unsaturated ketones catalyzed by $[IrCp^*Cl_2]_2$ with 2-propanol. *RSC Adv. 5:* 13208–13211.

Cummings, S.P., Le, T.-N., Fernandez, G.E., Quiambao, L. G., Stokes, B. J. (2016) Tetrahydroxydiboron-Mediated Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenation and Deuteriation of Alkenes and Alkynes Using Water as the Stoichiometric H or D Atom Donor. *J. Am. Chem. Soc. 138:* 6107–6110.

Jiang, L., Zhou, P., Zhang, Z., Jin, S., Chi, Q. (2017) Synthesis of Secondary Amines from One-Pot Reductive Amination with Formic Acid as the Hydrogen Donor over an Acid-Resistant Cobalt, Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res. 56*: 12556–12565.

Koto, Y., Shibahara, F., Murai, T. (2016) 1-Substituted-imidazo[1,5a]pyridin-3-ylidenes as Highly Efficient Ligands for Rh- and Ircatalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds. Chem. *Lett. 45:* 1327–1329.

Kuwahara, T., Fukuyama, T., Ryu, I. (2012) $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ Catalyzed α-Alkylation of Ketones with Primary Alcohols. *Org. Lett. 14*: 4703–4705.

Nie, R., Peng, X., Zhang, H., Yu, X., Lu, X., Zhou, D., Xia, Q. (2017) Transfer hydrogenation of bio-fuel with formic acid over biomassderived N-doped carbon supported acid-resistant Pd catalyst. *Catal. Sci. Technol. 7*: 627–634.

Park, B. Y., Luong, T., Sato, H., Krische, M. J. (2016) Osmium (0)Catalyzed C–C Coupling of Ethylene and α-Olefins with Diols, Ketols, or Hydroxy Esters via Transfer Hydrogenation. *J. Org. Chem. 81*: 8585–8594.

Robertson, A., Matsumoto, T., Ogo, S. (2011) The development of aqueous transfer hydrogenation catalysts. *Dalton Trans. 40*: 10304–10310.

Romero, A. H. (2020) Reduction of Nitroarenes via Catalytic Transfer Hydrogenation Using Formic Acid as Hydrogen Source: *A Comprehensive Review. ChemistrySelect 5*: 13054–13075.

Wang, S., Huang, H., Dorcet, V., Roisnel, T., Bruneau, C., Fischmeister, C. (2017) Efficient Iridium Catalysts for Base-Free Hydrogenation of Levulinic Acid. *Organometallics 36*: 3152–3162.

Wang, D., Astruc, D. (2015) The Gold-en Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev. 115*: 6621−6686.

Xu, H., Yang, P., Chuanprasit, P., Hirao, H., Zhou, J. (2015) NickelCatalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Hydrazones and Other Ketimines. Angew. Chem., *Int. Ed. 127*: 5201−5205.

Yang, P., Xu, H., Zhou, J. (2014) Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Olefins for the Synthesis of α- and β -Amino Acids. Angew. Chem., *Int. Ed. 53:* 12210−12213.

Zhang, G., Yin, Z., Tan, J. (2016) Cobalt (II)-catalysed transfer hydrogenation of olefins. *RSC Adv. 6:* 22419−22423.

Zielinski, G. K., Samojłowicz, C., Wdowik, T., Grela, K. (2015) In tandem or alone: a remarkably selective transfer hydrogenation of alkenes catalyzed by ruthenium olefin metathesis catalysts. *Org. Biomol. Chem. 13*: 2684−2688.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Inmovilización de [Pd{$(Ph_2P)_2N(CH_2)_3$ $Si(OCH_3)_3$-κP,P'}Cl_2] sobre magnetita y estudio de su desempeño como catalizador Suzuki-Miyaura homogéneo o heterogenizado

González Sebastián Lucero, Osorio Segundo Ivan Kiyoshi, Romero Lozano Pamela, Lara Corona Víctor Hugo, Lomas Romero Leticia*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Seccion, Iztapalapa, Ciudad de Mexico, C.P. 09340. Mexico.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
27/septiembre/2022

Palabras clave:
Paladio,
Magnetita
acoplamiento C-C

Keywords:
Palladium,
Magnetite,
cross-coupling

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de un compuesto de paladio (II) [Pd{$(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-kP,P'}$Cl_2$](**1**) y su anclaje sobre magnetita 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) *via* el grupo -$Si(OMe)_3$. La caracterización del compuesto **1** se realizó por RMN (^1H, ^{13}C y ^{31}P) y masas, mientras que 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) fue analizado a través de difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia de infrarrojo y por microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS). La actividad catalítica se estudió en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura tanto en fase homogénea (compuesto 1) como en fase heterogénea (1-Fe_3O_2/SiO_2, **2**). En general, tanto **1** como **2** presentan excelentes conversiones catalíticas, sin embargo, el sistema **2** presentó mayor conversión en las mismas condiciones de reacción. El estudio catalítico fue evaluado con radiación de microondas con tiempos de conversión relativamente cortos (15-30 min). Y cabe destacar que el sistema 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) puede ser reutilizado hasta seis veces en las reacciones de acoplamiento C-C con buenos rendimientos.

ABSTRACT

The work presented herein reports on the synthesis and characterization of palladium (II) complex Pd{$(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-kP,P'}$Cl_2$](**1**) and its anchored onto magnetite (Fe_3O_2/SiO_2) *via* its -$Si(OMe)_3$ moiety. Complex **1** was well characterized by NMR (^1H, ^{13}C y ^{31}P) and mass spectrometry, meanwhile 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) was analyzed through powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and by scanning electron microscopy with EDS detector (SEM-EDS). The catalytic study of all systems was evaluated in the Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reaction both homogenous (compound **1**) and heterogenous phase (1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**)). In general, both **1** and **2** proved to be good catalysts showing excellent conversions, however the system **2** presented a little bit higher activity than compound **1**. The catalytic activity was developed using microwave irradiation with relativity short reaction times (15-30 min). It is important to note that the 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) was recycled up to six times in the C-C cross-coupling reaction without significant losses in its catalytic activity.

Introducción

Las reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por Pd constituyen uno de los métodos más eficientes y conocidos para la formación de enlaces C-C (Cheng et al., 2020). Los catalizadores a base de paladio han permitido a los científicos preparar varios compuestos importantes y vitales mediante la formación de enlaces C-C (Biajoli et al., 2014). Así, las reacciones de acoplamiento cruzado desempeñan un papel muy importante en la síntesis de compuestos orgánicos, en la industria agroquímica, farmacéutica y en la química fina (Cheng et al., 2020). Existen siete reacciones principales de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por Pd, que incluyen: Negishi, Suzuki-Miyaura, Stille, Sonogashira, Heck-Mizoroki, Kumada y Heck-Matsuda (Yousaf et al., 2019). Particularmente, el acoplamiento cruzado C-C Suzuki-Miyaura ocurre entre un haluro y ácidos borónicos o ésteres de boronato catalizados por un metal de transición (Asadi et al., 2017).

Algunos ejemplos de la aplicación de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura se presentan en la síntesis de D159687 (una enzima relacionada con enfermedades inflamatorias y respiratorias) (Dalby et al., 2013) y en los inhibidores de las proteínas quinasas activadas por mitógenos (MAP) p38 (Thiel et al., 2012). De esta forma, y en atención a su vital aplicación en la industria y en la medicina, se han desarrollado y reportado numerosos catalizadores a base de paladio. Sin embargo, para atender los principios de la química verde y la búsqueda en la reutilización de compuestos a base de metales preciosos y de alto costo, la generación de catalizadores de Pd reutilizables, selectivos y altamente eficientes es una necesidad imperante en el área de la catálisis. Los catalizadores heterogéneos presentan varias ventajas sobre los homogéneos, como la facilidad de recuperación y reciclaje, así como la rentabilidad, la sencillez de la separación del catalizador y una mayor estabilidad. Por lo tanto, es valioso desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos que contengan complejos de paladio para llevar a cabo reacciones de acoplamiento C-C.

En este contexto, las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (NPM) pueden ser soportes adecuados para los complejos de metales de transición debido a sus propiedades superparamagnéticas, no tóxicas, biocompatibles y fáciles de sintetizar (Naeimi y Kiani 2018). Así, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar un nuevo catalizador heterogéneo de paladio para el acoplamiento C-C. Para ello, se sintetizaron y modificaron las MNP de Fe_3O_4 recubriéndolas con sílice, Fe_3O_2/SiO_2 para evitar aglomeraciones.

Posteriormente, el compuesto de paladio (II), previamente sintetizado y caracterizado $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3kP,P'\}Cl_2]$(**1**) se ancló sobre la magnetita modificada 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) *via* el grupo -$Si(OMe)_3$. Este catalizador resultó ser altamente eficiente, reutilizable y estable en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura con derivados de bromobenzeno y clorobenzeno con ácidos borónicos aromáticos, utilizando disolventes biodisponibles, baratos y no tóxicos (H_2O/EtOH) con irradiación de microondas.

Metodología

Síntesis del compuesto de paladio (1)

Bajo nitrógeno, una solución de clorodifenilfosfina (11.2 mmol) en tolueno (10 mL) se añadió gota a gota a una mezcla del 3-aminopropiltrimetoxisilano (5,579 mmol) y NEt_3 (12,27 mmol) en tolueno (30 mL) a -60°C. Obteniéndose una solución de color blanco, la cual se agitó a temperatura ambiente por 24 h.

La mezcla de reacción se filtró para separar la sal de amonio y el filtrado se evaporó a presión reducida para obtener el ligante aminodisfofina en 86 % de rendimiento como un aceite amarillo claro (Posset et al., 2005).

Para la preparación del compuesto de paladio, bajo nitrógeno, se añadió lentamente una solución de $Pd(MeCN)Cl_2$ (141 mg, 0,494 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) a una solución del ligante aminodisfofina (270,4 mg, 0,494 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 6 h. El disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se lavó con éter de petróleo para obtener el producto **2** puro como un sólido amarillo con un rendimiento del 87% (0,312 g).

Síntesis del Fe_3O_4

Las nanopartículas de Fe_3O_4 se prepararon por el método de coprecipitación. En un matraz se colocaron $FeCl_2$ $4H_2O$ (5 mmol), $FeCl_3$ $6H_2O$ (10 mmol) y agua desionizada (100 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a 80°C bajo atmósfera de N_2. Después, se añadió amoníaco concentrado (25%, 10 mL) y se continuó el calentamiento durante 1 hora más hasta obtener un sólido negro. Se utilizó un imán externo para separar el sólido negro.

Finalmente, el producto se lavó con agua desionizada caliente y luego con etanol varias veces, y se puso en una estufa a 60°C durante 24 h (Shen, 2004).

Recubrimiento del Fe_3O_4 con SiO_2

Las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron recubiertas con sílice a través del método de Stöber (Stöber et al., 1968). Las nanopartículas de Fe_3O_4 (1 g) se suspendieron en etanol/H_2O (40:6 mL) junto con amoniaco concentrado (25%, 1 mL) y se sonicaron durante 20 minutos a temperatura ambiente.

Una vez obtenida una suspensión uniforme, se añadió el ortosilicato de tetraetilo (1,4 mL) y la mezcla se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de N_2. Finalmente, el sólido negro (Fe_3O_4 /SiO_2) se separó utilizando un imán, se lavó con agua desionizada y etanol varias veces, y se secó en una estufa de vacío a 25°C.

Anclaje del compuesto de paladio (II) en Fe_3O_2/SiO_2

1 g de Fe_3O_2/SiO_2 se dispersaron en THF (50 mL) usando ultrasonido. Después, se añadió el complejo **1** de paladio y la mezcla se calentó a reflujo por 12 horas bajo atmósfera de N_2. Las nanopartículas de 1-Fe_3O_2/SiO_2(**2**) se separaron con un imán y el producto resultante se lavó varias veces con THF y se secó a temperatura ambiente. (Wondracek et al., 2016).

Pruebas catalíticas. Acoplamiento C-C

En un tubo para microondas y agitador magnético se adicionaron 1 mmol del halogenuro de arilo, 1.1 mol del ácido boronico, 1.1 mmol de $CsCO_3$, 50 mg del catalizador (2) y 3 mL de la mezcla H_2O/EtOH 2:1. La reacción se calentó a 100°C por 30 min. Después del tiempo de reacción, el producto se extrajo con acetato de etilo y se analizó por RMN.

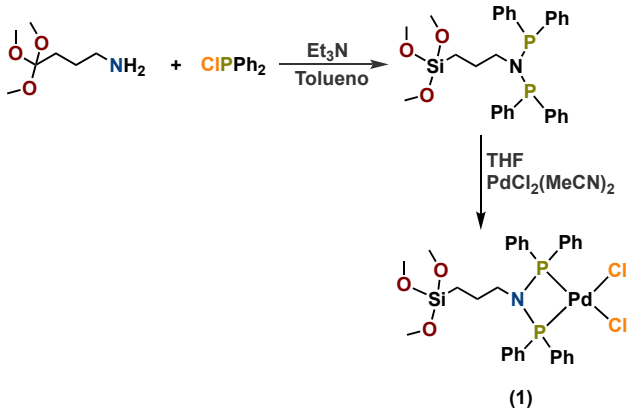
Reciclabilidad

El proceso de reactivación del catalizador 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) se llevó a cabo lavando con agua (3 veces) y etanol (3 veces) y secando en una estufa a 80°C por 24 h

Resultados y discusión

Síntesis del compuesto de paladio, 1

El ligante difosfina funcionalizado con alcóxidos $(MeO)_3Si(CH_2)_3N(PPh_2)_2$ se obtuvo por la reacción de la 3-aminopropiltrimetoxisilano con dos eq. de PPh_2Cl en presencia de trietilamina en buen rendimiento. La reacción de este ligante con un eq. de $Pd(MeCN)Cl_2$ en THF a temperatura ambiente dio lugar a $[PdCl_2\{(PPh_2)_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3\}$(**1**).



Esquema 1. Síntesis del compuesto (1).

El compuesto (1) fue analizado por RMN de ^1H, ^{13}C y ^{31}P confirmando la estructura propuesta en el Esquema 1. El espectro de ^1H muestra las señales características de la cadena aminopropiltrimetoxisilano en el rango de 0-4 ppm. Los protones aromáticos se observan entre 7-8 ppm, figura 1. En el análisis por RMN de ^{31}P se observa un solo singulete en 29.09 ppm, debido a que el compuesto es simétrico. El espectro de masas también confirmó la formación de (1). El ion molecular *m/z* de alta resolución ESI-TOF se observó en 723.0312 $[(M)]^+$ (100%) calc. Para $C_{30}H_{35}Cl_2NO_3P_2PdSi$ 723.0311.

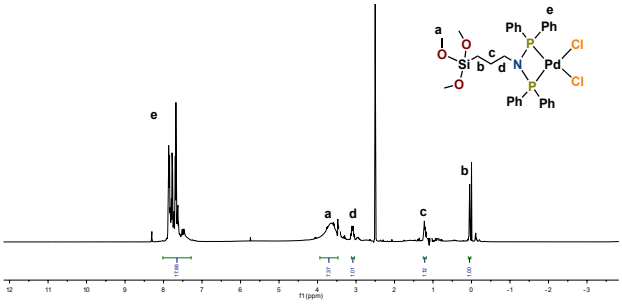


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto (1) en DMSO-d_6.

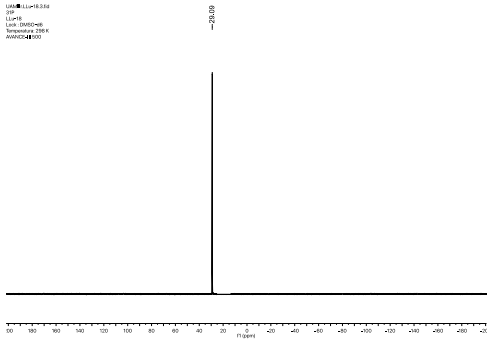
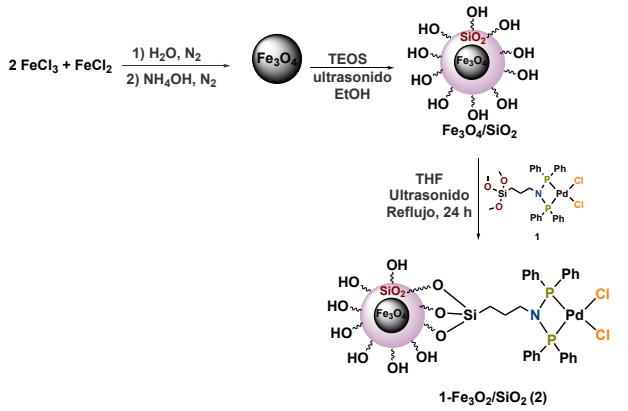


Figura 2. Espectro de RMN de $^{31}\{^1H\}$ del compuesto (**1**) en DMSO-d_6.

Síntesis de la magnetita, recubrimiento con SiO_2 y anclaje del compuesto 1

Las nanopartículas de magnetita superparamagnéticas se prepararon mediante el método de coprecipitación química. Y estás fueron caracterizadas por difracción de rayo -X de polvos, SEM, EDX e IR. En el espectro de FT-IR de las nanopartículas de Fe_3O_4 se observan dos picos característicos en 3411 cm^{-1} y 588 cm^{-1} asignados a las bandas de estiramiento de O-H y Fe-O, respectivamente, lo que sugiere la formación de Fe_3O_4. La comparación entre los espectros FT-IR del Fe_3O_4 y Fe_3O_4/SiO_2 indican el éxito de la modificación de las nanopartículas de Fe_3O_4 por el recubrimiento con el SiO_2. Los modos de estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico, flexión en el plano y balanceo de los grupos Si-O-Si generan una banda de adsorción intensa alrededor de 1089 cm^{-1} y tres picos poco intensos alrededor de 948, 806 y 466 cm^{-1}, respectivamente. Con la magnetita recubierta, se llevó a cabo el anclaje del compuesto de Pd, para ello las nanopartículas recubiertas Fe_3O_4/SiO_2 se dispersaron en THF con ultrasonido y posteriormente se agregó el compuesto **1** a la suspensión. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 12 horas bajo atmósfera de N_2. Finalmente, el compuesto **1** soportado en las nanopartículas de Fe_3O_4/SiO_2, se separó con un imán y este sólido café se lavó varias veces con THF.



Esquema 2. Anclaje del compuesto (**1**) en Fe_3O_4/SiO_2.

El material 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) fue analizado a través de difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia de infrarrojo y por microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS). El espectro FT-IR de 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**), muestra una la banda ancha en el rango de 3200-3500 cm^{-1} y una banda en 1620 cm^{-1} que se atribuyen a los modos de vibración de estiramiento O-H y a los modos de vibración de torsión H-O-H, respectivamente.

La banda débil relacionada con las vibraciones de estiramiento C-H también se observó a 2850 cm^{-1}. Las bandas relacionadas con las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos N-H no fueron observadas, debido al solapamiento con la banda ancha de los grupos OH. Esto indica que la superficie de Fe_3O_2/SiO_2 fue recubierta con el complejo **1**.

Por otro lado, los patrones de DRX de la Fe_3O_4 y de 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) se presentan en la figura 3a, b, respectivamente. Los patrones de DRX de Fe_3O_4 y de 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) son los mismos, excepto por la presencia de una amplia reflexión a 2θ = 20 -27 en el patrón de DRX 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) que está relacionada con el SiO_2 amorfo.

Con base en estos resultados, se puede concluir que el núcleo cristalino de ferrita no cambia durante el proceso de recubrimiento y funcionalización con el compuesto de paladio **1**. Los planos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (533) de las nanopartículas de Fe_3O_4 causaron los picos de difracción a 2θ = 30.27°, 35.60°, 43.30°, 53.9°, 57.20°, 62.90° y 75.0°, respectivamente.

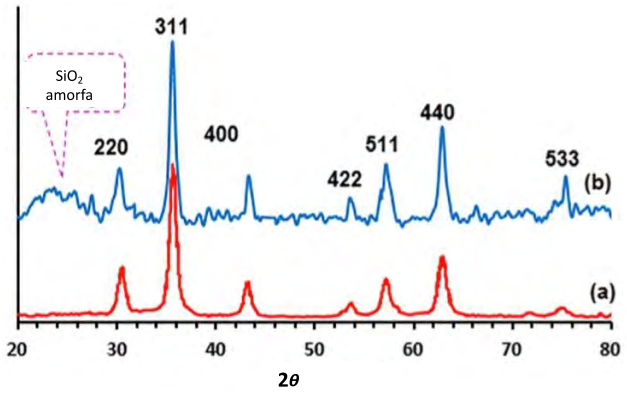
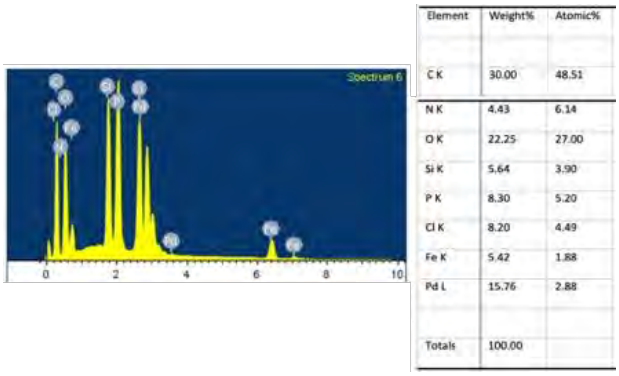


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de (a) Fe_3O_4 y (b) 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**).

Los componentes de las nanopartículas 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) fueron analizados por EDX (Figura 4). La presencia de las señales relacionadas con Si, O, C, N, P, Pd, Cl y Fe confirma la corrección de la estructura propuesta para las nanopartículas 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**).

Además, como la señal de Si es más intensa que la de Fe, se puede concluir que las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron atrapadas por la cubierta de SiO_2.

En la tabla de la figura 4 se muestra el porcentaje de cada uno de los elementos mencionados.



Element	Weight%	Atomic%
C K	30.00	48.51
N K	4.43	6.14
O K	22.25	27.00
Si K	5.64	3.90
P K	8.30	5.20
Cl K	8.20	4.49
Fe K	5.42	1.88
Pd L	15.76	2.88
Totals	100.00	

Figura 4. Análisis semicuantitativo del 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**).

Para estudiar la morfología de las nanopartículas 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) se empleó la técnica de SEM (Figura 5). Según los datos obtenidos por SEM, estas nanopartículas se encuentran formando cúmulos de nanopartículas agregadas. Por último, la agregación observada en las imágenes de FE-SEM indica el éxito del anclaje del complejo **1** en la superficie de las nanopartículas

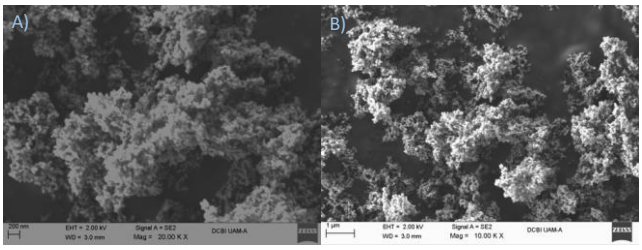


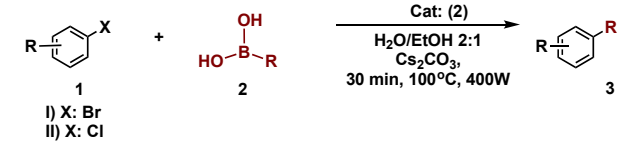
Figura 5. Micrografías SEM 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**). **A.** 50 KX y B. 10.0KX.

Actividad catalítica

Acoplamiento C-C

La actividad catalítica del complejo **1** inmovilizado 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) se evaluó en el acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura con cloruros y bromuros de arilo tanto con grupos donadores como aceptores de electrones con el ácido fenilborónico y el ácido tiofenilborónico, tabla 1. La activación de los cloruros de arilo fue casi igual de eficaz que la observada con los bromuros de arilo proporcionando los correspondientes productos de acoplamiento C-C en excelentes rendimientos (Tabla 1, 3a, 3b, 3c, 3e, 3f, 3i, 3j, 3k, 3m y 3n). Por otra parte, la variación de la naturaleza electrónica y estérica de los halogenuros de arilo no presentó un efecto importante en la eficiencia de la reacción y, como resultado, los halogenuros de arilo tanto con sustituyentes electrodonadores como electroatractores proporcionaron los productos de acoplamiento C-C en altos rendimientos.

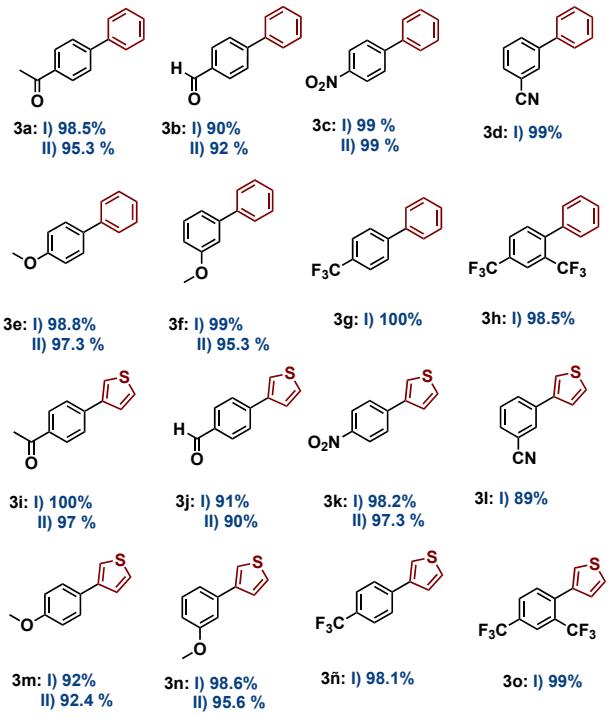
Tabla 1. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**).



1
I) X: Br
II) X: Cl

2

3



El reciclaje del catalizador 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) en el acoplamiento C-C fue evaluado bajo las condiciones de la tabla 1, 3aI.

Los rendimientos de la reutilización del catalizador se muestran en la figura 6.

Cabe destacar que, en los 4 primeros ciclos, el reciclaje del catalizador presentó excelente actividad; sin embargo, luego del quinto ciclo el producto de acoplamiento C-C disminuyó del 95-97% al 85% quedando casi completamente inactivo en el siguiente ciclo.

La inactividad del catalizador después del quinto ciclo está relacionada con la descomposición del material, como fue evidenciado por el análisis de difracción de rayo s-X de polvos.

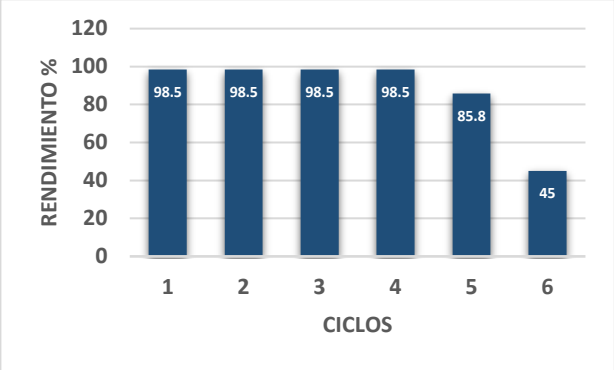


Figura 6. Grafica de reciclados del 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**).

Conclusiones

En resumen, se ha reportado la síntesis de un compuesto de paladio y su anclaje a nanopartículas de magnetita recubierta con SiO_2 a través de un método sencillo, el cual ha generado un catalizador heterogéneo. Este catalizador heterogéneo de paladio, 1-Fe_3O_2/SiO_2 (**2**) ha sido probado en reacciones de acoplamiento C-C en donde se observa una alta selectividad y actividad catalítica. El catalizador **2** mostró una excelente activación de bromuros y cloruros de arilo en condiciones sustentables, ya que se utilizaron biodisolventes como agua y etanol. Además, el tiempo de reacción fue relativamente corto utilizando una fuente de microondas en lugar de calentamiento convencional. Finalmente, el catalizador 2 puede ser reutilizado hasta 4 veces presentando una eficacia del 98 %.

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. También agradecemos a los Laboratorios Divisionales de RMN por su asistencia técnica en los estudios de resonancia magnética nuclear y Difracción de Rayos-X de polvos UAM-I. Gracias al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica UAM-A por las imágenes SEM y análisis cualitativo.

Referencias

Asadi S, Sedghi R, Heravi MM (2017). *Catal. Lett.* 147:2045–2056.

Biajoli AF, Schwalm CS, Limberger J, Claudino TS, Monteiro L (2014) J. *Braz. Chem. Soc.* 25:2186–2214.

Cheng S, Wei W, Zhang X, Yu H, Huang M, Kazemnejadi M (2020). A new approach to large scale production of dimethyl sulfone: a promising and strong recyclable solvent for ligand-free Cu-catalyzed C–C cross-coupling reaction, *Green Chem* 22:2069–2076.

Dalby A, Mo X, Stoa R, Wroblewski N, Zhang Z, Hagen TJ (2013). *Tetrahedron Lett* 54:2737–2739.

M. H. P. Wondracek, A. O. Jorgetto, A. C. P. Silva, J. do Rocio Ivassechen, J. F. Schneider, M. J. Saeki, V. A. Pedrosa, W. K. Yoshito, F. Colauto, W. A. Ortiz (2016). *Appl. Surf. Sci.,* 367: 533.

Naeimi H, Kiani F (2018) J *Coord. Chem*, 71:1157–11674–1574.

Posset, F. Rominger, J. Blümel (2005). Immobilization of bisphosphinoamine linkers on silica: identification of previously unrecognized byproducts via31 P CP/MAS and suspension HR-MAS studies, *Chem. Mater.* 17: 586-595.

Shen X. C., Fang X. Z., Zhou Y. H., Liang H. (2004). *Chem. Lett.* 33: 1468.

Stöber, A. Fink, E. Bohn (1968). *journal of colloid interface science.* 26, 62.

Thiel OR, Achmatowicz M, Milburn RM (2012). *Synlett* 23:156.

Yousaf M, Zahoor AF, Akhtar R, Ahmad M, Naheed S (2019). *Mol Diversity* 24:821–839

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Aplicación de catalizadores de CeO_2-V_2O_5 en la desulfuración oxidativa de 4,6-dimeltil benzotiofeno como molécula modelo para remover azufre en gasolinas

Manríquez-Ramírez María Elena[1], Trejo Valdez Martín[1], Espinosa Flores Rodrigo[1], Ortiz-Islas Emma[2]

[1]ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Col. Zacatenco, Ciudad de México, 07738, México.
[2]Laboratorio de Nanotecnología, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, Col. La Fama, Ciudad de México, 14269, México

*Autor para correspondencia: mmanrique@ipn.mx ORCID *: 0000-0003-3148-2527

Recibido:
27/mayo/2022

Aceptado:
27/agosto/2022

Palabras clave:
Catalizadores de CeO_2-V_2O_5, desulfuracion oxidativa, 4,6-dimeltil benzotiofeno

Keywords:
CeO_2-V_2O_5 catalysts, oxidative desulfurization, 4,6-dimethyl benzthiophene

RESUMEN

La desulfuración oxidativa (ODS) es una excelente alternativa para eliminar el azufre de los combustibles y la elección precisa del catalizador es esencial para obtener una buena conversión. En este estudio, se prepararon catalizadores de V_2O_5 y CeO_2 y su mezcla por el método de impregnación incipiente a partir de metavanadato de amonio y cloruro de cerio como precursores. Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. La acidez del catalizador se midió potenciométricamente por titulación con piridina y utilizando un electrodo de platino. Las propiedades catalíticas de los catalizadores sintetizados se evaluaron en el SAO de 4,6-dimetil dibenzotiofeno. La acidez aumentó con la adición de vanadio, lo que generó más variantes en el estado de oxidación del V_2O_5 y mejoró la actividad catalítica. El catalizador de vanadio con la mayor cantidad de óxido de vanadio alcanzó una tasa de conversión de casi el 100%, que lo convierte en un catalizador viable para la eliminación de azufre. Factores como la acidez y el área superficial afectan a la actividad catalítica.

ABSTRACT

Oxidative desulfurization (ODS) is an excellent alternative for removing sulfur from fuels and the accurate choice of catalyst is essential in obtaining good conversion. In this study, V_2O_5 and CeO_2 catalysts and their mixture were prepared by incipient impregnation method from ammonium metavanadate and cerium chloride as precursors. The catalysts were characterized by different physicochemical techniques. The acidity of the catalyst was measured potentiometrically by titration with pyridine and using a platinum electrode. The catalytic properties of the synthesized catalysts were evaluated in the ODS of 4,6-dimethyl dibenzothiophene. Acidity increased with the addition of vanadium, which generated more variants in the oxidation state of V_2O_5 and improved the catalytic activity. The vanadium catalyst with the highest amount of vanadium oxide achieved a conversion rate of nearly 100%, renders a viable catalyst for sulfur removal. Factors such as acidity and surface area affect the catalytic activity.

Introducción

El crudo contiene algunos compuestos orgánicos en forma de sulfuros, bisulfuros, tiofenos y derivados del benzotiofeno y cantidades considerables de azufre que lo acompaña desde su extracción, de tal manera que al refinar el crudo se emite ácido sulfhídrico y al quemarse los combustibles fósiles se emiten óxidos de azufre (SOx). Estos últimos contribuyen a la formación de lluvia ácida, que generan contaminación ambiental y también son corrosivos para los equipos de refinación.

La hidrodesulfuración catalítica es el proceso que se utiliza actualmente en la industria del refinado del petróleo para reducir el contenido de compuestos orgánicos de azufre en productos como el gasóleo y la gasolina. Los costos generados en el proceso de hidrodesulfuración convencional (HDS) son altos y no son tan eficientes, por ello, se buscan otros caminos como la desulfuración oxidativa (ODS), que parece una buena alternativa, ya que tiene algunas ventajas potenciales sobre la HDS. Actualmente en las refinerías, el proceso utilizado para disminuir el contenido de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), la cual requiere el uso de una temperatura de reacción y presión de elevadas (350 a 400°C y 30 a 100 atm), por lo cual tiene un costo de operación alto. También hay algunos problemas inherentes para HDS en convertir compuestos heterocíclicos que contienen azufre, tales como es el de los derivados metilados DBT, tales como 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, -(4,6-DMDBT).

El proceso de desulfuración oxidativa es una alternativa para producir diésel con bajo contenido en azufre con menos del 0.0015%. Se lleva a cabo en fases líquido-líquido, líquido-sólido o en un sistema trifásico, que utiliza diversos oxidantes y catalizadores. Se ha demostrado que estos compuestos de azufre pueden ser transformados a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas, las cuales se pueden eliminar por medio de extracción/adsorción, debido a su alta reactividad a la oxidación (Moreau, et al).

Uno de los catalizadores usados en esta reacción ha sido el cobre como fase activa para ODS debido a que éste ha sido usado en la oxidación de tioles con oxígeno molecular (Murata et al.) y como catalizador en la síntesis de sulfóxidos a partir de organoazufrados y ha mostrado alta actividad y selectividad (Otsuk, et al).

Asimismo, se ha estudiado que Ti, Cr, Mn, Fe, Co, V y Cu aceleran la oxidación a sulfóxidos en fase líquida y de entre ellos, el vanadio es uno de los catalizadores más eficientes, dado a los diferentes estados de oxidación que presenta el vanadio, el V_2O_5 es un excelente catalizador debido a su rica y diversa composición química que se basa en dos factores: la variedad de los estados de oxidación del vanadio, que van desde 2+ hasta 5+. Se pueden formar una amplia variedad de óxidos de vanadio, que incluyen óxidos con mezcla de valencias conteniendo dos estados de oxidación, como el V_6O_{13}, que contiene V^{5+} y V^{4+} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (como son V_8O_{15}, V_7O_{13}, V_6O_{11}, etc.) que contienen especies V^{4+} y V^{3+} (González et al).

Por otro lado, el CeO_2 presenta excelentes propiedades redox debido a su destacada capacidad de cambio entre Ce^{3+} y Ce^{4+} en condiciones de oxidación y reducción respectivamente. Las vacantes de oxígeno lábiles se forman fácilmente y la movilidad de las especies de oxígeno en la red del material es alta y muchos defectos estructurales o vacantes de red en la superficie de los materiales sólidos actúan como defectos catiónicos o aniónicos suelen ser centros activos para la adsorción de reactivos y las reacciones superficiales (Babich et al. 2003).

Es por eso por lo que, este trabajo trata la reacción de desulfuración oxidativa en condiciones suaves utilizando catalizadores de V_2O_5 con CeO_2 y mostrando el efecto de la adición de CeO_2 al V_2O_5 y su poder ácido en la combinación de ambos elementos que influyen sobre la actividad catalítica, así como su área activa mediante área BET.

Metodología

El método de impregnación incipiente por vía húmeda es el más utilizado para la preparación de catalizadores heterogéneos de bajo coste, y su limitada cantidad de residuos (Cedeño,et al).

El procedimiento consiste en impregnar un soporte con una solución que contiene el precursor de la especie que se va a soportar y, posteriormente, se seca. El producto seco se somete a tratamientos de calcinación para obtener el catalizador deseado.

Los catalizadores se obtuvieron a partir de las sales precursoras de cada óxido por impregnación incipiente variando la cantidad de vanadio al 10%, 25% y 50% respecto al 100% de cerio. En primer lugar, se disolvieron 11.4312 g de sal precursora $CeCl_{3.7}{\cdot}H_2O$ (98%, ALDRICH) disueltos en 150 mL de una solución de NaOH 1 M. A continuación, se disolvieron 7.352 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) (99%, ALDRICH) se añadieron también a 150 mL de una solución de NaOH 1M. Las soluciones básicas de cerio y vanadio se mezclaron para realizar una impregnación incipiente.

Tras un paso de envejecimiento de 6 h, la mezcla se filtró y se lavó varias veces con agua destilada.

Finalmente, los sólidos se secaron a 120°C durante 24 h y se calcinaron a 600°C durante 6 h.

Otras dos muestras se obtuvieron como se ha descrito anteriormente con 3 .676 g y 1.838 g de metavanadato de amonio, respectivamente.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrofotómetro FTIR (Perkin Elmer modelo Spectrum Two) por ATR, controlado con Windows XP. Las muestras de CeO_2, CeO2-10% V_2O_5, CeO2-25% V_2O_5 y CeO_2-50% V_2O_5 se escanearon en una región espectral de 500 a 4000 cm.

Los espectros Raman de infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvieron con un espectrofotómetro micro-Raman (Confocal-Labram modeloHR800). Se realizó un análisis de difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina en un difusor de rayos X de polvos (Rigaku Miniflex 600) con una fuente de Cu-Kα (1.5406 Å) sobre $3°<2\theta<50°$ a una velocidad de barrido de 4°/min. La superficie y la banda de valencia de los catalizadores se analizaron mediante XPS (espectrómetro THERMO Scientific K-Alpha), utilizando una fuente de rayos X Al Kα (1486.6 eV) y un analizador de electrones hemisférico. El análisis XPS se realizó utilizando un espectro general promedio que se obtuvo de 3 puntos de cada muestra. Los picos experimentales se deconvolucionaron en sus componentes utilizando funciones mixtas de Gaussiane-Lorentzian y un algoritmo de ajuste cuadrado no lineal. Así, se aplicó la sustracción de fondo de Shirley. La superficie específica, el diámetro medio de los poros y el volumen de los poros se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2. Las muestras habían sido tratadas térmicamente a 80°C con vacío durante 12 h. La adsorción-desorción de gas N_2 se realizó a 77.3 K en un equipo BELSORP-max. Las áreas superficiales específicas se determinaron por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), y el tamaño medio de los poros y el volumen de los mismos se midieron a partir de las isotermas de desorción por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

La acidez de los materiales fue medida por métodos potenciométricos. El primer electrodo, cuyo potencial varía con la concentración del analito se denomina electrodo indicador de medida, y el segundo que mantiene un potencial constante es el electrodo de referencia. El potencial de la pila será la diferencia entre estos dos electrodos, se puede relacionar directamente con la concentración del analito y se mide con gran exactitud con un potenciómetro adecuado.

A medida que la acidez o la concentración del ion hidrógeno aumentan, el valor de pH se acerca a cero; de este modo, la acidez se mide por titulación con un álcali hasta un punto final que depende del indicador seleccionado, y el resultado se expresa en términos de un ácido dado.

Se evaluaron las propiedades catalíticas de los distintos catalizadores en el proceso de ODS de 4-6DMDBT. Para este trabajo se emplearon 500 mg de catalizador previamente tratado a 600°C por dos horas en una mufla en 250 mL de solución se evaluó la absorción de los catalizadores con una solución modelo de hexadecano con 300 ppm de 4-6DMDBT4-6DMDB, la relación molar 4-6DMDBT/H_2O_2, es de 10, a temperatura de 50°C.

El procedimiento de reacción se monitorizó utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 100 UV-vis) midiendo la intensidad de una banda de absorción entre 250 nm y 350 nm. La conversión de DMDBT(XDMDBT) se determinó mediante la siguiente ecuación:

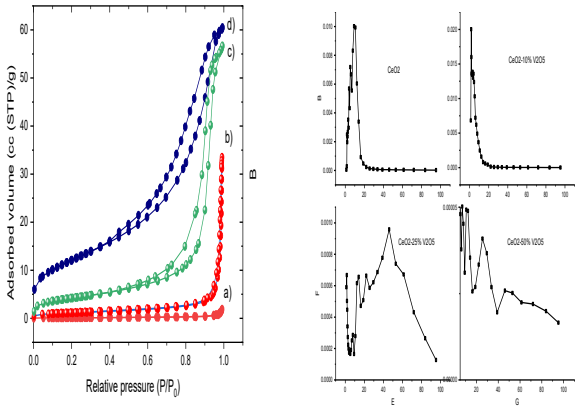
$$X_{DMDBT} = (C_0 - C_t) / C_0$$

Donde Co es la concentración inicial de DBT al tiempo cero y Ct es la concentración al tiempo t.

Resultados y discusión

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

En la figura 1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para todos los catalizadores, se presentan dos tipos de isotermas cuando se tiene CeO_2 y CeO_2-105% V_2O_5 respectivamente, de acuerdo con la clasificación IUPAC.



Figuera 1.-Área BET (a) CeO_2 (b) CeO_2-105% V_2O_5 (c) CeO_2-25% V_2O_5 y (d) CeO_2-50% V_2O_5 distribución del diámetro promedio de poro.

Las isotermas corresponden al tipo IV con ciclo de histéresis tipo H1 obtenidas para materiales con poros cilíndricos, con distribución de tamaño de poro uniforme, en este caso casi unimodal para ambos catalizadores.

Conforme aumenta la cantidad de vanadio, se presentan otro tipo de isotermas del tipo III que son típicas de los sólidos mesoporosos y con una histéresis de tipo H_3, lo que indica la formación de agregados o partículas aglomeradas como poros con forma de rendija o partículas con bordes como cubos (E. Guedez et al) y con una distribución de poros multimodal (ver figura 1).

Las propiedades de textura de los catalizadores obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción se enumeran en la tabla 1. Todos los catalizadores mostraron tamaños de poros entre 8 y 49 nm, característicos de los materiales mesoporosos.

Tabla 1. Área superficial (S_{BET}), diámetro del poro (P_D) y volumen del poro (P_V).

Muestra	SBET (m2/g)	PD (nm)	PV (cc/g)
CeO_2	14.729	23.682	0.0872
CeO2-10% V_2O_5	43.14	8.63	0.093
CeO2-25% V_2O_5	38.76	28.29	0.0027
CeO_2-50% V_2O_5	36.95	49.71	0.49

El área superficial BET de todos los óxidos coincide con los valores reportados en la literatura (Ishihara et al.).

La menor área fue obtenida para CeO_2-50% V_2O_5 con 14.72m^2/g y el área de los óxidos mixtos se incrementó notablemente con respecto al CeO_2.

Sin embargo, disminuyó con el incremento del V_2O_5, como puede verse en la tabla 1. Distribución del tamaño de poro, multimodal en todos los catalizadores.

Difracción de Rayos -X

Para el V_2O_5 los patrones de difracción (Figura 2) se pueden ver identificados con V_2O_5 (JCPDS no. 60-0767).

Las señales de difracción de rayos – X a 15.6°, 20.4°, 21.9°, 26.3°, 31.2°, 32.6°, 34.5°, 41.4°, 42.3°, 45.6°, 47.5°, 49.0°, 51.4°, 52.3°, 55.8°, 61.2°, y 62.3° corresponden a los planos (020), (001), (011), (110), (040), (101), (130), (002), (012), (141), (060), (102), -(200), (061), (201), (240), y (170) respectivamente del óxido de vanadio.

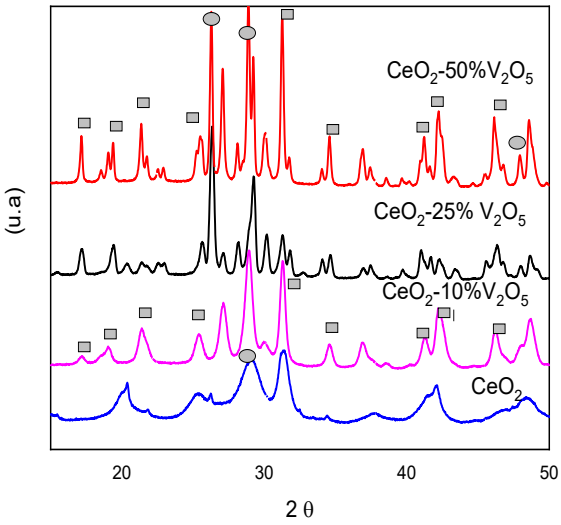


Figura 2. DRX del sistema V_2O_5-CeO_2.

El óxido de cerio sintetizado mostró un patrón de difracción correspondiente a la fase de CeO_2 puro (JCPDS 34-394) con líneas de difracción de alta intensidad a 28.85°, que corresponde a la reflexión (111) y a la estructura de la fluorita con el grupo espacial Fm3m. Analizando el patrón de difracción del óxido mixto, también observamos líneas de difracción características del CeO_2 (JCPDS 34-394), que indican la formación de una fase de CeO_2 segregada. Las reflexiones de rayos X de cerio se observaron en 2θ~ 28.3, 32.8, y 47.3 respectivamente. En el caso de las mezclas se identifican picos de V_2O_5 y CeO_2, no se observa la formación de una nueva fase.

Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier

Por FTIR (Figura 3) para las preparaciones CeO_2-V_2O_5 fue posible observar bandas alrededor de 1382 cm^{-1} y 1053 cm^{-1} asociadas a la formación de especies carbonato en la superficie de CeO_2 y un a pico a 579 cm^{-1} son atribuida a modos de vibración O-Ce-O, las bandas se intensifican con la cantidad de CeO_2 contenido, aunque el vanadio también puede observase en una región de 600 a 1200cm^{-1}, por ejemplo picos vibracionales son observados a (redactar en español) 992 cm^{-1}, 1190 cm^{-1}, 1160 cm^{-1} .

Para V_2O_5, y se pueden observar otros picos localizados entre 750 y 1000 cm^{-1} debidos a oxígenos terminales V-O. A 992cm^{-1} se presenta un modo de vibración de estiramiento de V-O, a 904 cm^{-1} se debe a V_2O.

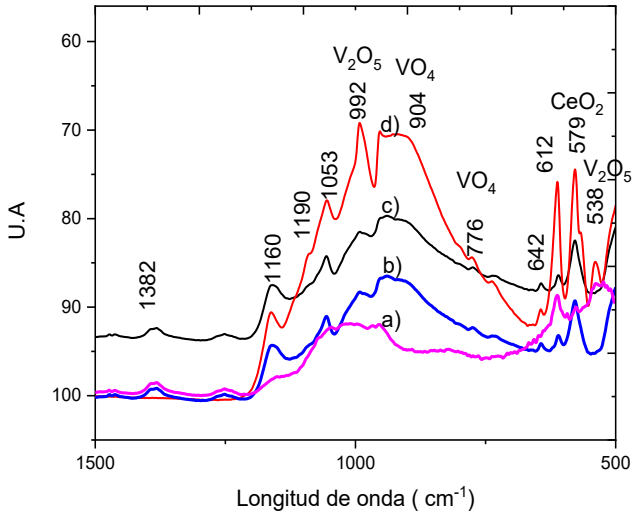


Figura 3. Espectro FTIR del sistema en la región de 1500-500 cm^{-1} (a) CeO_2 (b) CeO_2-10% V_2O_5 (c) CeO_2-25% V_2O_5 y (d) CeO_2-50% V_2O_5.

La señal cercana a 1160 cm^{-1} es asignada a la presencia de V_2O_5 con forma ortorrómbica y presentando estiramientos simétricos del enlace V=O.

En todas las mezclas las señales de CeO_2 y V_2O_5 se observan y se intensifican con las cantidades de vanadio y cerio adicionado (Aida, et al).

Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica efectiva para investigar la estructura del óxido de cerio y vanadio. El espectro Raman de la figura 4 muestra las bandas a 406 y 285 cm^{-1} que corresponden al modo de vibración de flexión de los enlaces V-O-V y la triple coordinación del oxígeno (V_3-O), respectivamente, se observa la presencia de las bandas típicas del V_2O_5 a 995, 525, 406, 285 y 141 cm^{-1}.

La vibración de tensión de los enlaces terminales V=O puede asignarse a la banda a 995 cm^{-1}, mientras que el modo de tensión asimétrico y simétrico de los enlaces puentes V-O-V puede asignarse a las bandas que aparecen en el espectro Raman a 699 cm^{-1}.

El modo de tensión asimétrico y simétrico de la triple coordinación se observa un hombro a 1055 cm^{-1}, el cual corresponde a enlaces V=O terminales.

Estos resultados son similares a los encontrados en bibliografía, donde se señala que las especies de vanadio formadas en la superficie del soporte dependen en gran medida de las propiedades ácido-base del soporte empleado.

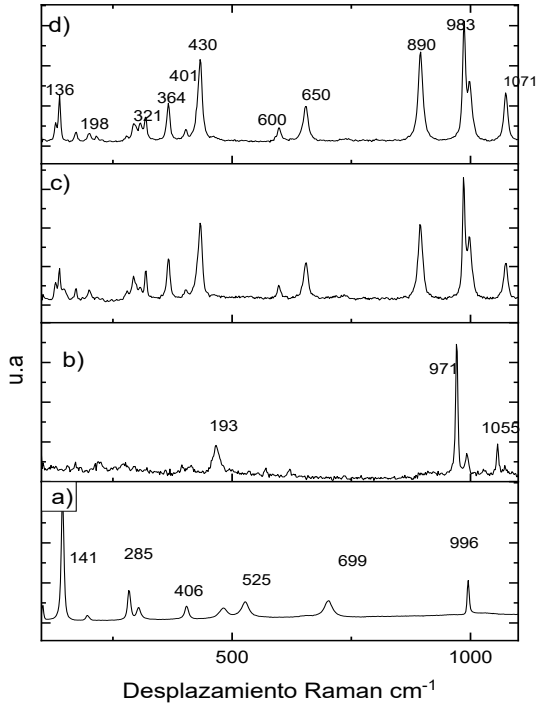


Figura 4. Espectros Raman. Las bandas a 406 y 285 cm^{-1} corresponden los enlaces V-O-V y la triple coordinación del oxígeno (V_3-O). Las bandas del V_2O_5 se muestran a 995, 525, 406, 285 y 141 cm^{-1}.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos -X (XPS)

XPS confirmo las especies presentes en los materiales, mostrando que aparecen diferentes especies de CeO_2 y solo una de V_2O_5, la intensidad para el cerio es marcada, pero el vanadio se ve poco por en esta región tomada por el material (Figura 5).

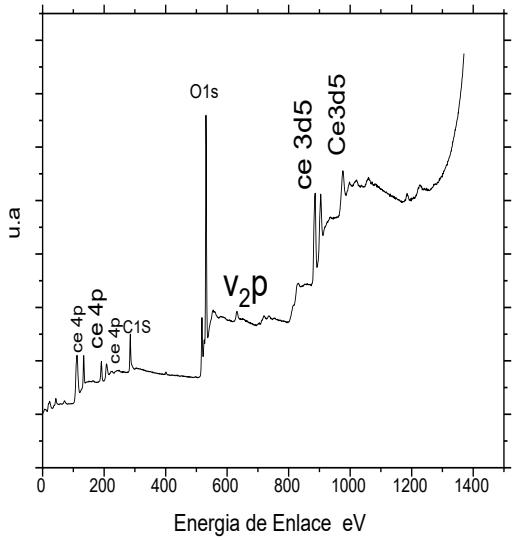


Figura 5. XPS general del sistema CeO_2/V_2O_5.

Por otro lado, la señales de XPS para V2p (Figura 6) se puede descomponer en dos contribuciones a 517.5 eV y 516.3 eV, que pueden asignarse a V^{5+} y V^{4+}, respectivamente.

La señal a 516.7 and a 524.3 eV, corresponde a V2p3/2 y V2p1/2, el pico en el espectro de V 2p3/2 corresponde a V/CeO_2, y alrededor de 517.5 eV asignado a V^{5+} representa la interacción con CeO_2. Este pico es más intenso en la muestra que contiene más Vanadio.

A medida que se incrementa la cantidad de vanadio, se observan más las contribuciones de V^{5+} y V^{4+}, este cambio de estado genera cambios importantes en las propiedades redox, de ahí su importancia en la actividad catalítica en una reacción química.

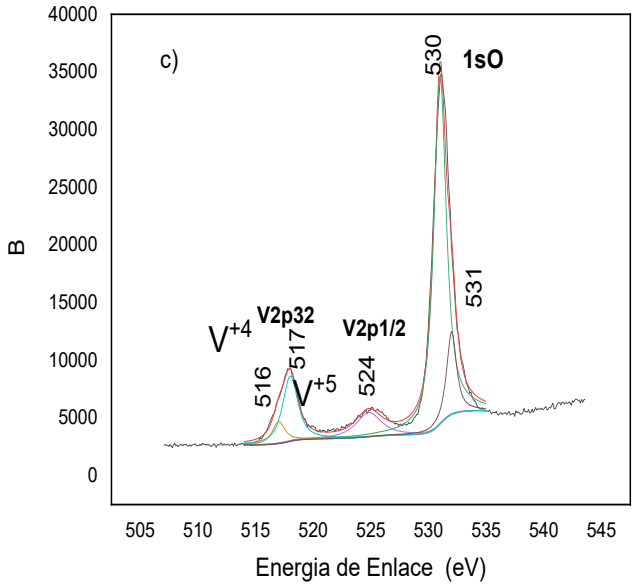


Figura 6. señales de XPS para V2p.

En el caso del oxígeno de la estructura del catalizador o bien los oxígenos superficiales, se muestran muy cercano a las regiones del vanadio, los picos que pueden observar son a 529.0 y 531.2 eV.

La señal a 529.0 eV corresponde al oxigeno de red de CeO_2 y V_2O_5 y a 531 eV se atribuye a los grupos hidroxilos (-OH) de la superficie de los óxidos mixtos. En el caso del oxígeno las señales e intensidades son similares en las preparaciones.

Por último, el espectro de XPS de Ce 3d3/2, se presenta en la figura 7.

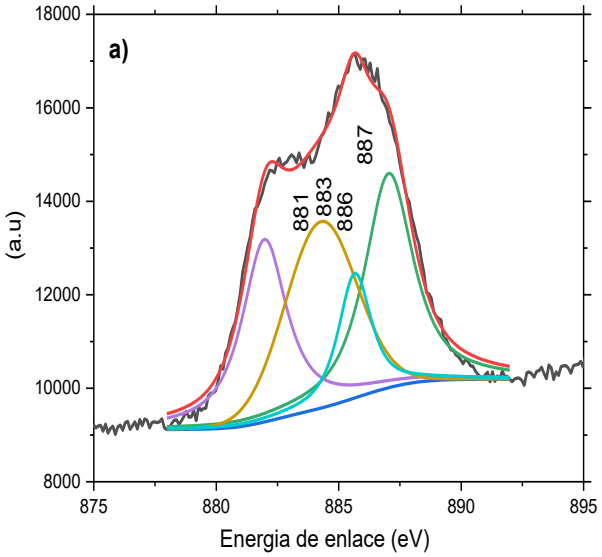


Figura 7. XPS de CeO2 de CeO_2-50% V_2O_5.

Valoración de Acidez por titulación volumétrica

El valor de la titulación no indica si los ácidos presentes son fuertes o débiles; sin embargo, si se efectúa una titulación potenciométrica, la gráfica de la curva de titulación da información sobre la fuerza relativa de los ácidos presentes. En la figura 8 se puede ver como la acidez se incrementa con la adición de vanadio, es decir, que la muestras con la mayor concentración de vanadio de los sitios ácidos se incrementan.

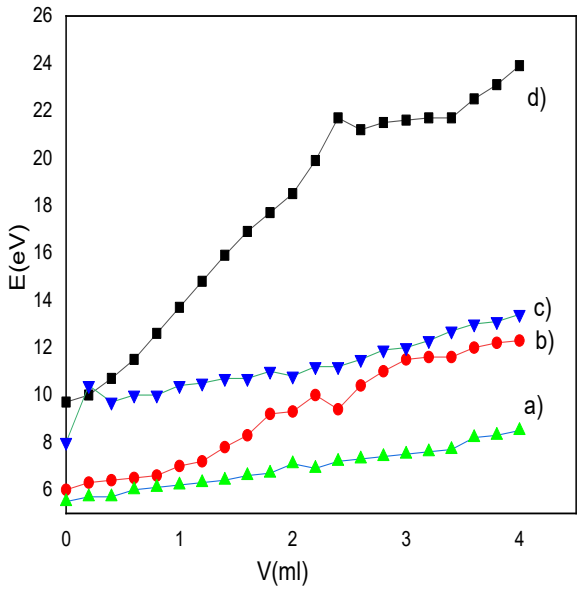


Figura 8. Acidez medida por titulación (a) CeO_2 (b) CeO_2-105% V_2O_5 (c) CeO_2-25% V_2O_5 y (d) CeO_2-50% V_2O_5.

Actividad catalítica

Se evaluaron las propiedades catalíticas de los distintos catalizadores en el proceso de ODS de 4-6DMDBT 50°C, la actividad de los diferentes catalizadores se ve reflejada por la cantidad de vanadio adicionado y la acidez Lewis de los materiales, la acidez se debe al papel redox de los catalizadores.

El poder redox se debe a las especies de Ce^{4+} y V^{5+}/V^{4+} debido a cambios en los estados de valencia de los iones metálicos en el catalizador.

En el caso del Ce el alto poder de oxidación del Ce (IV) permite que el cerio puro solo catalice las oxidaciones, sin embargo, puede ajustarse a una variedad de reacciones catalíticas redox heterogéneas selectivas mediante la modificación con V_2O_5 que cambian las propiedades redox y ácido-base de cerio.

La incorporación de cationes divalentes o trivalentes en la red de cerio crea vacantes de aniones de oxígeno de red por un efecto de compensación de carga de los cationes, como en este caso del vanadio.

Al tener especies con distintos estados de oxidación, se mejora la actividad catalítica, las especies reducidas son más reactivas, esto es debido a que las diferentes especies tienen diferente capacidad de descomponer el agente oxidante y favorecer la actividad catalítica.

Por XPS se puede ver el balance de especies V^{4+} y $V^{5+,}$ la presencia de estas especies en los catalizadores genera más sitios activos, con carácter acido, al incrementar la cantidad vanadio en el de catalizador.

La actividad catalítica también se está viendo afectada por el área superficial a mayor área mayor actividad catalítica.

Pensamos que las especies de oxígeno e hidroxilo adicionales en la superficie de V_2O_5-CeO_2 influyeron en el aumento de la deducibilidad y la acidez, lo que condujo a una mayor actividad en la reacción de (ODS) tal como se muestra en la figura 9.

Estudios anteriores muestran que las especies de oxígeno en las superficies o en la estructura de los catalizadores tenían efectos positivos en la capacidad de reducción con algunos iones de óxido metálico, el vanadio y el cerio.

La acidez y/o los sitios redox, como Ce-OH (Ce^{3+} $C^{4+,}$ etc.) y V-OH ($V^{4+,}$ $V^{5+,}$ etc.), en la superficie del catalizador se generaron a partir de hidroxilos ácidos, la acidez es corroborada mediante la titulación de una base y medida por un ácido.

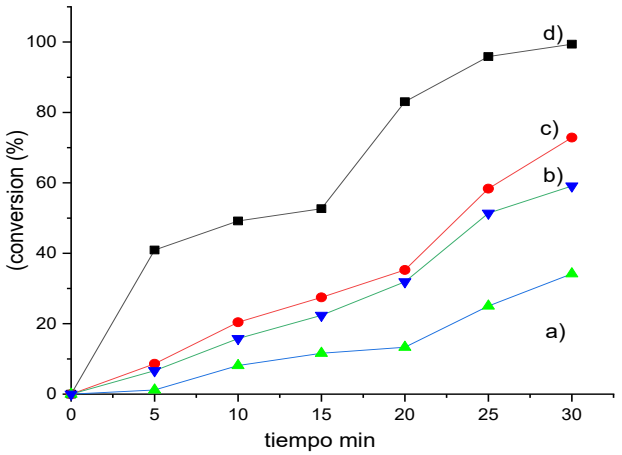


Figura 9. Activada catalítica de ODS del sistema CeO_2/V_2O_5. a) CeO, b) CeO2-10% V_2O_5 c) CeO2-25% V_2O_5 y d) CeO_2-50% V_2O_5.

El valor del potencial obtenido durante la titulación indica si los sitios ácidos presentes en la superficie de los catalizadores son fuertes o débiles mediante la titulación con piridina como base fuerte utilizando el método potenciométrico. Existe una relación entre los sitios ácidos fuertes, medios y débiles con el potencial, como se muestra en la tabla 2. En la figura 8, se puede ver cómo aumenta la acidez con la adición de vanadio. Los sitios ácidos aumentan en las muestras con mayor concentración de vanadio, lo que coincide con lo reportado en la literatura. La acidez es una propiedad superficial determinante en un catalizador ácido sólido ya que su rendimiento y su rango de aplicabilidad dependen principalmente de ella. En esta oportunidad, se estimó la acidez empleando titulación potenciométrica con piridina. Esta técnica registra la variación del potencial del electrodo cuando el catalizador ácido se titula con una base.

Tabla 2. Grado de fuerza acida por medio de potencial.

Potencial (E)mV	Grado de fuerza
E i> 100	Sitios muy fuertes
0 < Ei <100	Sitios fuertes
-100 < Ei < 0	Sitios débiles
Ei < -100	Sitios muy débiles

En la figura 9 se puede observar cómo la acidez aumenta con la adición de vanadio ya que el catalizador CeO_2-$50V_2O_5$ es el que tiene mayor acidez según la cantidad de base titulada. De acuerdo con la tabla 2, todos los catalizadores presentan sitios fuertes y la fuerza del ácido aumenta al aumentar el vanadio.

Un posible mecanismo la desulfuración oxidativa (ODS) es que el H_2O_2 se coordina con los cationes de Ce^{4+} y de V^{5+}/V^{4+} aceptando electrones para formar especies peroxometálicas con el agente oxidante, al mismo tiempo la molécula de del 4,6-DMDBT es atraída electrostáticamente en la superficie del catalizador en los sitios ácidos de Lewis. Los sitios ácidos de Lewis sirven como aceptores de electrones en la reacción de oxidación; y el átomo de S de la molécula DBT con dos pares de electrones aislados actúan como donadores de electrones o base de Lewis.

Las moléculas de DBT en aceite se adsorberían preferentemente en los sitios ácidos de Lewis. La reacción de oxidación puede tener lugar entre las moléculas de peróxido de hidrógeno y DBT adsorbidas a través de átomos de oxígeno que se transfieren del enlace O – O al átomo de azufre en la molécula de DBT, formando sulfona polar que se extrae inmediatamente con acetonitrilo como disolvente polar y se separa de la fase oleosa no polar.

La figura 10 muestra el mecanismo de reacción de oxidación propuesto de ODS del sistema CeO_2/V_2O_5.

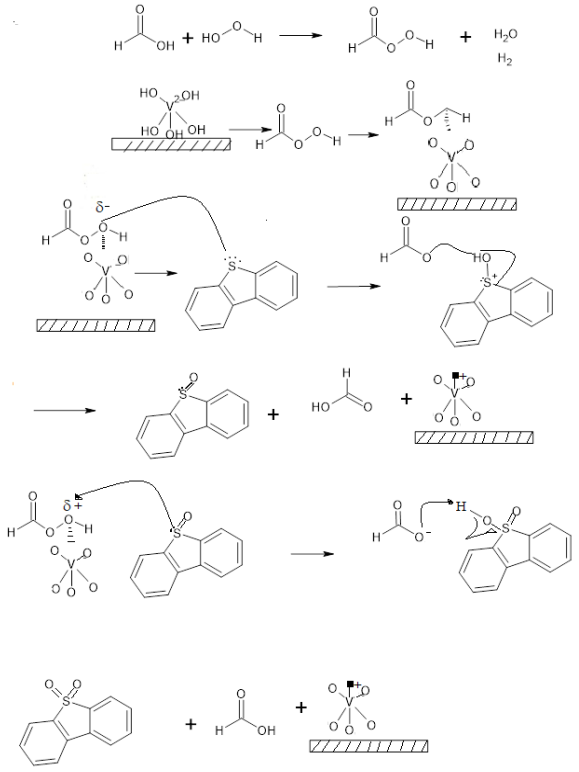


Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto de ODS del sistema CeO_2/V_2O_5.

Conclusiones

La reactividad de los catalizadores puede ser atribuida a su capacidad para la descomposición del oxidante y a la interacción V_2O_5-CeO_2, las cuales son función del soporte utilizado y de la naturaleza de la fase activa, así como su área BET, a mayor área mayor actividad, debido a mayores sitos activos.

Prácticamente en todos los casos los catalizadores empleados son óxidos mixtos (multifuncionales) en donde la reacción transcurre mediante un ciclo redox (Fig.9). El oxígeno activo es el oxígeno de la red del catalizador (especies O_2-). Por tanto, el catalizador se reduce durante la reacción de oxidación del reactivo adsorbido, mientras que la regeneración del catalizador es tan rápida que se realiza "in situ" durante la misma reacción, lo que favorece que el proceso sea más efectivo. Finalmente se notó que los soportes modificados con cerio resultaron más activos posiblemente por la formación de vacancias aniónicas.

Finalmente se puede deducir que el catalizador que conviene usar para la mayor captación de compuestos azufrados es el de la variación CeO_2-50% V_2O_5 esto debido a que en las pruebas de caracterización e imágenes mostradas en el momento del análisis mostro un área superficial estable, sin grumos o grietas que pudieran interferir en el proceso de captura; mencionado esto es posible que dicho catalizador se use para complementos en los nuevos experimentos generacionales ya que existen métodos para convertir dichos sulfatos en azufre puro y también adaptar dicho catalizador para que el CO_2 que se llegase a adherir se pueda recuperar y convertir en un hidrocarburo.

Referencias

Aida, T., Yamamoto, D., Iwata, M. y Sakata, K. (2000) Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel, *Reviews on Heteroatom Chemistry* 22, 241-256.

Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003) Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.

Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005) Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide-based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-568.

González J., Wang J., Chen A. L. F., Limas R., Manzo J. T. Vázquez Rodríguez O. A., González Vargas. (2018). New insights into oxygen defects, Lewis acidity and catalytic activity of vanadia hybrid nanomaterials, *Materials Letters,* 220 70–73.

Guedez E., Mogollón L., Marcano G., Wasim S. M., Sánchez Pérez G., Rincón C., (2017). Access Large grain γ-CuI thin film growth on a copper foil as a hole transport material by an easy and facile method *Mate. Lett.* 186 155–157.

Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian E.W. y Kabe, T. (2005) Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuos flow process. *Applied Catalysis,* 279, 279-287.

Koroleva, I. K., Soroka, N. V. y Ufimtsev, A. V. (2004). Kinetics of the catalytic oxidation reactions of thiol compounds in aqueous solutions in the presence of copper ions. *Kinetics and Catalysis,* 45, 372–380.

Moreau, P., Hulea, V., Gome, S., Brunel, D. y Di Renzo, F. (1997). Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Applied Catalysis A*: General 155, 253-263.

Murata, S., Murata, K., Kidena, K. y Nomura, M. A novel (2004). oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehides. *Energy & Fuels,* 18, 116- 121.

Otsuk,i S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T.. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels,* 14, 1232-1239.

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Desulfuración oxidativa catalítica de 2,4-dimetil dibenzotiofeno utilizando ácido fosfotúngstico soportado sobre óxidos de Al_2O_3, V_2O_5 y ZrO_2

Manríquez-Ramírez María Elena[1], Trejo Valdez Martín[1], Espinosa Flores Rodrigo[1], Ortiz-Islas Emma[2], Estrada Flores Miriam

[1]ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Col. Zacatenco, Ciudad de México, 07738, México
[2]Laboratorio de Nanotecnología, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, Col. La Fama, Ciudad de México, 14269, México.

*Autor para correspondencia: mmanriquez@ipn.mx ORCID *: 0000-0003-3148-2527

Recibido:
27/mayo/2022

Aceptado:
27/agosto/2022

Palabras clave:
Acido fosfotungstico, acidez superficial, dimetil dibenzotiofeno, desulfuracion oxidativa

Keywords:
Phosphotungstic acid, surface acidity, dimethyl dibenzothiophene, oxidative desulfurization

RESUMEN

Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y prueba catalítica de ZrO_2, V_2O_5 y Al_2O_3 que han sido cargados con 2 cantidades de heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ para la desulfuración oxidativa catalítica de 4,6-dimetil dibenzotiofeno como modelo de prueba de reacción para reducir el contenido de azufre en el diesel. Los catalizadores se sintetizaron mediante la impregnación de óxidos individuales con una solución del heteropoliácido al 3% y al 3.5% mol respecto al metal de cada óxido. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y Raman, técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. La acidez de los catalizadores se determinó por potenciometría mediante la valoración de los catalizadores con piridina. El ensayo de reacción se considera una alternativa viable, ya que se realiza a temperatura y presión ambiente. Esta reacción puede llevarse a cabo en la fase líquido-líquido, líquido-sólido o trifásica utilizando oxidantes y catalizadores. En este estudio, se utilizó el dimetil dibenzotiofeno como especie de azufre en el gasóleo y como molécula para evaluar la actividad del catalizador.

ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization, and catalytic testing of ZrO_2, V_2O_5, and Al_2O_3 that have been loaded with 2 amounts of $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid for the catalytic oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene as a reaction test model to reduce the sulfur content in diesel. The catalysts were synthesized through the impregnation of individual oxides with a solution of the heteropolyacid to 3% and 3.5% mol with respect to the metal in each oxide. The materials were characterized by x-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption technique, scanning electron microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy. The acidity of the catalysts was determined by potentiometry by titration of the catalysts with pyridine. The reaction test is considered a viable alternative, because it is performed at ambient temperature and pressure. This reaction can be conducted in the liquid-liquid, liquid-solid, or triphasic phase using oxidants and catalysts. In this study, dimethyl dibenzothiophene was used as the sulfur species in diesel and as the molecule for evaluating catalyst activity.

Introducción

Las refinerías de petróleo se enfrentan a los contaminantes presentes en los suministros de crudo, al mismo tiempo se ven presionadas por las normativas medioambientales que abordan sobre el contenido de azufre en la gasolina. La hidrodesulfuración catalítica (HDS) es un proceso comúnmente utilizado para reducir el contenido de compuestos organoazufrados en el diésel o la gasolina en la industria de refinación del petróleo (Babich, et al. 2012).

En la actualidad, el proceso de HDS es un método ampliamente usado a nivel industrial para eliminación de azufre de los combustibles. Las reacciones de hidrodesulfuración se llevan a cabo en presencia de catalizadores metálicos de transición (Pt, Ni, Co y Mo), y a alta temperatura (hasta 400°C) y presión (hasta 100 atm) utilizando gas hidrógeno. Es un proceso conocido para la eliminación de compuestos orgánicos alifáticos y acíclicos que contienen azufre (Torres-García et al 2011).

Existen varios compuestos que contienen azufre, como los mercaptanos, los tiofenos (T), los benzotiofenos (BT) y los dibenzotiofenos (DBT), que producen óxido de azufre (SOx) en la combustión de los combustibles, que son las principales fuentes de lluvia ácida y de contaminación atmosférica (Wachs, et al., 2003).

Estos compuestos también provocan corrosión y desactivación del catalizador durante el proceso de desulfuración del combustible en las industrias de refinado. Los compuestos poliaromáticos que contienen azufre, como el dibenzotiofeno (DBT) y los DBT sustituidos por alquilos, tienen bajos niveles de reacción debido al impedimento estérico de los grupos alquilos en las posiciones 4 y 6.

El método de desulfuración oxidativa (DSO) ha surgido como una alternativa viable y como complemento al método HDS, creando así nuevos métodos en las industrias de refinería. Las reacciones DSO han recibido más atención debido a su mayor tasa de eliminación de los derivados de tiofeno de los compuestos de azufre en comparación con el método HDS (Ismagilov et al. 2011).

En el proceso de desulfuración oxidativa (DSO), los compuestos de azufre se transforman en sulfóxidos y posteriormente en sulfonas. (González-García et al. 2009). Debido a su alta reactividad a la oxidación pueden ser eliminados posteriormente por métodos de extracción-adsorción. El proceso DSO se lleva a cabo en fases líquido-líquido, líquido-sólido o trifásico utilizando oxidantes y catalizadores (Bakar et al., 2012).

Una reacción modelo es la oxidación de 4,6-DMDBT (4,6-Dimetildibenzotiofeno) que utiliza n-hexadecano como disolvente y representa los hidrocarburos contenidos en el gasóleo siendo la fase no polar, Suponemos que la reacción de oxidación no puede llevarse a cabo, por esta razón, es necesario utilizar un disolvente extractor polar como el acetonitrilo, para transferir la molécula modelo a la fase polar (donde los hidrocarburos permanecen en la fase no polar). Una vez que el 4,6-DMDBT está en la fase polar, se añade un catalizador, y un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, para llevar a cabo la reacción de oxidación del 4,6-DMDBT, en la que se produce una reacción intermedia que produce sulfóxidos y posteriormente sulfonas.

El proceso de DSO es de bajo coste y se lleva a cabo en condiciones moderadas como temperatura ambiente y presión atmosférica, además se han utilizado diversos catalizadores y oxidantes en esta reacción. Los catalizadores de vanadio destacan por su eficacia que depende del tipo de soporte y de la adecuada dispersión de la fase activa y del método de síntesis. El H_2O_2 es el agente oxidante más común, aunque el zirconio y la alúmina también soportan los DSO y ofrecen resultados prometedores.

Los HPA (Ácido fosfotúngstico hidratado) sólidos, como el $H_3PW_{12}O_{40}$ y el $H_4SiW_{12}O_{40}$, muestran una gran actividad a pesar de su pequeña superficie (normalmente 1-5 m^2/g). Dado que estas reacciones se producen a través de una catálisis de tipo I (pseudo-líquido) en la que todos los protones (tanto los de la superficie como los internos) participan en la catálisis ácida, el área superficial es un factor menor. El rendimiento de HPA no es el mismo para todas las reacciones, especialmente las que se producen de forma superficial, afectadas por sus bajas.

Se recomienda el uso de soportes para aumentar el área superficial de los HPAs y dependiendo principalmente del tipo de soporte, de las condiciones de pretratamiento y de la carga efectiva de la fase activa será la actividad catalítica y la acidez; esto permite un mayor número de aplicaciones y reutilización acreditada para la adquisición de catalizadores activos.

Los HPAs han sido soportados sobre diferentes materiales (idealmente ácidos o neutros), para mejorar su eficiencia y estabilidad. Se han conseguido mayores áreas superficiales, mayor volumen, mayores diámetros de poro y una mejor adsorción, aunque su actividad catalítica suele ser inferior a la del grueso de los catalizadores sólidos, lo que indica una menor acidez en comparación con los catalizadores estándar de los HPA. (Rezvani et al. 2018).

Las propiedades catalíticas dependen del tipo de soporte, del área superficial, del tamaño, de la forma de la partícula y del poro, que pueden controlarse manipulando las condiciones de síntesis, donde el precursor, el tipo de agente tensioactivo, el método de impregnación y la temperatura de calcinación juegan un papel importante. Por ello, se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalizadores de heteropoliácidos soportados en óxidos de ZrO_2, V_2O_5 y Al_2O_3. Así, se probaron en el proceso DSO para reducir el contenido de azufre en el gasóleo.

Metodología

Sustancias químicas: $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) (hidrato de ácido fosfotúngstico 99% Aldrich), ZrO_2 (Merck 99%), V_2O_5 (99%, Aldrich), y Al_2O_3 (99% Aldrich).

Los catalizadores Al_2O_3-HPW, V_2O_5-HPW, y ZrO_2-HPW se obtuvieron impregnando los óxidos individuales con 2 cantidades de HPW como sigue. Se disolvieron 3.4 x 10^{-4} o 3,8 x 10^{-4} mol de HPW en 50 ml de agua destilada. A continuación, se añadieron 0,0108 mol de cada óxido a cada solución de HPW. La mezcla se calentó a 90°C durante 4 horas con agitación constante. La suspensión sólido-líquida resultante se filtró y se lavó con 200 mL de agua desionizada 4 veces a temperatura ambiente. Los sólidos filtrados se secaron a 80°C durante 12 h y se calcinaron a 400°C durante 6 horas en una mufla convencional.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrofotómetro FTIR (PerkinElmer modelo Spectrum Two) por ATR, controlado con Windows XP. Las muestras de ZrO_2, V_2O_5 y Al_2O_3 dopadas con HPA se escanearon en una región espectral de 500 a 4000 cm.

Los espectros Raman e infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvieron con un espectrofotómetro micro-Raman (Confocal-Labram modeloHR800).

Se realizó un análisis de difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina en un difusor de rayos X en polvo (Rigaku Miniflex 600) con una fuente de Cu-Kα (1.5406 Å) sobre 3°<2θ<50° a una velocidad de barrido de 4°/min.

La superficie y la banda de valencia de los catalizadores se analizaron mediante XPS (espectrómetro THERMO Scientific K-Alpha), utilizando una fuente de rayos X con Kα (1486.6 eV) y un analizador de electrones hemisférico.

El análisis XPS se realizó utilizando un espectro general promedio que se obtuvo de 3 puntos de cada muestra.

Los picos experimentales se deconvolucionaron en sus componentes utilizando funciones mixtas de Gaussiane Lorentzian y un algoritmo de ajuste cuadrado no lineal. Así, se aplicó la sustracción de fondo de Shirley.

La superficie específica, el diámetro medio de los poros y el volumen de los poros se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2. Las muestras habían sido tratadas térmicamente a 80 °C en vacío durante 12 h. La adsorción-desorción de gas N_2 se realizó a 77.3 K en un equipo BELSORP-max.

Las áreas superficiales específicas se determinaron por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), y el tamaño medio de los poros y el volumen de los mismos se midieron a partir de las isotermas de desorción por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

La acidez de los materiales fue medida por métodos potenciométricos. El primer electrodo, cuyo potencial varía con la concentración del analito se denomina electrodo indicador de medida, y el segundo que mantiene un potencial constante es el electrodo de referencia. El potencial de la pila será la diferencia entre estos dos electrodos, se puede relacionar directamente con la concentración del analito y se mide con gran exactitud con un potenciómetro adecuado.

A medida que la acidez o la concentración del ion hidrógeno aumentan, el valor de pH se acerca a cero; de este modo, la acidez se mide por titulación con un álcali hasta un punto final que depende del indicador seleccionado, y el resultado se expresa en términos de un ácido dado.

Evaluación catalítica

Se evaluaron las propiedades catalíticas de los distintos catalizadores en el proceso de ODS de 4-6DMDBT. Para esté trabajo se emplearon 500 mg de catalizador previamente tratado a 600°C por dos horas en una mufla. Se evaluó la absorción de los catalizadores con una solución modelo de hexadecano con 300 ppm de 4-6DMDBT4-6DMDB. La relación molar 4-6DMDBT/H_2O_2, es de 10, a temperatura de 50°C.

El procedimiento de reacción se monitorizó utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 100 UV-vis) midiendo la intensidad de una banda de absorción entre 250 nm y 350 nm. La conversión de DMDBT(XDMDBT) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$X_{DMDBT} = (C_0 - C_t) / C_0$$

Donde Co es la concentración inicial de DBT al tiempo cero y Ct es la concentración al tiempo t.

Resultados y discusión

Propiedades Texturales: Obtención de Área Superficial (BET), diámetro y volumen de poro

De acuerdo a la clasificación IUPAC, las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores sintetizados corresponden al tipo IV, que además en la mayoría de los casos presentan un lazo de histéresis estrecho. Excepto para el caso del catalizador ZrO_2-3.5%HPW, todas las isotermas mostraron una adsorción significativa después de P/P_0=0.45, lo que indica la formación de mesoporos.

Los valores de diámetros de poro que varían entre 17 y 25 nm corroboraron esta observación (Tabla 1.). Las propiedades texturales dependieron del soporte catalítico y la cantidad de HPW que se añadió.

En las muestras en las que el soporte catalítico fue Al_2O_3, el área superficial aumentaba a medida que aumentaba el contenido de HPW, mientras que en las muestras de V_2O_5 y ZrO_2 disminuía al aumentar el contenido de HPW. Las muestras HPW/Al_2O_3 tuvieron el área superficial más grande de todas las muestras.

Tabla 1. Área superficial (S_{BET}), volumen de poros (P_V) y diámetro medio de poros (P_D) de los catalizadores sintetizados.

Muestra	SBET (m2/g)	PV (cc/g)	PD (nm)
Al_2O_3	85	0.120	5.9
Al_2O_3-3%HPW	85.49	0.3776	17.667
Al_2O_3-3.5% HPW	108.03	0.4649	17.214
V_2O_5	9	0.078	46
V_2O_5-3%HPW	13.47	0.0677	20.116
V_2O_5-3.5% HPW	10.17	0.6128	24.101
ZrO_2	157	0.060	-
ZrO_2-3%HPW	87.0	0.00418	19.129
ZrO_2-3.5% HPW	13.28	0.002583	77

El catalizador ZrO_2-3%HPW tuvo un área superficial de 87 m^2/g, que disminuyo a 13.28 m^2/g cuando se adiciono más HPW.

Los gráficos de distribución de los poros de las muestras de Al_2O_3 y V_2O_5 muestran una heterogeneidad de mesoporos (recuadros de la figura 1. (a) y (b).

Mientras que la muestra de ZrO_2-3%HPW presento una porosidad más homogénea, que casi desaparecía cuando el ZrO_2 se le adiciono la mayor cantidad de HPW.
De acuerdo con la tabla 1., el volumen de poro aumentó de la siguiente manera: $Al_2O_3 > V_2O_5 > ZrO_2$.

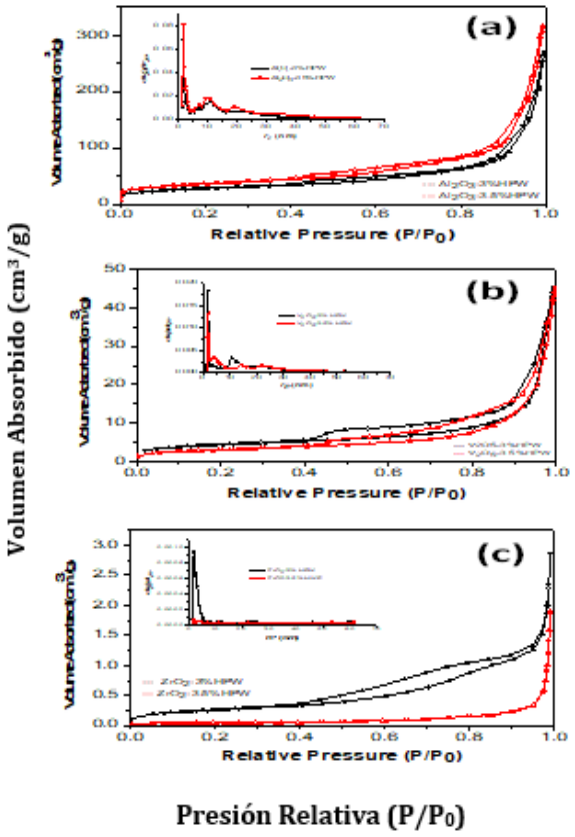


Figura1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de HPW soportados en: (a) Al_2O_3, (b) V_2O_5, y (c) ZrO_2. Los círculos y triángulos rellenos indican isotermas de adsorción, mientras los círculos y triángulos vacíos indican isotermas de desorción. El recuadro en cada figura muestra la distribución del tamaño de poro para los óxidos conteniendo de 3% y 3.5% de HPW.

Difracción de Rayos -X

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores se muestran en la figura 2. Los difractogramas de Al_2O_3 muestran señales de difracción amplias y amorfas a 2θ = 30°, 45° y 67°, que identifica a la fase γ-Al_2O_3 (Figura 2a). Ninguno de los dos catalizadores presentó picos relacionados con la fase cristalina de HWP.

En los difractogramas de V_2O_5, se observan los picos asociados a la formación de V_2O_5 en su fase ortorrómbica (Figura 2b). Los catalizadores de ZrO_2 presentaron una estructura o quizás son nanocristalinos, y cuando se adiciono el HPW, no se observaron picos relacionados con la fase cristalina de HPW (Figura 2c) La ausencia de

señales de HPW en los catalizadores indica que la poca cantidad de HPW se encuentra uniformemente dispersas en los soportes catalíticos.
Por tanto, debido a la baja concentración el HPW fue indetectable por la técnica de DRX (en las condiciones de este estudio).

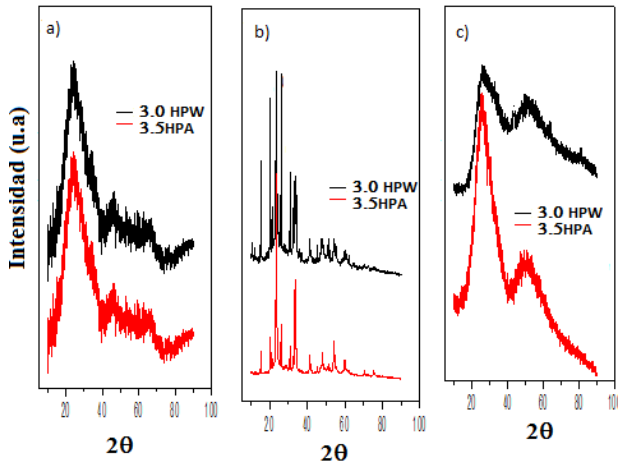


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de (a) Al_2O_3, (b) V_2O_5, y (c) ZrO_2 cargados con 3 y 3.5 % de HPW.

Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier

En la figura 3. se muestran los espectros de infrarrojo de los catalizadores a base de HPW. Los espectros correspondientes a las muestras de Al_2O_3-HPW mostraron varias bandas a lo largo de todo el espectro (Figura 3.a). La banda ancha localizada a 1040-500 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de los enlaces Al-O que forman la red del soporte catalítico. Las bandas a 1069, 954 y 806 cm^{-1} que se observan más intensas al aumentar el contenido de HPW se asignaron a vibraciones de estiramiento de ν_{as}(P-Oa), ν_{as}(W=O) y ν_{as}(W-Ot), respectivamente. La información por espectroscopia infrarroja de los catalizadores V_2O_5-HPW se muestra en la figura 3.b. Las bandas observadas a 1149 cm^{-1} y 997 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de vibración V-O, la banda a 997 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces V=O, y la banda a 1149 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento simétrica del doble enlace del oxígeno terminal (V=O) en grupo vanadilo. Estos resultados indican la formación de V_2O_5 en los catalizadores en su fase ortorrómbica.

La banda que identifica al HPW se observa mejor en la muestra con mayor contenido del heteropoliácido. Las bandas a 761 y 950 cm^{-1} se asignaron a la deformación en el plano de W-O-W, cuando el hidrógeno se encuentra en el cuadrado coplanar de los átomos de oxígeno. En la región de los 2982, 2887 y 3660 cm^{-1}, la banda ancha a 3660 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) de la superficie que se formó a través de la disociación del agua en los sitios de vacantes de oxígeno.

Las señales entre 2982 y 2887 cm^{-1} se deben a vibraciones de estiramiento del grupo C-H provenientes de impureza de carbono que se encuentran en el ambiente. En los espectros de los catalizadores ZrO_2-HPW se observó un desplazamiento y ensanchamiento de las bandas debido a la sustitución de H^+ en el heteropoliácido por un catión Zr. Por ejemplo, la banda desplazada de 771 cm^{-1} a 590 cm^{-1} (Figura 3c) se debe a un debilitamiento de las interacciones anión-anión y un aumento de las interacciones anión-catión.

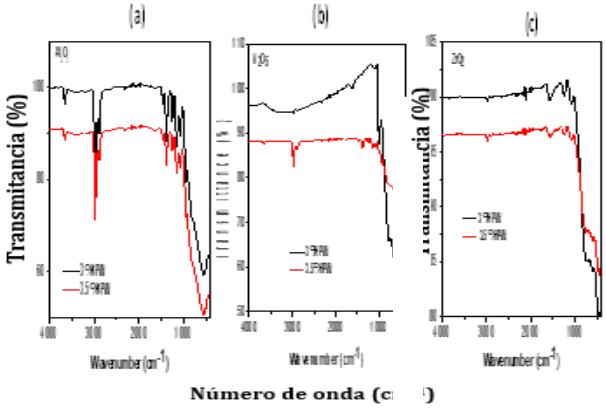


Figura 3. Espectros FTIR de los materiales catalíticos cargados con 3 y 3.5 % de HPW: (a) Al_2O_3, (b) V_2O_5, y (c) ZrO_2.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los catalizadores V_2O_5-HPW mostraron modos de vibraciones de flexión correspondientes al oxígeno del grupo vanadilo (V=O) a 283 cm^{-1} y 1034 cm^{-1} (Figura 4a). Los modos de vibración normales del V_2O_5 se observaron a 145 cm^{-1} (V-O-V-), 284 cm^{-1} (V=O), 406 cm^{-1} (V=O), 701 cm^{-1} (V-O-V-) y 991 cm^{-1} (V= O). La banda a 530 cm^{-1} se asignó a átomos de oxígeno triplemente coordinados a 3 pirámides de VO_4.

Las bandas a 701 y 406 cm^{-1} se atribuyeron al modo de vibración de estiramiento de los átomos de vanadio doblemente coordinados con oxígenos (V=O) en las esquinas compartidas, indicando la presencia de la estructura V_2O_5. En los catalizadores ZrO_2-3%HPW y ZrO_2-3.5% HPW (Figura 4b), se observó la señal característica de la zirconia tetragonal a 329 cm^{-1}.

Las principales bandas características del anión heteropolímico Keggin $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ fueron visibles a 995 y 789 cm^{-1}, relacionadas con los modos de vibración de

los grupos (W-O) y (W-O-W), respectivamente, de los aniones WO_3.

En los catalizadores de Al_2O_3 con HPW se obtuvo luminiscencia en ambas composiciones, por lo que no pudieron obtener sus espectros.

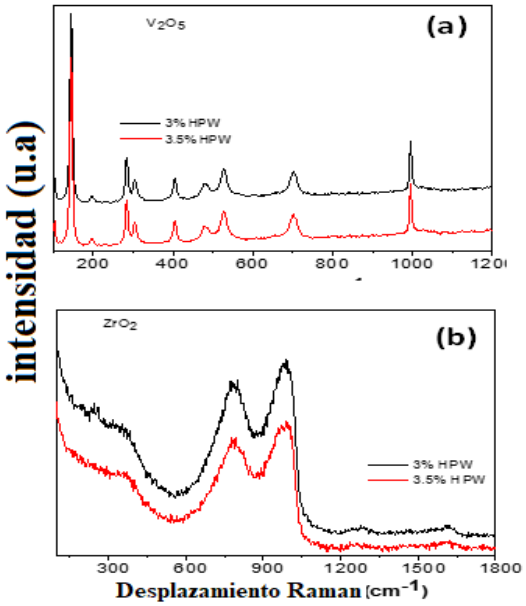


Figura 4. Espectros Raman de los materiales catalíticos (a) V_2O_5 y (b) ZrO_2 cargados con 3 y 3.5 % de HPW.

Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes MEB, que muestran la morfología de los catalizadores, se presentan en la figura 5. En los catalizadores Al_2O_3-HPW, las estructuras porosas con morfología irregular provocaron una aglomeración de partículas semiesféricas. En ambos catalizadores de V_2O_5-HPW, también se observó una estructura porosa en la superficie de los materiales, aunque en menor medida que en las muestras a base de alúmina (Figura 5b). Las estructuras de ambas muestras de ZrO_2-HPW fueron compactas y ordenadas, tal vez formando agregados de partículas diminutas (Figura 5c). Los gráficos EED mostraron la composición del material, y se observó HPW con la adición de HPW los picos son más intensos. La morfología del ZrO_2 no cambió, ni tampoco el tamaño de las partículas. Estos resultados son coherentes con las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que indican que las muestras a base de alúmina fueron las más porosas y con mayor área.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos -X (XPS)

Se realizó un análisis por XPS para determinar la composición superficial y los estados de oxidación de los átomos que conforman los catalizadores que sintetizamos. En la figura 6 se muestran los espectros XPS del tungsteno y sus correspondientes deconvoluciones ajustadas a los picos de los catalizadores.

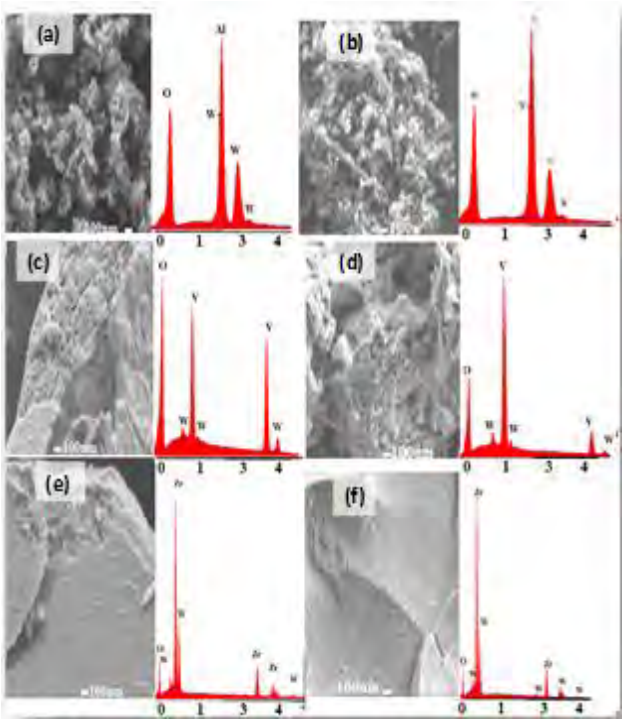


Figura 5. Figuras MEB y gráficos EED de los catalizadores de (a) Al_2O_3-3.0%HPW, (b) Al_2O_3-3.5%HPW, (c) V_2O_5-3.0%HPW, (d) V_2O_5-3.5%HPW, (e) ZrO_2-3.0%HPW, y (f) ZrO_2-3.5%HPW.

Los espectros XPS de las muestras basadas en alúmina arrojaron 3 picos bien definidos entre 32-40 eV. Los picos a 35.6 y 37.6 eV corresponden a los niveles del núcleo $W4f_{7/2}$ y $W4f_{5/2}$, respectivamente, que son característicos de W^{6+} con una disposición octaédrica coordinada con el oxígeno. El pequeño pico a 42 eV corresponde al $W5p_{3/2}$ del estado de oxidación W^{6+} que se convierte fácilmente en una especie deficiente en oxígeno y que puede ser reactiva en la reacción DSO.

Los espectros XPS de las muestras de HPW-V_2O_5 mostraron señales que correspondían a los niveles del núcleo $Wf4_{7/2}$ y $W4f_{5/2}$, característico del wolframio, con valencia W^{6+} y una disposición octaédrica coordinada con el oxígeno de la especie de wolframio.

Los espectros XPS de las muestras HPW-ZrO_2, además del doblete W4f, mostraron una energía de banda para Zr 4p entre 32 y 40 eV y entre 35 y 37.4eV, correspondientes a los niveles del núcleo $W4f_{7/2}$ y $W4f_{5/2}$, respectivamente, característicos del wolframio con valencia W^{+6} y una

disposición octaédrica cuando se coordina con el oxígeno.

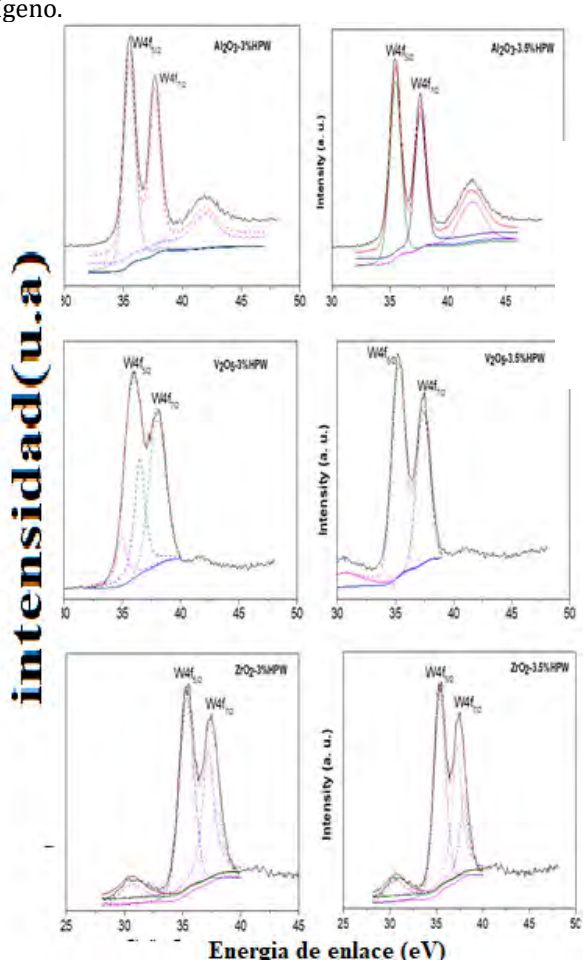


Figura 6. Espectros XPS de W4f para los catalizadores HPW-Al_2O_3, HPW-V_2O_5 y HPW-ZrO_2 cargados con 3 y 3.5% de HPW.

Los espectros XPS del O1s en los catalizadores se muestran en la figura 7. En cada uno de los espectros se observaron señales a aproximadamente 531 y 532.53 eV. La primera señal refleja átomos de oxígeno unidos al átomo de metal correspondiente (Al o Zr). La señal a 532.53 eV está asociada a los enlaces O-H de las especies hidroxiladas y a los enlaces O-H superficiales.

La figura 7 exhibe los espectros XPS de W4f para los catalizadores Al_2O_3-HPW y ZrO_2-HPW cargados con 3 y 3.5 % de HPW. Las señales XPS para V2p (Figura 7) mostraron 2 picos a 517.5 eV y 516.3 eV, asignados a V^{5+} y V^{4+}, respectivamente. Los picos a 516.7 corresponden a $V_2p_{3/2}$, y el de 524.3 eV a $V_2p_{1/2}$. La señal a aproximadamente 517.5 eV se asignó a V^{5+}, es decir, a la interacción con HPW. Las contribuciones de V^{5+} y V^{4+} podrían haber generado cambios significativos en las propiedades redox de los catalizadores, basados en el aumento de la actividad por la movilidad con especies de H_2O_2 y el proceso de oxidación.

Se observaron picos de O1s en 529.0 y 531.2 eV, cerca de las regiones de vanadio. La señal a 529,0 eV corresponde al oxígeno de la red del V_2O_5, mientras que la de 531 eV se atribuye a los grupos hidroxilos (-OH) de la superficie de los catalizadores. Ambas preparaciones de V_2O_5-HPW mostraron las mismas contribuciones con la misma intensidad del oxígeno tanto de la red y de los grupos hidroxilo.

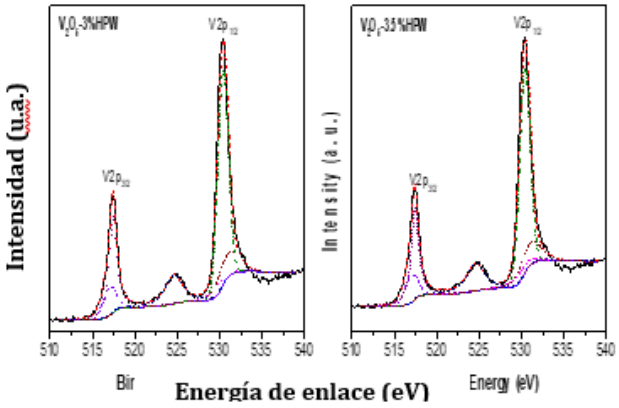


Figura 7. XPS de V2p (a) V_2O_5-3.0%HPW y (b) V_2O_5-3.5%HPW.

Actividad catalítica

La acidez es una característica determinante de un catalizador ácido sólido, que influye en su rendimiento catalítico y por lo tanto en su rango de aplicabilidad. La tabla 2 reporta la fuerza de los sitios ácidos en los catalizadores mediante valoración potenciométrica.

Tabla 2. Grado de fuerza acida por medio de potencial.

Potencial (E)mV	Grado de fuerza
Ei> 100	Sitios muy fuertes
0 <Ei <100	Sitios fuertes
-100 <Ei <0	Sitios débiles
Ei <-100	Sitios muy débiles

Durante la valoración, la cantidad de base que se utiliza para neutralizar el catalizador sólido se expresa en mLde base/g de sólido, lo que indica el número total de sitios ácidos. Este método proporciona una medida semicuantitativa de los sitios ácidos.

Además, el color del catalizador no interfiere en la medición, lo que permite analizar muestras oscuras, como algunos de nuestros catalizadores. El valor de la

base que se utiliza para valorar un ácido nos indica si los ácidos son fuertes o débiles.

Con la valoración potenciométrica, la curva de valoración proporciona información relativa sobre la fuerza de los ácidos analizados. Como se observa en la figura 9, la acidez alcanzó su punto máximo para el catalizador de vanadio. La fuerza de los sitios ácidos depende de los cationes de carga y puede variar con el número de oxidación del catión. La acidez aumentó cuando la concentración de HPW aumentó en el catalizador.

Los potenciales fueron mayores en los catalizadores de vanadio, pero los de alúmina presentaron buena acidez, que también aumento con el contenido de HPW; los catalizadores de ZrO_2 presentaron una acidez menor. La acidez de un catalizador es un parámetro importante en las pruebas de conversión catalítica, porque la actividad catalítica puede aumentar a medida que aumenta la acidez de los catalizadores, ver figura 8.

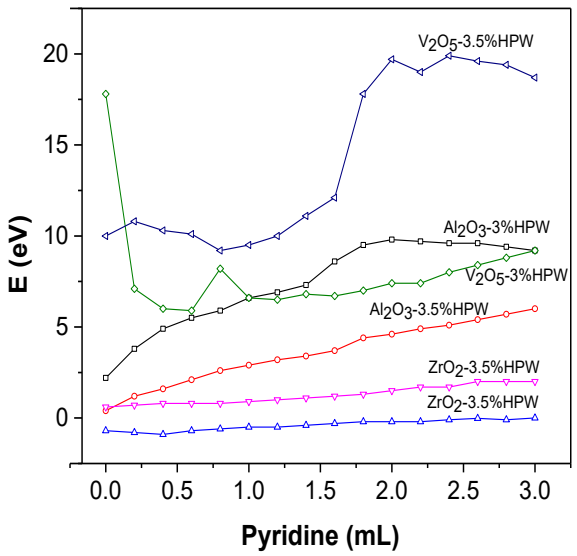


Figura 8. Acidez de los catalizadores obtenida por valoración potenciométrica con piridina.

La reacción catalítica de la DSO consta de 2 fases: una fase líquida que contiene el gasóleo (en este estudio, 4,6-DMDBT) y el disolvente (acetonitrilo). La segunda fase comprende el catalizador sólido (catálisis heterogénea), en el que el 4,6-DMDBT se convierte en la sulfona correspondiente. Aunque la oxidación se produce en la superficie del catalizador, el producto sulfona puede recuperarse en el disolvente debido a su polaridad. Para todos los catalizadores, se obtuvieron conversiones de alta calidad a 70°C, y la conversión fue mayor con los catalizadores que contenían mayores cantidades de HPW. Al_2O_3-3.5HPW con 99%, V_2O_5-3.5HPW 80% respectivamente. En el catalizador Al_2O_3-HPW, la acidez de Lewis aumentó a medida que se incrementó el contenido de HPW.

Esta propiedad dio lugar a una interacción más significativa entre las moléculas de (4,6-DMDBT) y los sitios activos del HPW que se depositó en la superficie del óxido. La estabilidad de la alúmina impidió que se redujera el área superficial y evitó así la pérdida de centros activos en la superficie. La fase catalítica comprende los sitios activos que se habían depositado sobre la gamma-alúmina.

La actividad catalítica de los catalizadores V_2O_5-HPW se atribuyó principalmente a la generación de una reacción de acoplamiento redox entre V^{5+} y V^{4+}, que promueven la reducción u oxidación de un óxido metálico o metal activo. La generación de compuestos intermetálicos de M-V contribuyó a la reacción catalítica.

Estos sitios surgieron debido a que el orbital d no vinculante de los iones de vanadio tiene el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y actúa como sitios ácidos de Lewis. Por el contrario, los pares de electrones solitarios de los iones de oxígeno tenían el orbital molecular más ocupado (HOMO) y se comportaron como sitios básicos de Lewis. Los planos dejaban iones de vanadio y oxígeno coordinadamente insaturados que sufrían interacciones ácido-base de Brönsted con las moléculas reaccionantes, aumentando la actividad en la reacción de oxidación de la DSO.

Se obtuvo una menor conversión con los catalizadores de ZrO_2-HPW, quizás debido al bajo poder oxidante y a la baja acidez de estos catalizadores. En los catalizadores de ZrO_2, la actividad fue menor, se espera que los protones del heteropoliácido migren hacia los centros básicos de la superficie del soporte, interactuando menos con las moléculas de 4,6-DMDBT y disminuyendo la actividad catalítica, ver figura 9.

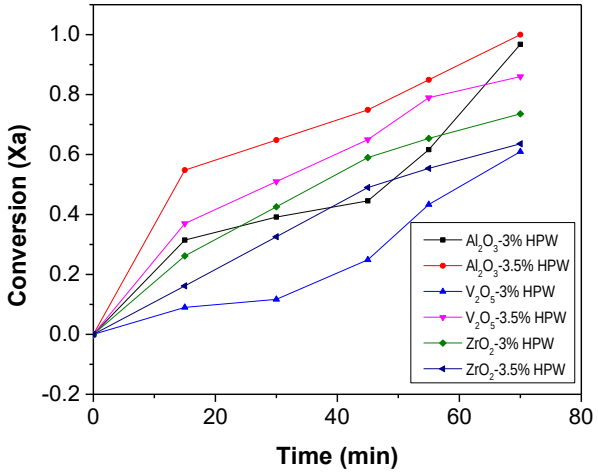


Figura 9. Conversión catalítica de los catalizadores a 70°C como función del tiempo.

En la figura 9 se muestra la conversión catalítica de todas las muestras en función del tiempo. En general, la conversión fue grande con los catalizadores que contenían mayores cantidades de HPW. Después de 60 minutos, la conversión fue del 98% con el catalizador Al_2O_3-3.5%HWP, seguido del 80% con V_2O_5-3.5%HPW y del 76% con ZrO_2-3.5%HPW. Por el contrario, la actividad disminuyó a medida que se reducía el contenido de HPW, en orden descendente: Al_2O_3-3%HPW> V_2O_5-3%HPW> ZrO_2-3%HPW. A los 25 minutos, la conversión para todos los catalizadores aumentó, tras lo cual las conversiones se mantuvieron constantes en el tiempo sin mostrar desactivación. En uno de los mecanismos propuestos para la reacción de DSO, el H_2O_2 se coordina primero con los cationes W y V (aceptores de electrones) para formar especies peroxometálicas (W-O-O-H) paso 1, ver figura 10.

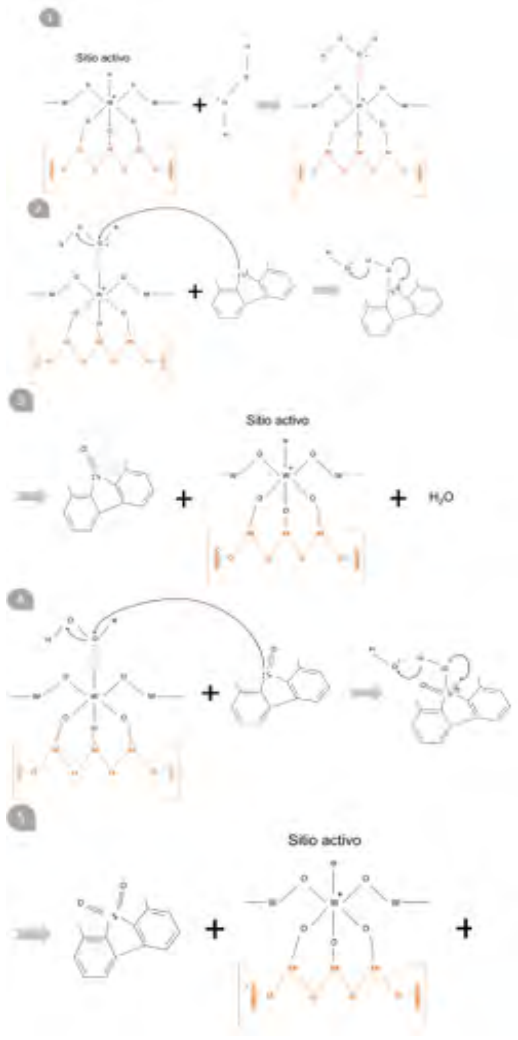


Figura 10. Mecanismo propuesto para la reacción de DSO utilizando catalizadores de heteropoliácido HPW soportado en óxidos metálicos.

Simultáneamente, una molécula de 4,6-DMDBT es atraída electrostáticamente por los sitios del ácido de Lewis en la superficie del catalizador (Figura 11). En la reacción de oxidación, los sitios ácidos de Lewis sirven como aceptores de electrones. Entonces, el átomo de S en el 4,6-DMDBT (con 2 pares de electrones aislados) actúa como donante de electrones o base de Lewis (paso 2). Las moléculas de 4,6-DMDBT en el aceite se absorberán preferentemente en los sitios de ácido de Lewis (paso 3).

A continuación, se produce la reacción de oxidación entre el peróxido de hidrógeno y las moléculas de 4,6-DMDBT que han sido absorbidas a través de los átomos de oxígeno que se transfieren desde el enlace O-O al átomo de azufre de la molécula de 4,6-DMDBT (paso 4). Finalmente, se forma una sulfona polar, que se extrae

inmediatamente con acetonitrilo como disolvente polar y se separa de la fase oleosa no polar.

La reacción de 4,6-DMDBT a 70°C dio lugar a conversiones más altas para todos los catalizadores debido a la interacción del oxidante con el catalizador, que aceleró la formación de especies peroxometálicas, mejoró la oxidación y la conversión de 4,6-DMDBT, lo que coincide con Wang et al. El efecto de la temperatura en la reacción de la DSO bajo las mismas condiciones anteriores, pero a 80°C, se observa en la figura 11.

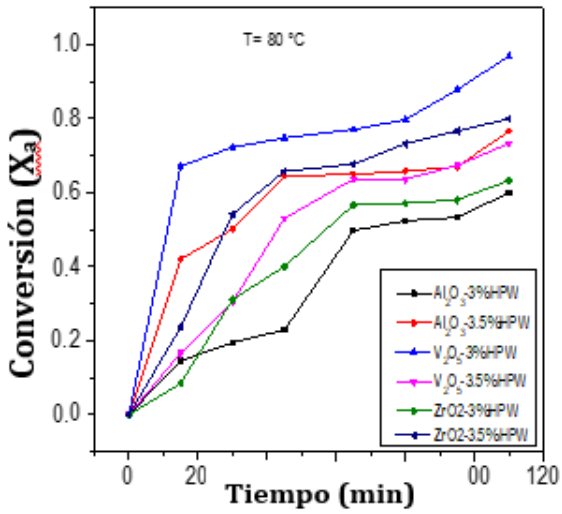


Figura 11. Conversión catalítica de los catalizadores a 80°C a lo largo del tiempo.

La velocidad de reacción fue mayor a los 25 minutos. Después de 25 minutos, el aumento de la conversión con el tiempo fue moderado, a diferencia de la reacción a 70°C. Para cada catalizador, la actividad se mantuvo constante a lo largo del tiempo, y la conversión mantuvo el mismo orden cinético. La mejor conversión se obtuvo con los catalizadores de Al_2O_3, seguidos de V_2O_5 y ZrO_2.

Es posible que esta reacción se vio afectada por los mismos factores a 70°C, como la acidez, la morfología y la superficie. Sin embargo, la eliminación de azufre puede ser distinta con un 10°C, algunas condiciones pueden verse alteradas. Por ejemplo, a 80°C, el acetonitrilo está casi a su punto de ebullición (81.1°C), lo que podría modular el mecanismo de oxidación y aumentar la velocidad a los 30 minutos a medida que aumenta la temperatura de la reacción. Sin embargo, la extracción del producto de la reacción disminuye, quizás porque el acetonitrilo está cerca de su punto de ebullición y puede evaporarse.

Se utilizó acetonitrilo como disolvente de extracción, lo que dificulta la extracción de la sulfona que se forma.

Otro factor que impide la eliminación del azufre a 80 °C es el H_2O_2, que es inestable a esta temperatura, descomponiéndose en agua y oxígeno molecular y disminuyendo la concentración de especies activas de oxígeno en la superficie del catalizador, lo que es desfavorable para la oxidación del 4,6-DMDBT, según Wang et al.

Al aumentar la temperatura, disminuye la velocidad de la reacción, lo cual también disminuye la conversión; por tanto, las condiciones ideales condiciones ideales se establecen a una temperatura más baja.

Conclusiones

Los catalizadores Al_2O_3-HPW, V_2O_5-HPW y ZrO_2-HPW se obtuvieron mediante la impregnación húmeda con HPW (3.0 y 3.5% en mol) de cada soporte. Según los resultados obtenidos por DRX, este método permitió una alta concentración de HPW en la superficie de los soportes catalíticos.

Los catalizadores presentaron un bajo rendimiento catalítico ya que se alcanzó una conversión de aproximadamente el 23% para el V_2O_5 durante 75 min y 70°C, mientras que la conversión catalítica en las mismas condiciones fue del 17% y del 12% para el Al_2O_3 y el ZrO_2, respectivamente.

Sin embargo, el Al_2O_3-HPW, el V_2O_5-HPW y el ZrO_2-HPW lograron buenas conversiones en la reacción de DSO para la eliminación de compuestos de azufre, en función del soporte.

Mientras que, a 70°C, se consiguió una alta conversión con los catalizadores que contenían mayores cantidades de HPW. Tras 70 minutos, la conversión fue del 98% con el catalizador Al_2O_3-3.5%HPW, seguido del 80% con V_2O_5-3.5%HPW y del 76% con ZrO_2-3.5%HPW.

El 4,6-dimetil-dibenzotiofeno se convirtió en la correspondiente 4,6-dimetil-dibenzotiofeno sulfona, que se identificó por espectroscopia UV-Vis. El soporte contribuyó significativamente al aumento de la actividad catalítica porque cada soporte tiene propiedades fisicoquímicas distintas, como el área superficial, la acidez y la estructura que favorecían la actividad catalítica.

Las muestras de Al_2O_3 tiene la mejor área superficial (85 y 108 m^2/g) y acidez; el aumento del contenido de HPW mejoraba la actividad catalítica.

Así mismo, los catalizadores basados en V_2O_5 resultaron satisfactorios para este tipo de reacción, ya que se alcanzó una conversión del 86% tras 70 minutos y 70°C.

Individualmente se han aplicado en reacciones de oxidación, favoreciendo su actividad en la reacción DSO, y combinados con HPW, la acidez que se generó la incrementó.

Este catalizador también presenta varios estados de oxidación (V^{5+} y V^{4+}), y el aumento de la acidez favorece las reacciones redox, mejorando la actividad. Además, su superficie es porosa, y las reacciones se producían en la superficie catalítica, favoreciendo la adsorción de las especies reactivas.

Finalmente, la menor actividad se obtuvo con el catalizador de ZrO_2 a 70°C fue del 76%, debido quizás a su menor acidez en comparación con el Al_2O_3.

En general, la conversión catalítica disminuyó cuando la temperatura de reacción era de 80°C, posiblemente debido a que el acetonitrilo utilizado como disolvente está cerca de su punto de ebullición y puede evaporarse.

A 80°C el H_2O_2 era inestable, descomponiéndose en agua y oxígeno molecular, disminuyendo la concentración de especies peroxometálicas activas en la superficie del catalizador desfavoreciendo la oxidación del 4,6-DMDBT.

Referencias

Babich, I.V. y Moulijn, J.A., (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel Process. Technol.* 82, 607-631.

Bakar, W. A.W.A.; Ali, R.; Kadir, A.A.A.; Mokhtar, W.N.A.W., (2012). Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Process. Technol.* 101, 78–84.

Ismagilov, Z.; Yashnik, S.; Kerzhentsev, M.; Parmon, V.; Bourane, A.; Al-Shahrani, F.M.; Hajji, A.A.; Koseoglu, O.R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *Catal. Rev. Sci. Eng*, 53, 199–255.

González-García, O.; Cedeño-Caero, L., (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catal. Today*, 148, 42–48.

Rezvani, M.A., Shaterian, M., Akbarzadeh, F., Khandan, S., (2018). Deep oxidative desulfurization of gasoline induced by PMoCu@MgCu2O4- PVA composite as a high-performance heterogeneous nanocatalyst. *Chem. Eng. J.* 333, 537–544.

Torres-García, E., Galano, A., Rodríguez-Gattorno, G., (2011). Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WOx-ZrO_2: Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses. *Journal of Catalysis*, 282, 201-208.

Wachs, I., Chen, Y., Jehng, J., Briand, L. y Tanaka, T., (2003). Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catalysis Today*, 78, 13-24.

Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante Negro 5, con el sistema titania industrial-alcóxido

May Lozano Marcos[1*], Mena Calderón Laura [1], López Medina Ricardo [2], Rojas García Elizabeth[3]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Departamento de Energí a, Area de Procesos de la Industria Quí mica, Universidad Autonoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200, Mexico.
[3]Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidraulica, Area de Ingeniería Quí mica, Universidad Autonoma Metropolitana Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de Mexico, C.P.09340, Mexico.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6570-8163

Recibido:
13/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Fotocatalisis, degradacion, TiO_2 industrial

Keywords:
Photocatalysis, degradation, industrial TiO_2

RESUMEN

En este estudio se prepararon catalizadores con titania con relaciones molares de TiO_2 industrial/alcóxido = 1, 5, 20, 100 y fueron calcinados a 450°C. Los catalizadores fueron estudiados con la difracción de rayos X, espectroscopia Raman y UV de sólidos. Se probaron las propiedades fotocatalíticas en la degradación del colorante Reactivo Negro 5, usando UV y luz visible. Se puede ver, que con luz UV se obtiene mejor actividad conforme se aumenta la cantidad de alcóxido, pero con luz visible disminuyó la actividad de degradación con el aumento del alcóxido.

ABSTRACT

In this study, titania catalysts were prepared with molar ratios of industrial TiO_2/alkoxide = 1, 5, 20, 100 and calcined at 450°C. The catalysts were studied with X-ray diffraction, Raman and UV spectroscopy of solids. The photocatalytic properties on the degradation of Reactive Black 5 dye were tested using UV and visible light. It can be seen that with UV light better activity is obtained as the amount of alkoxide increases, but with visible light the degradation activity decreased with the increase in alkoxide.

Introducción

Actualmente, las aguas residuales industriales textiles afectan el desarrollo natural de los ecosistemas debido al cambio en su olor, color y la toxicidad. Para evitar la contaminación se han desarrollado técnicas de oxidación llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) que son métodos capaces de generar cambios en la estructura química de los contaminantes (Rojas *et al.,* 2009). Una tecnología para eliminar contaminantes tóxicos en aguas contaminadas es la fotocatálisis heterogénea (Giraldo *et al.,* 2006). La fotocatálisis heterogénea puede utilizar el dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador. El TiO_2 es activado con luz ultravioleta (UV) que forma radicales hidroxilos ($OH\cdot$). Los radicales $OH\cdot$ oxidan los contaminantes y la remoción del contaminante sucede cuando el catalizador es irradiado con UV (Papamija y Sarria, 2010). Estudios de fotocatálisis han demostrado que el dopaje de TiO_2 produce sólidos con propiedades diferentes, lo que conlleva al mejoramiento de la actividad degradativa de colorantes en comparación con el TiO_2 sin dopar (Reyes *et al.,* 2015).

Recientemente, se comprobó en un estudio que la fotocatálisis con TiO_2 y la luz UV pueden decolorar el agua teñida con Reactivo Negro 5 (Reactive Black 5 (RB5)) (Copete *et al.,* 2018). En particular se demostró que se elimina RB5 en un 99.6% después de 14 h de tratamiento (0.25 g L^{-1} de TiO_2, 50 mg L^{-1} de RB5 y pH 7). Además, después de 10 h de reacción, se logró un porcentaje de decoloración del 94.6% (0.25 g L^{-1} de TiO_2, 50 mg L^{-1} de RB5 y pH 3). Se encontró que la degradación fotocatalítica de RB5 es más rápida en bajas concentración de colorante inicial, y se concluyó que la carga del catalizador no es un factor determinante del proceso de decoloración.

La conclusión que obtuvieron fue que el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 es una alternativa viable para la eliminación de colorantes azoicos; ya que permite alcanzar altos porcentajes de decoloración de RB5, sin formación de productos tóxicos (Copete *et al.,* 2018). Otros estudios de degradación del colorante RB5 mediante oxidación fotocatalítica en un reactor de UV anular, utilizando TiO_2 para descomponer el color con concentraciones hasta 400 ppm, indican que la cinética de la reacción está dominada por la carga de TiO_2, la concentración inicial de colorante y la concentración de oxígeno disuelto (Tang and Chen, 2004). En estudios anteriores, en trabajos realizados en la UAM-Azcapotzalco se han encontrado resultados muy alentadores en la modificación de las propiedades del TiO_2 mediante el dopado con especies Ti-O superficiales (Ramírez, 2017).

El butóxido de titanio se agregó como formador de las especies Ti-O superficiales y los resultados de degradación del colorante Naranja 7 mejoraron en un 40% en un tiempo de reacción de 2 horas, utilizando una lámpara de luz UV de 254 nm.

En este trabajo se estudia la degradación del colorante negro reactivo 5 (RB5). El objetivo es implementar una técnica de deposición (mediante impregnación) de un recubrimiento de especies Ti-O (las especies del óxido de titanio formadas durante la hidrólisis y calcinación del material) superficialmente de un TiO_2 industrial y así evaluar su eficacia de remoción.

En esta investigación, se busca mejorar o abatir las limitantes del fotocatalizador industrial, con la formación de especies Ti-O superficiales más activas que las especies originales del fotocatalizador. Se espera entonces que la inserción de nuevos sitios Ti-O más activos afecten el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 y por ende a la generación de la cantidad de número de especies más reactivas. Lo anterior, podrá permitir obtener mejor eficiencia en la degradación del colorante.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Se elaboraron cuatro catalizadores con relación molar TiO_2/alcóxido =1, TiO_2/alcóxido =5, TiO_2/alcóxido =20 y TiO_2/alcóxido =100 (donde el TiO_2= titania industrial y alcóxido = isopropóxido de titanio). Se utilizó la relación agua/alcóxido=10. La síntesis de los catalizadores se realizó agregando los reactivos en el siguiente orden: butanol, dióxido de titanio industrial, alcóxido de titanio (isopropóxido de titanio marca Aldrich) y agua. Las cantidades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición y nomenclatura de los catalizadores.

Relación molar	H_2O (mL)	Butanol (mL)
TiO_2/alcóxido = 1	18	10
TiO_2/alcóxido = 5	3.6	10
TiO_2/alcóxido = 20	0.9	10
TiO_2/alcóxido = 100	0.1	10

En un matraz de 3 bocas con capacidad de 500 ml fue agregada la cantidad de isopropóxido, posteriormente butanol y el dióxido de titanio industrial. La mezcla fue sometida a agitación constante durante media hora. Después se añadió el agua destilada de acuerdo con el método de sol-gel y la mezcla fue agitada durante 2 horas.

Posteriormente, las mezclas se colocaron en vasos de precipitados e introducidas a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 110°C. Las muestras fueron transferidas en crisoles e ingresadas a la mufla y calcinadas durante 3 horas a una temperatura de 450°C. Para la caracterización de rayos X se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 0-80 (2θ). El estudio de Raman se efectuó en un equipo Nicolet Almega XR dispersive espectrómetro con excitación en 514 nm (longitud de onda 0-4500 cm^{-1}). Las propiedades ópticas del material se determinaron usando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 1 de doble haz) con función en el modo de reflectancia difusa.

Degradación de colorante Reactivo Black 5

La reacción de degradación del colorante Black 5 (Negro 5 o RB5), 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 (254 nm y 5 W) o visible (lámpara LED 50 W). El estudio de la reacción se siguió con un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, midiendo la absorbancia del colorante a 600 nm. Para validar la cuantificación de degradación del colorante se usaron métodos de calibración del espectrofotómetro, que relacionan las concentraciones de referencia del colorante y las respuestas del espectrofotómetro. Los resultados de cuantificación de los colorantes fueron modelos lineales simples. Estas validaciones, consideran como parámetros de validación de sus modelos de calibración el coeficiente de determinación (R^2) y su precisión en condiciones de reproducibilidad, obteniéndose resultados muy confiables.

Resultados y discusión

Espectroscopía Raman

En la figura 1 se presenta la espectroscopía Raman de TiO_2 industrial comparándolo con los obtenidos en esta investigación con los alcóxidos 1, 5, 2, y 100 donde se observan picos característicos de la titania. Estos materiales de TiO_2 presenta varias bandas a 146 cm^{-1}, 397 cm^{-1}, 516 cm^{-1} y 637 cm^{-1}, se observan esos cuatro picos característicos del TiO_2, que corresponden a la fase anatasa (May-Lozano et al., 2020). Además, se descartan picos correspondientes a la formación de una fase distinta como la brookita o rutilo (May-Lozano et al., 2020). En la misma figura podemos observar que los picos característicos de la fase anatasa van aumentando conforme aumenta el grado de impregnación del contenido de alcóxido, lo que nos indica que el alcóxido incorporado modifica la cristalinidad de los materiales.

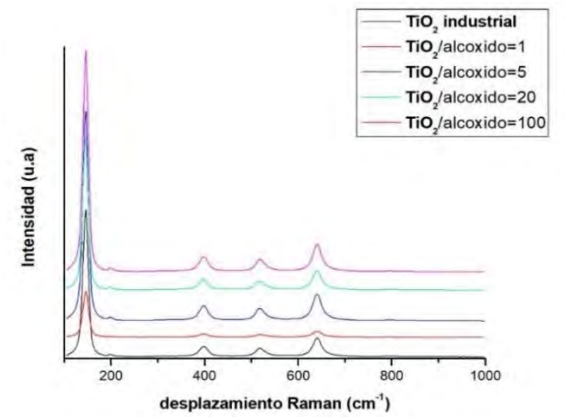


Figura 1. Raman de TiO_2 industrial y de los distintos catalizadores.

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 2, se muestra los resultados del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. Se observa que son titanias y se muestra los picos principales correspondientes a 2θ: 25.6, 38.1, 48.2, 54.2, 63.1, 69.1 (May-Lozano et al., 2020). Los picos anteriores corresponden a la fase anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. No se observan picos correspondientes a otro tipo de fases (Figura 1). En estudios anteriores, se determinó que la titania industrial y la titania resultante de método sol-gel, forma la fase anatasa a esa temperatura de calcinación.

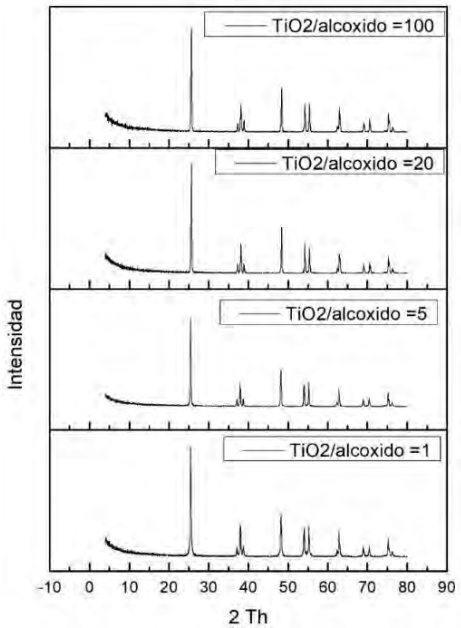


Figura 2. Difractogramas de DRX correspondientes a las muestras de TiO_2 calcinadas a 450°C.

Estudios UV-Sólidos

En las figuras siguientes (Figuras 3 y 4) se graficaron usando la función de Kubelka-Munk ([F (R∞)]$^{1/2}$contra hV), para determinar la energía de la banda prohibida (Eg) de los materiales y los resultados se muestran en la tabla 2.

La figura 3, muestra el valor de la banda prohibida de la titania industrial. La figura 4, presenta las gráficas de todos los catalizadores. Los resultados pertenecen al valor correspondiente a la titania en la fase anatasa y los resultados de banda prohibida no muestran variaciones entre ellos.

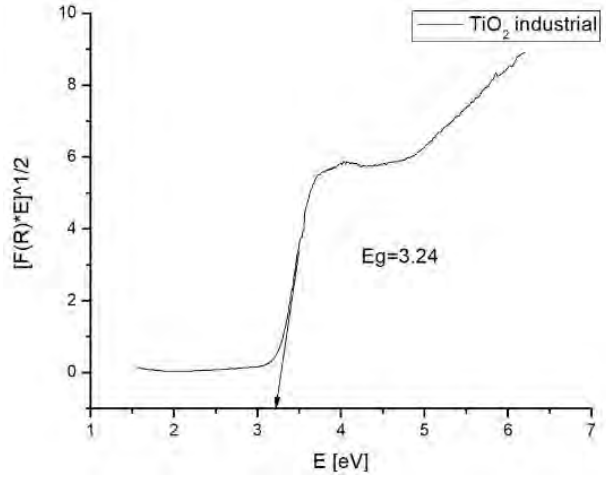


Figura 3. Determinación de la energía de banda prohibida para TiO_2 industrial.

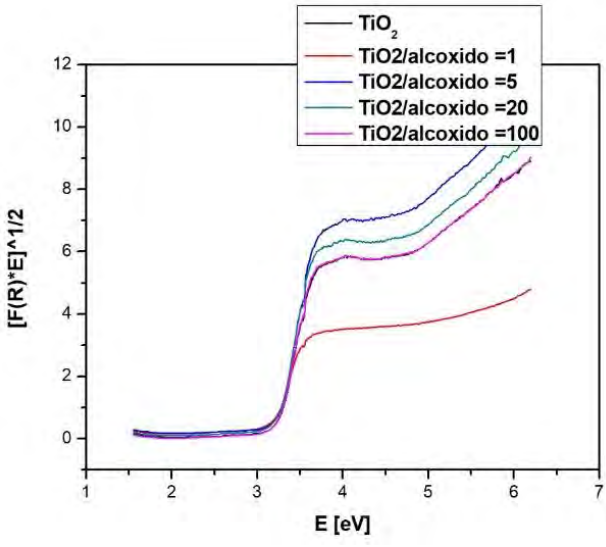


Figura 4. Estudio de la energía de banda prohibida de TiO_2 industrial y de los distintos catalizadores.

Tabla 2. Valor de la energía de bandas prohibidas.

Muestra	banda prohibida (Eg)
TiO_2 industrial	3.24
TiO_2/alcóxido=1	3.20
TiO_2/alcóxido=5	3.24
TiO_2/alcóxido=20	3.24
TiO_2/alcóxido=100	3.24

Claramente, en las gráficas se observa que no hay mucha diferencia entre los resultados de banda prohibida, sin embargo, con alto contenido de alcóxido disminuye la absorción en la zona de luz ultravioleta.

Actividad fotocatalítica bajo luz UV

A continuación, se presentan las reacciones fotocatalíticas (Figura 5) de concentración (ppm) contra tiempo. Se muestra la actividad de los distintos catalizadores preparados bajo irradiación de luz UV, utilizando el colorante NR5. Se observa que el que menor actividad tiene es el catalizador con titania pura industrial, además se puede señalar que se obtiene mejor actividad conforme se aumenta la cantidad de alcóxido. Por lo que, se puedo determinar que las propiedades fotocatalíticas de la titania industrial se pueden modificar drásticamente con la adición un alcóxido de titanio durante la síntesis.

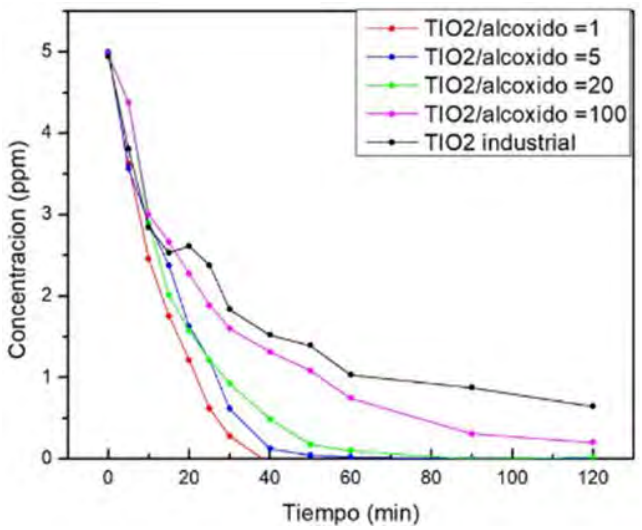


Figura 5. Comparación de la degradación del TiO_2 industrial puro y las titanias con alcóxido con luz UV.

Actividad fotocatalítica bajo luz visible

Enseguida se muestran las gráficas resultantes de la concentración (ppm) contra tiempo de los materiales preparados (Figura 6).

Se visualizan las actividades fotocatalíticas de los distintos catalizadores para la degradación acuosa de 5 ppm de NR5 con irradiación de luz visible. También se presenta la degradación del dióxido de titanio industrial puro.

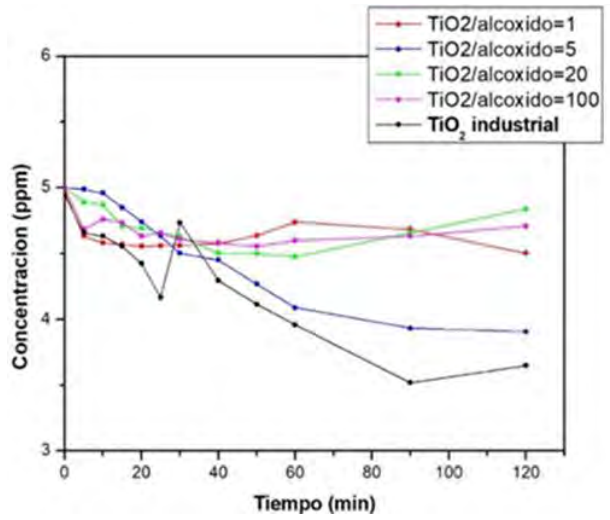


Figura 6. Comparación de la degradación del TiO_2 industrial puro y las titanias con alcóxido con luz visible.

La degradación usando la luz visible no muestra un patrón definido en relación con la síntesis, además el óxido de titanio industrial mostró mejor actividad de todos los materiales.

El fenómeno anterior se puede explicar al observar que el TiO_2 industrial presenta una gran afinidad en la adsorción del colorante en la superficie de este material. Pues al final de la degradación se observa un gran colorido del catalizador en polvo resultante.

Conclusiones

Se prepararon materiales formados con un sistema a base de titania industrial al que se le agregó el alcóxido de isopropóxido de titanio en su superficie.

Por medio de la caracterización usando la espectroscopía Raman y DRX se determinó la presencia de la fase anatasa en los catalizadores y en el TiO_2 industrial.

Los espectros obtenidos por espectroscopia UV-vis sólidos resultaron muy similares, sin embargo, con la adición de mayor cantidad de alcóxido en el catalizador TiO_2/alcóxido =1 se obtuvo una disminución de la absorción de la luz en la zona ultravioleta.

Definitivamente, en este caso la actividad no se puede atribuir directamente a la banda prohibida, pues dentro de estos sistemas hay muchas variables que pueden afectar la cuantificación de capacidad de degradar los colorantes. Por ejemplo, la capacidad de adsorción del colorante de la titania industrial. La evaluación fotocatalítica de los materiales demostró buena capacidad para degradar el colorante negro reactivo 5, con exposición de luz UV y visible. La actividad fotocatalítica presenta degradación de hasta un 95% con los catalizadores (modificados superficialmente) sometidos a radiación UV y para la radiación con luz visible un porcentaje de 22% de degradación. En el caso, de la degradación usando luz UV, se mejoró drásticamente la actividad fotocatalítica, cuando durante la síntesis se añadió una mayor cantidad de alcóxido. Pero cuando se utilizó luz visible, la actividad disminuyó.

Por lo anterior, se puede decir que los materiales preparados mejoran sus propiedades cuando se usa luz UV, pero en el caso de los materiales con luz visible es necesario un dopado o modificación de la síntesis para hacerlos activos bajo este tipo de luz.

Como conclusión final, la capacidad de degradación de la titania formada usando el alcóxido de titanio mejora las propiedades fotocatalíticas en la región ultravioleta, ya que se observa un claro dominio en las propiedades de degradación en concentraciones molares pequeñas en las síntesis: 1mol de alcóxido mezclado con 20 de la titania industrial (TiO_2/alcóxido=20).

Agradecimientos

Gracias por el uso del equipo de rayos X divisional de la UAM-Azc.

Referencias

Copete, S., Pérez, S., Castrillón, M., Correa, G., Tafurt, G., Mora, M. (2018). Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO_2/UV. *Revista Colombiana de Química*, 47 (2), 36-44.

Giraldo, L., Ángel, H., Mesa, P., Restrepo, R., Palacio, S. (2006). Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV. *Producción Más Limpia,* 1(1), 54–62.

May-Lozano, M., López-Medina, R., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., Alonzo-García, Al., Morales Mora, M., Gonzalez-Díaz, M., Delgadillo, S. (2020). Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/TiO2

systems. *Chemical Engineering and Processing,* 108175-108186.

Papamija, M., Sarria, V. (2010). Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería, (31),* 47–53.

Ramírez, P. (2017). Reporte final de la estadía para obtener el grado de Técnico superior en Nanotecnología, área Materiales, UAM-Azcapotzalco-Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, México.

Reyes, J., Henao, A., Ardila, A. (2015). Degradación fotocatalítica de los colorantes rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 hidrolizados usando TiO_2 dopado con hierro o nitrógeno. *Revista Politécnica*, 11(20), 9-19.

Rojas, A., Giraldo, L., Ruíz, A. (2009). Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada. *Revista Lasallista de Investigación*, 6(2), 46–53.

Tang, C., Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO2/UV in an annular photoreactor, *Water Research Volume* 38, Pages 2775-2781.

Study of the photocatalytic degradation of the Orange II dye, when titania is doped with Ag and graphene

May Lozano Marcos*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6570-8163

Recibido:
13/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Fotocatalisis, degradacion, mecanismo

Keywords:
Photocatalysis, degradation, mechanism

RESUMEN

En este estudio se prepararon catalizadores como TiO_2, Ag/TiO_2, óxido de grafeno/TiO_2, fueron sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 450°C. Los catalizadores fueron estudiados analizado la difracción de rayos X, espectroscopia Raman y MEB. Se probaron las propiedades fotocatalíticas en la degradación del colorante Naranja II, usando luz visible. Las muestras tienen estructuras cristalinas con la fase anatasa, y son materiales mesoporosos. En el estudio de MEB se identificaron las láminas de óxido de grafeno y la existencia de partículas de plata sobre las partículas del TiO_2. Además, se propusieron los mecanismos que explican los pasos de la activación de los sitios fotocatalíticos de la titania y se aclaró como la plata y el grafeno evitan la recombinación del hueco-electrón.

ABSTRACT

In this study, catalysts such as TiO_2, Ag/TiO_2, graphene oxide/TiO_2 were prepared, synthesized by the sol-gel method and calcined at 450°C. The catalysts were studied by analyzing X-ray diffraction, Raman spectroscopy and SEM. The photocatalytic properties in the degradation of Orange II dye was tested using visible light. The samples have crystalline structures with the anatase phase, and are mesoporous materials. In the SEM study, the graphene oxide sheets and the existence of silver particles on the TiO_2 particles were identified. In addition, the mechanisms that explain the activation steps of the photocatalytic sites of titania were proposed and it was clarified how silver and graphene prevent hole-electron recombination.

Introduction

In this work, titania was studied as a catalyst doped with silver and graphene oxide in photocatalytic reactions. Three important aspects of this type of system have been discussed in the literature: (1) the light emission source, (2) the interaction between the components and (3) the effect of catalyst composition on photocatalytic reactions. Another important aspect is the creation of synergies between its elements that can improve photocatalytic processes. In the literature there are several explanations that clarify the above aspects. In this work some points of view are addressed to clarify our results and some new proposals are also provided.

In this work were used a LED floodlight that emits visible light. The excitation of TiO_2 by photons with light energy is a process that is used in the area of photocatalysis and requires wavelengths of excitation in the ultraviolet region. Therefore, it is essential that the titania be activated with a greater fraction of the solar spectrum (visible light) and then it can be used in more applications (Kumar et al., 2011). Silver and graphene are excellent doping agents to improve photocatalytic properties with visible light, and this objective was achieved in this work. However, the results of the band gaps were almost the same (May-Lozano et al., 2020), suggesting that the photocatalytic properties would not be improved using visible light, but not always lower band gaps give better photocatalytic reactions (May-Lozano et al., 2014). This work aims to explain how silver and graphene improve the activity of TiO_2 in a photocatalytic reaction using visible light.

Methodology

Three catalysts were tested; TiO_2 (TiO_2), Ag/TiO_2 (TiO_2-Ag) and graphene oxide/TiO_2 (TiO_2-graphene) (See nomenclature, table 1) (May-Lozano et al., 2020). The TiO_2 was synthesized by the sol-gel method and it was doped by the impregnation method (Ag and graphene oxide). In this work, molar ratios of H_2O/alkoxide = 4 and alcohol/alkoxide = 10 were used. TiO_2 synthesis was performed in a three-necked flask, butanol (Aldrich) was mixed with titanium isopropoxide (Aldrich) to room temperature, and then water was added drop by drop into the solution. The solution was kept under stirring for 2 hours.

Then, the samples were dried at 100°C in oven for 2 days and finally calcined in a muffle at 450°C for 3h. Synthesis of TiO_2-Ag (1% Ag), and TiO_2-graphene (1% graphene oxide) were performed by the impregnation method.

For the preparation of TiO_2-Ag or TiO_2-graphene, in the impregnation, silver nitrate or oxide of graphene (Aldrich, 763713 sheets) in water (mL of water/g of TiO_2= 1) was added and sonified for 30 minutes (40 KHz and 50 Watts). Next, the TiO_2 was added and the sonification was continued for 10 minutes. Finally, it was placed in agitation for 1 hour and calcined for 24 hours at 220°C.

Table 1. Nomenclature and content.

Photocatalysts	% TiO_2	% Ag	% Graphene
TiO_2	100	0	0
TiO_2-Ag	99	1	0
TiO_2-graphene	99	0	1

The crystalline phases and structural properties were studied by x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The X-ray diffraction was studied by powder XRD using a Philips X'Pert diffractometer. The Raman measurements of the samples were realized using Nicolet Almega XR dispersive spectrometer with excitation 514 nm. The morphology and particle size of the solids were studied using a scanning electron microscopy (SEM) (ZEISS, SUPRA 55VP). A stirred batch reactor of 25 mL was used in photocatalytic reactions with an initial concentration of 5 mg/L of Orange II dye and 0.03 g of photocatalyst. The decolourization was monitored using UV-Vis spectra at 483 nm for Orange II. Then, the reactor was irradiated by a visible light using a LED floodlight (IP65, 4500 Lm) of 50 W. In the photocatalytic reaction a lamp was placed at the top of a stirred batch reactor at room temperature. The dye was filtered through a 0.45 µm acrodisc syringe filter to remove particles. The filtrate was immediately transferred to a UV-vis cuvette. Reaction monitoring was performed by a Varian Cary 1 UV-vis spectrophotometer, which determined the amount of degraded dye and the study was carried out for 2 hours. The pH was monitored as a function of time and remained close to 7. Likewise, tests were conducted without catalyst and the dye was not degraded.

Results and discussion

X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Raman spectroscopy

In previous studies (May-Lozano et al., 2020), it was determined that the crystalline phase of titania is anatase (in X-ray studies and Raman spectroscopy).

In Raman it was possible to observe the presence of graphene in the graphene catalysts. In X-ray and Raman studies, the presence of silver was not detected. On the other hand, materials with high crystallinity were observed. In addition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out and the results showed that an interaction is formed between titania and graphene, through the formation of bonds (Ti-O-C) (May-Lozano et al., 2020). Furthermore, in our previous XPS study the formation of Ag+ in TiO_2-Ag was found (May-Lozano et al., 2020).

Figures 1, 2 and 3 show SEM micrographs of the samples. It is found that, the particles of TiO_2 have a spherical geometry and it is observed that small spherical particles are joined into larger agglomerates (Fig. 1) (May-Lozano et al., 2020., Sing et al., 1985). Figure 2 shows the photocatalyst (TiO_2) impregnated with silver (TiO_2-Ag), in which, there are small particles that are probably silver (May-Lozano et al., 2020., Sing et al., 1985). The SEM microscopy of the titania impregnated with graphene oxide (TiO_2-graphene) is shown in Fig. 3 and several of the sheets are strongly embedded on the titania spheres.

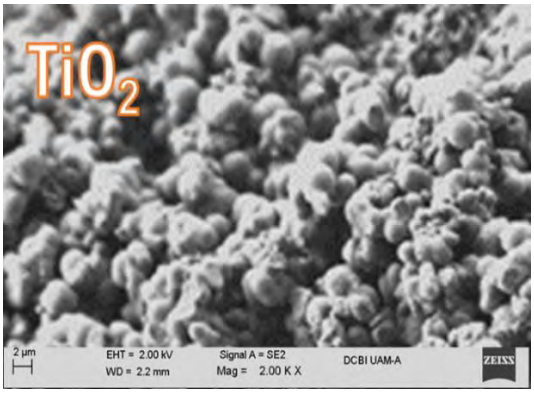


Figure 1. The SEM microscopy of TiO_2.

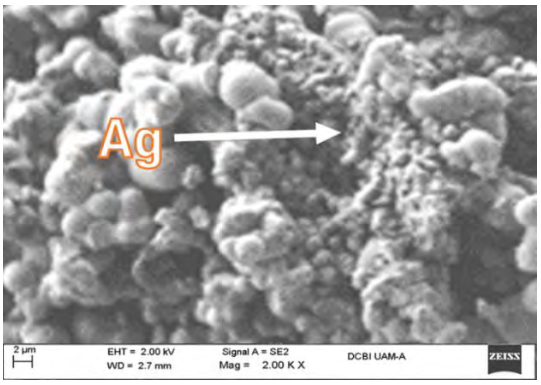


Figure 2. The SEM microscopy of TiO_2–Ag.

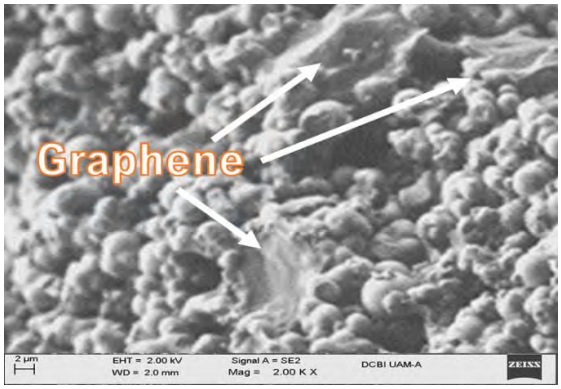


Figure 3. The SEM microscopy of TiO_2–graphene.

The studies of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirm the presence of silver and it is perceived that the carbon content increases in the materials impregnated with graphene oxide (Table 2).

Table 2. Atomic % EDX of photocatalysts.

	TiO_2	TiO_2-Ag	TiO_2-graphene
Element		Atomic %	
C K	4.68	4.5	7.67
O K	64.83	71.1	68.23
Ti K	30.49	23.46	24.09
Ag L	0	0.93	0

The results obtained with the degradation of the dye using visible light with the different catalysts are shown in figure 4. Efficient degradations were obtained by the photocatalytic systems. Materials with good photocatalytic properties are obtained, which are activated by visible light.

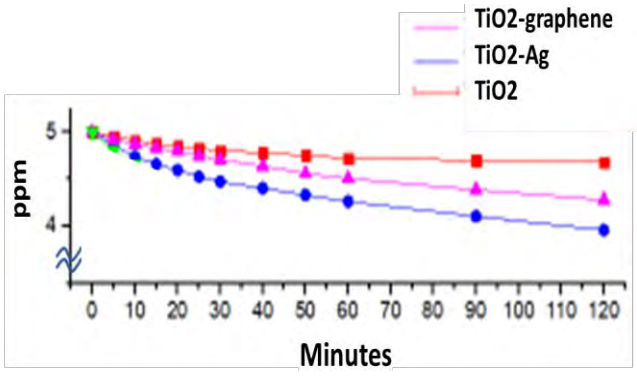


Figure 4. Degradation of the Orange II dye, using visible light.

The processes of photocatalysis with doped catalysts have an important synergistic effect on the degradation rate of the dye studied. The Orange II degradations are faster in the visible light with TiO_2-Ag and TiO_2-graphene catalysts.

In this study, a proposal will be presented to explain why a better photocatalytic activity is possible using silver and graphene as dopants. In fact, the main objective of this work is to explain specifically the effect of these dopants.

Interactions and the role of catalyst components in photocatalytic reactions

In this work and in previous studies, the silver and graphene interaction with titania can be observed mainly in the SEM and XPS results (May-Lozano et al., 2020). SEM micrographs show graphene sheets embedded on the surface of the titania (see Fig. 3). In the case of XPS, the results showed that an interaction between titania and graphene is formed, through the formation of bonds (Ti-O-C) (May-Lozano et al., 2014). To explain how graphene combined with Ag nanoparticles and TiO_2 inhibit the recombination of charges and improve the separation of electrons from holes, we have proposed the following mechanisms.

(a) Simplified mechanism of photocatalytic reactions of TiO_2

It has been reported that surface defects, oxygen vacancies, line defects, impurities and crystallographic shear planes control the electronic and photocatalytic properties of TiO_2 (Feila et al., 2012). Among these defects, oxygen vacancies often dominate the electronic and chemical properties, and these vacancies can be formed by ion sputtering, electron beam bombardment, thermal annealing in controlled gas, and low energy ultraviolet photon illumination (Feila et al., 2012). Therefore, oxygen vacancies are considered responsible for many photocatalytic reactions. In a previously published study (Feila et al., 2012), the absorption of a water molecule on an oxygen vacancy in the titania was schematized and the dissociation of a water molecule on the surface with the formation of hydroxyl groups was represented (Feila et al., 2012). In that study, it was argued that water molecules on the surface of titania produce hydroxyl groups (•OH) that enhance photocatalytic activity. Also, we in a previous work reported the presence of oxygen vacancies in a pure titania, synthesized under the same conditions as the titania (May-Lozano et al., 2016). Various schemes are used in this paper to explain the role of each component in degradation.

Figure 5 shows some simple diagrams to explain photocatalytic degradation, following the sequence below. In figure 5A, an oxygen vacancy on the surface of the titania (an active site) and a water molecule are illustrated. In figure 5B, the water molecule already adsorbed on the oxygen vacancy is shown, at this unstable point there is an interaction of the electrons of the water with the vacancy of the titania, this diagram is very similar to that proposed in other studies (Feila et al., 2012). In figure 5C, it is observed that a hydrogen atom of the water molecule interacts with a nearby oxygen, where the (Ti)-OH interaction is reinforced (water dissociation). The water dissociation occurs only in the presence of surface oxygen vacancies, a process that is likely driven by a charge transfer from the 3d Ti orbitals of Ti^{3+} to the molecular π-orbitals of OH (Schneider et al., 2014). The dissociative water adsorption is usually described as the interaction of the OH group with a surficial Ti atom acting as a strong electron acceptor, while the H atom will form a bond with a bridging oxygen atom acting as electron donor (Schneider et al., 2014). The following diagram (Fig. 5D) illustrates the point where the photocatalytic process occurs, when the active site is illuminated with light. The light energy absorbed by the active site induces the titania electron to move at a higher energy and causes the bond destabilization of the hydroxyl group ((Ti)-OH). The absorption of light weakens the bond of the hydroxyl (OH) group with Ti, and the •OH ion is diffused in the aqueous medium. The diagram in figure 5F shows the reactivated active site (oxygen vacancy) and the photogenerated electron. At this point the electrons move and are forced to move from their surface to the bulk, where they can be delocalized at different places in the Ti (Schneider et al., 2014). Finally, figure 5F shows two hydrogen atoms adsorbed near the oxygen vacancy, with the possibility of reacting with an oxygen molecule to form the H_2O_2 molecule.

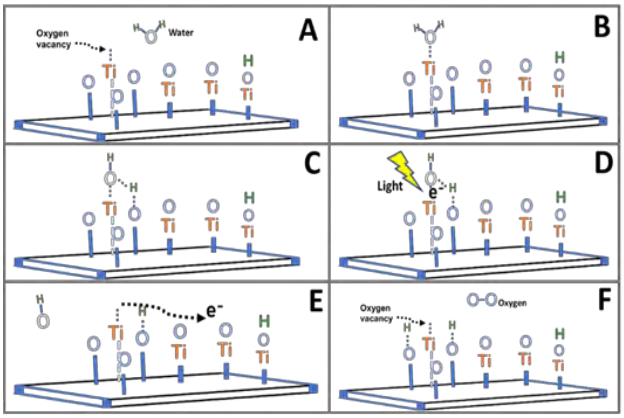


Figure 5. A simplified scheme of the photocatalytic reactions of titania in an oxygen vacancy site.

(b) Effect of titania, Ag and graphene dopants

Figure 6 illustrates in simple form an active titania site on a titania surface. The figure shows the dopants on the titania surface and the photogenerated electrons. In figure 6A, the water molecule already adsorbed at the active site is shown.

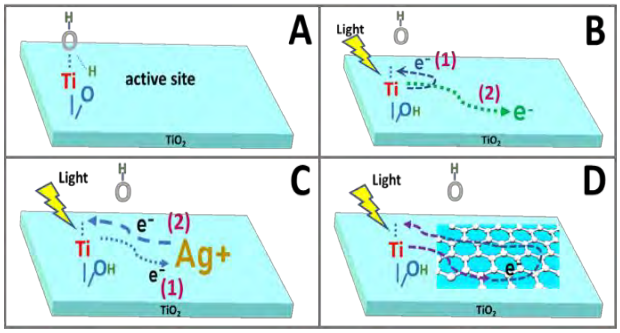


Figure 6. A simplified scheme of the role of each catalyst component in photocatalytic reactions: effect of titania, Ag and graphene doping.

The titania

The second diagram (Figure 6B) shows the effect of light absorption on an undoped titania, two possible processes are illustrated. Processes: 1) rapid recombination of the photogenerated electron with the hole, does not allow desorption of the indoxyl group from the surface. In this case, the photocatalytic reaction is not completed, and 2) in this process, desorption of the hydroxyl group is achieved. The electron absorbs energy in the region of UV light and in this process dominates the slow transfer of electrons.

The silver

The improvement in photodegradation efficiency by adding metals such as silver (Ag) can be attributed to the rapid transfer of photogenerated electrons from the semiconductors to the silver particles, resulting in effective separation of the electrons and the holes (Chao et al., 2002). In a photocatalytic process, figure 6C illustrates two steps 1) the transfer of electrons to Ag+ and 2) the return of the electron to the active site (see Fig. 2). This process allows the movement of the electron from the Ti towards the atom or silver ion, allowing the easy desorption of the hydroxyl group and then the electron can return to the hole (restored site). The above processes can be performed with less energy (visible light) and faster. The doping with silver allows an effective separation of the electrons and the holes, improving the photocatalytic process.

The graphene

Reduced graphene has been used in titania to improve the charge carrier transport and minimize the electron-hole recombination rate. Graphene has characteristics that allow high electrical conductivity and great charge carrier mobility (Kah Hon et al., 2015). In a photocatalytic process, Figure 6D illustrates the transfer of the electron from Ti to graphene sheet and the return of the electron to the active site (see Fig. 3).

In this process the electron moves on the graphene sheet allowing the hydroxyl group to desorb. Subsequently, the electron can return to its site of origin or return to a similar nearby site. Also, this process requires less energy (visible light) and is faster. The graphene sheets act as a trap by retaining the electrons near the active sites of the titania.

Conclusions

Efficient degradations were obtained by photocatalytic systems and the results show that the synthesized samples are mesoporous with anatase phase. It is observed that titania (SEM images) presents particles with a spherical geometry and that these particles are united in larger agglomerates. SEM studies show the presence of the doped substances (Ag and graphene).

Materials with photocatalytic properties are obtained, which are activated by visible light and the activity is enhanced by doping with Ag and graphene. On the other hand, two proposed mechanisms are presented, which reasonably explain how photocatalytic reactions occur on the surface of titania and exemplify how silver and graphene prevent hole-electron recombination. It is clear that this type of study can be improved and more detailed investigations are required. Unfortunately, there are few laboratories that can carry out studies in situ.

Acknowledgments

Hernández Gómez Lizbeth and Viridiana Rojas Ramos Jorge Alberto.

References

Chao, H., Yun, Y., Xingfang, H., Andre, L. (2002). Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films. *Applied Surface Science,* 200, 239-247.

Feila, L., Lu, L., Peng, X., Huichao, H., Lei, Q., Yunhuai, Z. (2012). Effect of Oxygen Vacancies on Photocatalytic

Efficiency of TiO_2. *Bulletin korean chemical society,* Vol. 33, No. 7, 2255-2259.

Kah Hon, L., Lan Ching, S., Detlef, B., Min, J., Shaliza, I., Pichiah, S. (2015). Reduced graphene oxide and Ag wrapped TiO_2 photocatalyst for enhanced visible light photocatalysis. *APL Materials*, 3, 104503, 1-9.

Kumar, S.G. and Lakshmipathi Naik, G.D. (2011). Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The journal of physical chemistry, A* 115, 46, 13211-13241.

May-Lozano, M., Ramos-Reyes, G.M., López-Medina, R., Martínez-Delgadillo, S.A., Flores-Moreno, J., and Hernández-Pérez, I. (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO_2: Orange II Photodegradation. *International Journal of Photochemistry*, Volume 2014, 1-8.

May-Lozano, M., Rojas-García, E., Lopez-Medina, R., Hernandez-Perez, I., Martínez Delgadillo, S.A. (2016). Characterization of B-TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Journal of Advanced Oxidation Technologies, 19*, 326-337.

May-Lozano, M., López-Medina, R., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., Alonzo-García, Al., Morales Mora, M., Gonzalez-Díaz, M., Delgadillo, S. (2020). Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/TiO2 systems. *Chemical Engineering and Processing,* 108175-108186.

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, DW. (2014). Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical. Reviews*, 114, 9919-9986.

Sing, T.S.K.S.W., Everett, D.H., W. Haul, R.A., Moscou L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603–619.

Síntesis sonoquímica de $Ni(OH)_2$-Ag_2O para la fotodecoloración del Rojo-Congo

Garibay-Febles Vicente[1], Melo-Máximo Dulce Viridiana[2], Espinoza-Tapia Julio César[3], Melo-Máximo Lizbeth[4], Hernández-Pérez Isaías[5], González-Reyes Leonardo[5]*

[1]Instituto Mexicano del Petroleo, Eje Central Lazaro Cardenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de Mexico, Mexico.
[2]Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingenierí ay Ciencias, Estado de Mexico, Mexico.
[3]Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico, C.P. 07360, Mexico.
[4]Instituto Tecnologico de Tlalnepantla. Av. Instituto Tecnologico S/N, Tlalnepantla de Baz, , Estado de Mexico, C.P. 54070, Mexico.
[5]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: lgr@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4154-1594

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
29/septiembre/2022

Palabras clave:
Sonoquí mica,
$Ni(OH)_2$-Ag_2O,
Rojo-Congo

Keywords:
Sonochemistry,
$Ni(OH)_2$-Ag_2O,
Congo Red dye

RESUMEN

El presente estudio muestra resultados preliminares de la síntesis sonoquímica del sistema $Ni(OH)_2$-Ag_2O para la fotodecoloración del colorante Rojo-Congo con luz dentro del rango del visible. Análisis morfológico, estructural y de superficie muestran una estructura tipo laminar con tamaños promedio de cristal de 5 nm y una distribución homogénea del Ag_2O en la superficie del $Ni(OH)_2$. La actividad fotocatalítica fue evaluada a una concentración de 50 ppm a temperatura ambiente usando radiación visible. La correlación de los resultados estructurales y de superficie son analizados y reportados.

ABSTRACT

The present study shows preliminary results of the sonochemical synthesis of the $Ni(OH)_2$-Ag_2O system for the photodecolorazation of the Congo-Red dye with light within the visible range. Morphological, structural and surface analyzes show a lamellar type structure with average crystal sizes of 5 nm and a homogeneous distribution of Ag_2O on the $Ni(OH)_2$ surface. $Ni(OH)_2$-Ag_2O were subjected to catalytic activity for dye decolorization of Congo-Red (CR, 50 mg/L) at room temperature using visible radiation. Correlation of structural and surface results are analyzed and reported herein.

Introducción

Una de las clases más importantes de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos son los colorantes y sus derivados, y estos contaminantes son identificados por su alta toxicidad y por la coloración de los efluentes hídricos industriales, lo que representa uno de los problemas ambientales más significativos (Patil et al., 2013; Tedsree et al., 2011; Gong et al., 2007). Los colorantes son compuestos aromáticos con dos grupos viz, esto es, los cromóforos y los auxocromos que son los responsables del color y de la intensidad del color, respectivamente (Fu et al., 2015; Elazab et al., 2014; Zhang et al., 2011). De acuerdo con el índice de color (C.I), más de 10,000 tipos de colorantes sintéticos son identificados. Estos colorantes pueden ser clasificados de acuerdo con el método de aplicación. Esta clasificación comprende tres categorías de colorantes que corresponde a su disolución en medios acuosos que incluye la forma aniónica, catiónica y acida (Cai et al., 2016).

Para disminuir el impacto ambiental y la contaminación, una gran cantidad de métodos se han implementado para el tratamiento de aguas residuales y remoción de colorantes, por lo que estas tecnologías están basadas, principalmente, en métodos fisicoquímicos tales como: adsorción, coagulación y precipitación, filtración mediante membranas, fotocatálisis, procesos de oxidación, oxidación electroquímica, descomposición por microorganismos o componentes enzimáticos (Chen et al., 2016; Zhang et al., 2014; Wang et al., 2013). Específicamente, el Rojo-Congo es un colorante aromático caracterizado por su compleja estructura química debido a la presencia de varios centros reactivos y grupos funcionales. El colorante Rojo-Congo es también conocido por tener una alta solubilidad en soluciones acuosas y, por lo tanto, es ampliamente usado en la industria textil, pinturas, procesos de coloración de papel y en la industria del plástico (Seo et al., 2010; Cai et al., 2004; Behnoudnia et al., 2014). Como resultado de estas actividades industriales, los efluentes hídricos industriales contaminados con colorantes, por ejemplo, Rojo-Congo tienen que eliminar la coloración del agua antes de su descarga al medio ambiente.

Desarrollos recientes en procesos avanzados de oxidación (PAO) ha permitido incrementar el poder oxidativo y la degradación de colorantes contenidos en aguas residuales. Estos procesos generalmente involucran UV/H_2O_2, UV/O_3 o UV/Reactivo Fenton empleados en procesos para la degradación oxidativa de contaminantes, obteniéndose un incremento en la remoción de colorantes en efluentes acuosos (Zhong et al., 2016).

El uso de semiconductores en PAO ha mostrado un incremento en la eficiencia de decoloración y una alta estabilidad química. Cuando las partículas del semiconductor son iluminadas con luz UV, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción debido a la fotoexcitación, dejando una deficiencia electrónica o huecos. Durante el proceso de fotoexcitación se genera el par electrón–hueco el cual puede recombinarse o interactuar con otras moléculas. Ambos procesos, reductivo y oxidativo, puede ocurrir en la superficie de la partícula del semiconductor fotoexcitado (Pan et al., 2012; Zhen et al., 2015).

Sin embargo, el uso de semiconductores en PAO, TiO_2 y ZnO, muestran una brecha entre bandas de ~3.2 eV lo cual requiere una energía en la región del espectro de luz ultravioleta (λ < 387 nm) para su excitación (Chen et al., 2012A). Por lo tanto, es necesario fabricar materiales que puedan ser excitados dentro de la región de luz visible. Algunos óxidos semiconductores compuestos de dos o más óxidos con diferentes niveles energéticos han mostrado una mayor eficiencia fotocatalítica debido a una separación de cargas más eficientes y disminución del tiempo de recombinación. En este sentido $Ni(OH)_2$ es uno de los más importantes hidróxidos metálicos de transición que han sido usados para procesos fotocatalíticos.

Por lo tanto, para incrementar la actividad fotocatalítica mediante luz en el espectro del visible es necesario diseñar materiales que incrementen la selectividad y eficiencia de degradación de colorantes contenidos en aguas residuales. Para este objetivo, el uso de metales depositados en la superficie del fotocatalizador incrementa la fotocatálisis ya que modifica la superficie e incrementa la fotoconductividad; en donde los metales funcionan como donadores de electrones por lo que la recombinación del par electrón-hueco es reducida. La incorporación de plata (Ag) en la superficie del fotocatalizador cumple con el propósito de incrementar la fotoconductividad (Chen et al., 2012B).

En la presente investigación, se reporta la síntesis sonoquímica de $Ni(OH)_2$ y la incorporación de Ag_2O en su superficie. La eficiencia de la actividad fotocatalítica del sistema $Ni(OH)_2$-Ag_2O se evaluó en la fotodegradación del colorante Rojo-Congo. Análisis microestructural y de superficie muestran la eficacia del método de síntesis.

Metodología

Síntesis sonoquímica del sistema $Ni(OH)_2$-Ag_2O

Todos los productos químicos utilizados en este trabajo fueron de calidad analítica y se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional.

Para obtener una relación de $Ni(OH)_2$-90% y Ag_2O-10% en peso del catalizador. Se utilizaron $Ni(C_4H_7O_2)$ (98%) como fuente precursora de níquel y $AgNO_3$ como fuente de plata, respectivamente. Se mezclaron 10 g de precursor de níquel con acetona (50 mL, grado reactivo) y metanol (50 mL), grado reactivo; la mezcla se agitó con un agitador magnético durante 15 min a temperatura ambiente hasta que se formó una suspensión, que luego se sometió a ultrasonido con un procesador ultrasónico (20 kHz) durante 40 min. Después de este tiempo, se agregaron 4 g de $AgNO_3$ en el sistema seguido de sonicación adicional por 30 minutos. Finalmente, el precipitado obtenido se lavó con etanol y agua desionizada varias veces y luego se secó al aire a 60 ^{0}C usando una parrilla con agitación magnética.

Caracterización estructural y superficial

La morfología de la muestra obtenida de síntesis fue investigada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB, FEI-Nova 200 NanoLab, Hillsboro, OR, USA) operado a 10 kV. La información cristalográfica fue desarrollada mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) en un microscopio FEI-Titan, 300 kV con corrector de aberración esférica (Cs = 1.2 nm). El análisis superficial se realizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) usando un equipo Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 equipado con un monocromador Al K_α ($h\nu$ = 1486.6 eV). La energía de resolución fue de 1.2 eV. Todas las energías de enlace fueron referidas a C1s a 285.0 eV.

Fotodecoloración del Rojo-Congo

Se eligió Rojo Congo (RC) como colorante sintético de interés industrial y ecológico para estudiar la capacidad de decoloración de la obtenida de síntesis sonoquímica. La concentración inicial de colorante RC fue de 50 mg/L y 200 mg del catalizador $Ni(OH)_2$-Ag_2O en una mezcla de 200 mL. La mezcla se agitó a temperatura ambiente para lograr una dispersión completa y estable de la solución preparada. La solución fue iluminada con una lampara de 13 W con una λ = 463 nm (E = 2.678 eV). El monitoreo de la decoloración se registró con la disminución de la absorbancia a λ = 498 nm en intervalos de tiempo específicos. El porcentaje de decoloración del colorante RC se calculó utilizando la ecuación. (1):

$$\text{Decoloración (\%)} = [(A_i - A_t)/A_i] \times 100 \qquad (1)$$

En donde A_i: absorbancia inicial del colorante; A_t: absorbancia del colorante en cualquier intervalo de tiempo. a concentración del colorante Rojo Congo inicial fue de 50 ppm en un volumen de 200 mL.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica y química

La morfología de la muestra $Ni(OH)_2$-Ag_2O obtenida de síntesis sonoquímica corresponde a estructuras tipo laminar de orden nanométrico. Esta morfología laminar es característica de $Ni(OH)_2$ que es el compuesto de mayor concentración obtenido durante la síntesis, como se observa en la micrografía de MEB de la figura 1a). El análisis químico elemental confirma que la composición de la muestra de síntesis está constituida por Ni y Ag confirmando la viabilidad de la técnica de sonoquímica para la síntesis de fotocatalizadores.

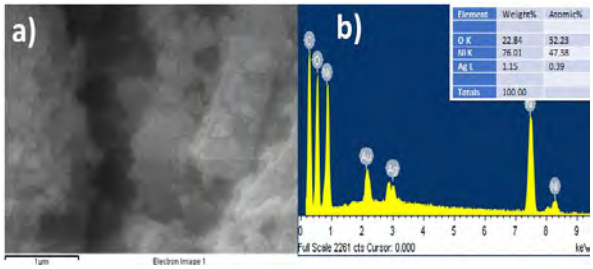


Figura 1. Micrografias de microscopia de barrido en donde se observa la morfología y el análisis químico elemental de la muestra $Ni(OH)_2$-Ag_2O.

En la figura 2 se muestra la distribución química elemental de la muestra $Ni(OH)_2$-Ag_2O, en donde se confirma que el Ag_2O se encuentra dispersa homogéneamente en la superficie del $Ni(OH)_2$.

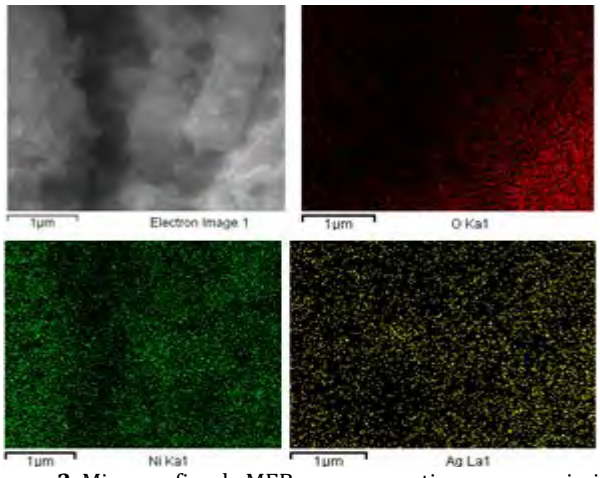


Figura 2. Micrografias de MEB y sus respectivo mapeo quimico elemental sobre la superficie de la muestra $Ni(OH)_2$-Ag_2O.

Caracterización cristalográfica

Imagines de METAR son mostradas en la figura 3, en donde se ilustra que la muestra obtenida corresponde a un material policristalino y de orden nanométrico.

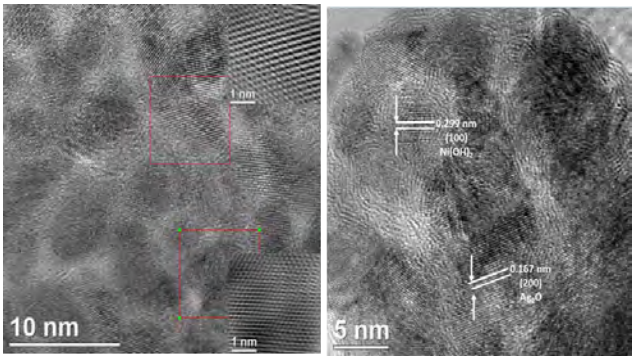


Figura 3. Micrografias de METAR. Se muestra la orientacion cristalografica preferencial del $Ni(OH)_2$ es en el plano (100) y de Ag_2O en el plano (220).

Las nanopartículas de $Ni(OH)_2$ muestran una orientación cristalográfica en el plano (100) con una distancia interplanar de 0.299 nm y con un tamaño de cristal promedio de 5 nm.

Asimismo, se confirma la existencia de Ag_2O en la superficie de $Ni(OH)_2$ con una orientación cristalográfica preferencial en el plano (200) y con una distancia interplanar de 0.167 nm y tamaño promedio de 3 nm, lo que coincide con la fase cubica de Ag_2O.

La distribución de los nanocristales de Ag_2O en la superficie de $Ni(OH)_2$ es homogénea y no se observan agregados o segregación como segunda fase, lo que asegura una máxima exposición de todos los cristales de Ag_2O a la solución con Rojo Congo y, en consecuencia, tener una alta eficiencia en la generación del par electrón-hueco e incremento de la actividad y eficiencia fotocatalítica.

Caracterización electrónica de superficie

La superficie de la muestra fue analizada mediante un análisis XPS. En la figura 4 se muestra las señales características de Ni $2p_{3/2}$ (857.1 eV) y $2p_{1/2}$ (875.2 eV) con dos señales "satélite" a 880.7 eV y 862.3 eV, respectivamente.

Asimismo, se confirma la existencia de Ag_2O con la señal de Ag 3d localizado a 368 eV que es característico de cristales de Ag_2O (Yu et al., 2013).

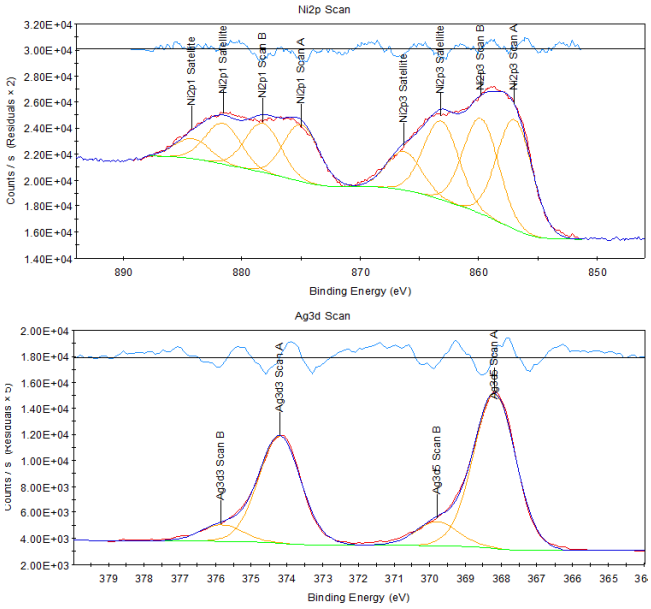


Figura 4. Análisis de superficie mediante XPS. se muestra los picos característicos de Ni $2p_{3/2}$ y de Ag_2O con la señal de Ag 3d.

Fotodecoloración del Rojo-Congo

Se investigó la eficiencia fotocatalítica del sistema $Ni(OH)_2$-Ag_2O usando una solución acuosa de colorante Rojo-Congo con una concentración inicial de 50 ppm en un sistema de reacción por lotes, el cual se monitoreo la intensidad de longitud de onda máxima del Rojo-Congo a 498 nm (λ max) durante 180 min.

La eficiencia de decoloración alcanzo un 95%, figura 5, confirmando que la incorporación de plata (Ag) en la superficie del fotocatalizador cumple con el propósito de incrementar la fotoconductividad y la eficiencia en la foto decoloración de colorantes tipo azo.

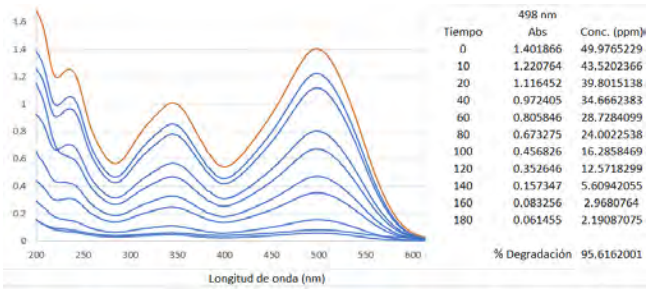


Figura 5. Eficiencia de decoloracion del Rojo-Congo con la muestra $Ni(OH)_2$-Ag_2O.

Conclusiones

Se logro la síntesis por sonoquímica del sistema policristalino de $Ni(OH)_2$-Ag_2O. El análisis morfológico y

cristalográfico muestra una estructura tipo laminar con tamaños de cristal de orden nanométrico, además se logró la dispersión homogénea de Ag_2O en la superficie del $Ni(OH)_2$.

La eficiencia de decoloración alcanzo el 95% con el uso de luz visible y estos resultados sirven como referencia para trabajos futuros dirigidos a establecer metodologías en degradación de colorantes contenidos en aguas residuales con el uso de energías dentro del espectro visible.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido mediante el proyecto CB003-20. "Anisotropía en Nanoestructuras de Dióxido de Titanio (TiO_2) con Impurezas de Óxidos de Metal y su Influencia en las Propiedades Optoelectrónicas". Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Área de Química de Materiales.

Referencias

Behnoudnia F., Dehghani H., (2014). *Dalton Trans*. 43, 3471–3478.

Cai Y., Tan F., Qiao X., Wang W., Chen J., Qiu X., (2016*). RSC Adv.*, 6, 18407–18412.

Cai F. S., Zhang G. Y., Chen J., Gou X. L., Liu H. K., Dou S. X., (2004). *Angew. Chem*., Int. Ed., 43, 4212–4216.

Chen T., Quan W., Yu L., Hong Y., Song C., Fan M., Xiao L., Gu W. Shi W., (2016). J. *Alloys Compd*., 686, 628–634.

Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., Wang Y. X., Zhang Y. G., Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., (2012A). *Colloids Surf.,* A, 395, 125–130.

Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., Zhang Y. G., Wang Y. X., (2012B). J. *Mater. Sci.: Mater. Electron*., 23, 1592– 1598.

Elazab H. A., Moussa S., Gupton B. F., El-Shall M. S., (2014). *J. Nanopart. Res*., 16 (7), 1–11.

Fu Y., Huang T., Zhang L., Zhu J., Wang X., (2015). *Nanoscale* 7, 13723–13733.

Gong P., Li H., He X., Wang K., Hu J., Tan W., Zhang S., Yang X., (2007). *Nanotechnology*, 18, 10741–10746.

Pan L., Li L., Chen Y., (2012). J. *Sol–Gel Sci. Technol.,* 62, 364–369.

Patil D. S., Pawar S. A., Devan R. S., Gang M. G., Ma Y. R., Kim J. H., Patil P. S., (2013). *Electrochim. Acta*, 105, 569–577.

Seo Y. I., Hong K. H., Kim D. G., Kim Y. D., (2010). *Colloids Surf.,* B, 81, 369–373.

Tedsree K., Li T., Jones S., Chan C. W., Yu K. M., Bagot P. A., Marquis E. A., Smith G. D., Tsang S. C., (2011). *Nat. Nanotechnol*., 6, 302–307.

Yu J., Wang S., Cheng B., Lin Z., Huang F., (2013*). Catal. Sci. Technol.,* 3, 1782–1789.

Wang M., Tian D., Tian P., Yuan L., (2013). *Appl. Surf. Sci*., 283, 389–395.

Zhang Y., Yan W., Sun Z., Li X., Gao J., (2014). *RSC Adv*., 4, 38040–38047.

Zhang P., Shao C., Zhang Z., Zhang M., Mu J., Guo Z., Liu Y., (2011). *Nanoscale*, 3, 3357–3363.

Zhen J., Liu D., Wang X., Li J., Wang F., Wang Y., Zhang H., (2015). *Dalton Trans.,* 44, 2425–2430.

Zhong J., Duan B., Yan B., Feng Y., Zhang K., Wang J., Wang C., Shiraishi Y., Yang P., Du Y., (2016). *RSC Adv*., 6, 72722–72727.

SBA-15 funcionalizado como un material sostenible útil en la retención de CO_2

Gutiérrez Borjón Adrián[1], Terrés Rojas Eduardo[2], Gutiérrez Arzaluz Mirella[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Instituto Mexicano del Petroleo, Lab. Microscopía Electronica de Ultra Alta Resolucion, Eje Central Lazaro Cardenas Norte 152 San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de Mexico, C.P. 07730 Mexico.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
SBA-15,
CO_2,
Amina-cobre

Keywords:
SBA-15,
CO_2,
Amine-copper

RESUMEN

Uno de los problemas globales que ha generado más atención de numerosos grupos de investigación en todo el mundo es la generación del CO_2 como un gas de efecto invernadero. La síntesis, modificación y evaluación de materiales capaces de adsorberlo, retenerlo o secuestrarlo, son algunos de los objetivos que se han planteado desde años atrás. Una alternativa para atender esta problemática, es el uso de materiales porosos. El SBA-15 es una sílice mesoporosa ampliamente utilizado por sus características especiales de estructura, arreglo de poros y gran superficie modificable para potenciarlo como adsorbente. En el presente trabajo de investigación, se sintetizó SBA-15, se funcionalizó con una amina y se le ancló cobre por la técnica de ultrasonido. Tanto el SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu se evaluaron en la adsorción de CO_2 con buenos resultados.

ABSTRACT

One of the global problems that have generated the most attention from numerous research groups around the world is the generation of CO_2 as a greenhouse gas. The synthesis, modification, and evaluation of materials capable of adsorbing, retaining, or sequestering are some of the objectives that have been proposed for years. An alternative to solve this problem is the use of porous materials. SBA-15 is a widely used mesoporous silica due to its special structure characteristics, pore arrangement, and large modifiable surface area to enhance as an adsorbent. In the present research work, SBA-15 was synthesized, functionalized with amine and copper anchored by the ultrasound technique. Both SBA-15-NH_2 and SBA-15-NH_2-Cu were tested in CO_2 with good results.

Introducción

La emisión de gases de efecto invernadero (GEI) ha sido un problema a nivel mundial durante las últimas décadas provocando un cambio climático sobre el planeta, como consecuencia de la quema de combustibles debido a las actividades humanas. Aunque existen diversos gases de efecto invernadero, el CO_2 es el gas que tiene un impacto mucho mayor ya que se le atribuye una contribución de más del 70% a las emisiones totales (WRI México, 2021). Por lo anterior, se han propuesto diversos métodos para reducir las emisiones del CO_2, como el cambio de combustible a partir de fuentes renovables, conservación de energía o la captura y secuestro de GEI. Existen diversos materiales sintetizados los cuales son muy útiles por su capacidad de adsorción, sin embargo, algunos se limitan por su tamaño de poro, como es el caso de la zeolita y la familia M41-S. El primer material poroso que fue utilizado como adsorbente fue la zeolita, sin embargo, su aplicación era muy limitada debido a que el tamaño de sus poros es menor a 2 nm (Terrés, 2006), a través de los años se pudieron sintetizar dos familias de materiales mesoporoso. Los primeros sólidos mesoporosos sintetizados fueron la familia M41S, donde las estructuras más importantes son MCM-41 la cual posee un arreglo hexagonal, MCM-48 con un arreglo cúbico y MCM-50 con arreglo laminar, estos materiales se caracterizan por tener un tamaño de poro de 2 – 10 nm (Pérez, 2009). Otra familia muy importante es la SBA, su síntesis representa una gran aportación para la adsorción de gases debido a sus tamaños de poros y ordenamiento con respecto a la M41S una de las estructuras más sobresalientes es la del SBA-15 el cual contiene poros entre 4.6 - 30 nm (Cortés, 2018). La principal característica del SBA-15 es que presenta microporos que interconectan los canales mesoporos teniendo una capacidad de adsorción mucho mayor (Figura 1) estudios reportan que la incorporación de grupos amino en la superficie de estos materiales favorece su afinidad por el CO_2 lo cual aumenta su capacidad de adsorción (Pérez, 2009).

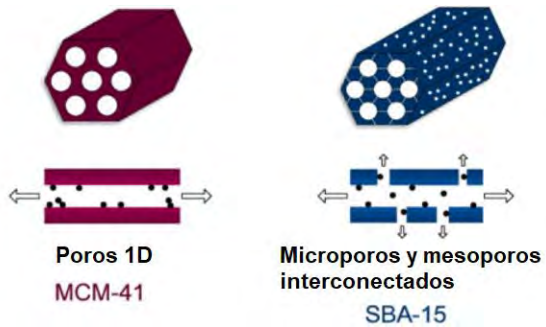


Figura 1. Comparativo entre materiales mesoporosos a base de sílica (yang et al., 2019).

Este trabajo tiene como objetivo principal sintetizar SBA-15 funcionalizado con grupos amino y cobre. Esto es por el método de impregnación y anclaje (injerto) "post-síntesis" para la incorporación de complejos amina-cobre en la superficie del material SBA-15, lo cual permitirá la adsorción del CO_2.

Metodología

Síntesis del Material SBA-15

En un frasco de vidrio con tapa de rosca Kimax se colocaron 4 g de Pluronic F123 (Sigma, 99%), junto con 105 mL de agua desionizada y 10 mL de HCl (Mallincrodt, 37%), la mezcla se mantuvo en agitación lenta durante 6 horas con el fin de obtener una mezcla homogénea, evitando la aparición de espuma, posteriormente se agregaron 9.1 ml de tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Aldrich) gota a gota manteniendo la agitación durante 3 horas. La solución obtenida se dejó agitando por 24 horas a una temperatura de 40 °C, una vez transcurrido este lapso, el frasco se selló y colocó en la estufa a una temperatura de 100 °C durante 24 h(Terrés, 2006). Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración y se lavó con agua desionizada, una vez seco se calcinó a 600 °C durante 8 horas con un flujo de aire de 275 ml/min. El material obtenido se trituró con un mortero de ágata y se etiquetó como SBA-15.

Funcionalización del material mesoporoso SBA-15 con amina

En un dedo de celulosa se colocó 1 g del SBA-15, por otro lado, en un vaso de precipitados se colocaron 40 mL de tolueno (Meyer, 99.5%), posteriormente se adicionaron 6 mL de aminopropiltrietoxisilano (APTES, Aldrich, 98%), para luego colocar la mezcla sobre el dedo de celulosa, estando en contacto directo con el material. El dedo de celulosa se colocó en un vaso de precitados que se colocó en un baño ultrasónico (Branson) durante 3 h a una temperatura de 40 °C, implementando un nuevo proceso de funcionalización. Al término del tratamiento, el sólido se filtró y lavó con etanol, para finalmente secarlo al vacío a una temperatura de 100 °C, etiquetando el material como SBA-15- NH_2.

Funcionalización del SBA-15 con amina y cobre

En un matraz de 2 500 mL se colocaron 400 mg de la muestra SBA-15- NH_2, el cual se puso en contacto con 2 000 mL de una solución con 50 ppm de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) durante 4 h. Al terminar la agitación el sólido se recuperó por decantación y posterior filtración para poder secarlo al vacío. Finalmente, se obtuvo un material de color azul el cual se etiquetó como SBA-15- NH_2-Cu (Cortés, 2018).

Prueba desorción a temperatura programada (TPD)

Pre-tratamiento

Se colocó una masa de 100 mg de la muestra correspondiente en la celda de cuarzo y se sometió a pretratamiento, con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 100°C con flujo de He de 30 cm^3/min, manteniéndose así durante 90 minutos, posteriormente la temperatura disminuyó hasta llegar a 30°C y se mantuvo así durante 10 minutos.

Adsorción

Transcurrido el tiempo de pretratamiento a 30°C, se adsorbió CO_2 durante 10 minutos y posteriormente se hizo pasar nuevamente el He (30 cm^3/min) por 10 min.

Desorción

Finalmente, la muestra se sometió a desorción a temperatura programada (TPD), con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 400°C con flujo de He de 30 cm^3/min y un tiempo de estabilización de 20 min. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente concluyendo el análisis.

Caracterización de los materiales

Los difractogramas de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito, (radiación CuKα) = 1.54 Å, en la región de bajo ángulo (de 2θ = 0.5° a 10°). Las pruebas de termogravimetria fueron realizadas de 5–80 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min y en atmósfera de nitrógeno cromatográfico a 20 mL/min con un equipo Thermo SDT Q600 de TA Instruments. La espectroscopia en el infrarrojo se llevó a cabo en un Equipo FTIR Alpha II Bruker, en modo ATR. La morfología, así como el análisis elemental, fueron obtenidos en un equipo Zeiss SUPRA 55 VP, se utilizó el detector de electrones secundarios y el detector Oxford, respectivamente. Las Isotermas de adsorción desorción de nitrógeno fueron realizadas con el equipo de fisisorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) marca Belsorp-max, Japan

Resultados y discusión

En el difractograma del SBA-15, (Figura 2, negro) se puede observar el pico más intenso el cual aparece en un ángulo 2θ=0.98°, mientras los otros dos aparecen a 2θ=1.68° y 2θ=1.92° los cuales corresponden a los planos de difracción (100), (110) y (200), respectivamente, y que son característicos de la estructura hexagonal del SBA-15 (Chaudhuri et al., 2015). Durante el proceso de funcionalización del material con (APTES, el patrón de difracción presentó una disminución en su intensidad, teniendo como consecuencia una menor definición de los picos que corresponden a los planos de difracción, esto se aprecia en los 3 picos principales los cuales presentan un ligero desplazamiento hacia la derecha (Figura 2, rojo) en comparación con la muestra SBA-15. Dicho lo anterior, los ángulos de los picos característicos se posicionaron en 2θ=0. 98, 1.70 y 1.94. Al funcionalizar la muestra con la amina y el cobre para obtener el SBA-15-NH_2-Cu, prácticamente se recuperó la intensidad original del patrón de difracción de rayos X, arreglo original de la estructura (Figura 2, azul), se puede observar un ligero desplazamiento hacia la izquierda, como efecto de la modificación del material, sin embargo, el pico principal es muy intenso, similar al de la muestra original (SBA-15). Los ángulos de los 3 picos característicos se encuentran en 2θ=0.96°, 1.66° y 1.92° correspondientes a los planos de difracción (100), (110) y (200), respectivamente.

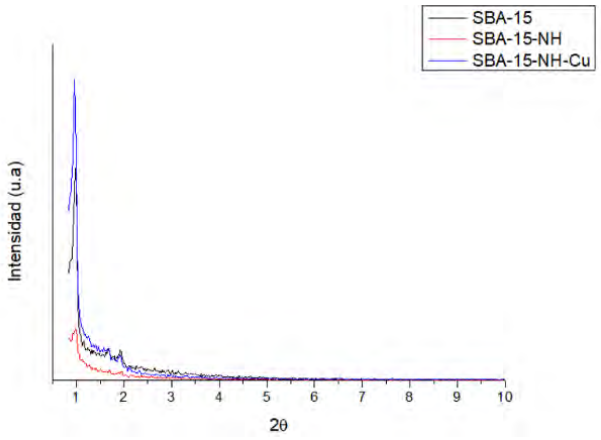


Figura 2. Difractogramas de los materiales SBA-15, SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu.

En el termograma para la muestra SBA-15 sin calcinar (Figura 3, negro), se observó una primera curva indicando la pérdida de humedad a 40 °C aproximadamente, la disminución de peso fue menor a 1%, debido a la poca humedad remanente en la muestra después del secado. La segunda curva, corresponde a la eliminación del surfactante, teniendo con una disminución de peso de 11.07% a una temperatura de 225 °C, temperatura a la cual se espera la descomposición de los compuestos orgánicos, particularmente el P123.(Li et al., 2013). En el termograma obtenido para una muestra SBA-15-NH_2 (Figura 3, rojo), se observó una primera pérdida a 72.88 °C, esta curva nos indica la evaporación del tolueno usado como disolvente en el proceso de la funcionalización con APTES. A una temperatura de

359.24 °C se observó una disminución adicional de peso de 5.94%, está pérdida se puede atribuir al desprendimiento de la amina primaria anclada. Para la muestra SBA-15-NH_2-Cu (Figura 3, azul), se puede observar que la primera curva corresponde a la pérdida de humedad a una temperatura de 52.55 °C por 1.70% de la muestra. Después, se observaron dos pérdidas de peso entre 289.03-415.74 °C con una disminución de alrededor del 10%, lo cual podría atribuirse a la descomposición de los complejos de cobre que se han propuesto en la literatura entre el grupo amino y el ion metálico en el proceso de funcionalización. (Hakiki et al., 2019).

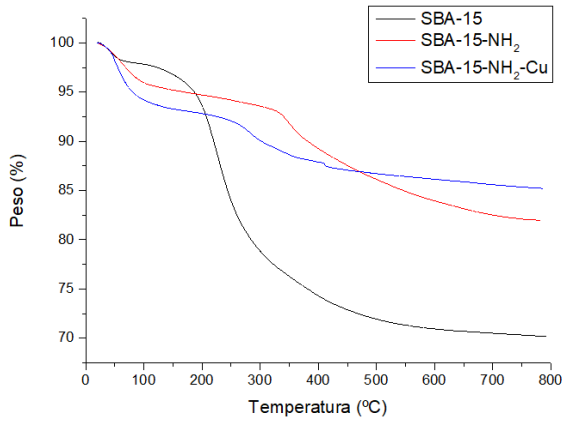


Figura 3. Termogramas de los materiales SBA-15, SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu.

El espectro infrarrojo obtenido de la muestra SBA-15 (Figura 4, negro), muestra las bandas de absorción características de las vibraciones flexión y estiramiento de los enlaces Si-O-Si en 1048.65 cm^{-1}, 444.85 cm^{-1} y 817.09 cm^{-1} (Garg et al., 2015).

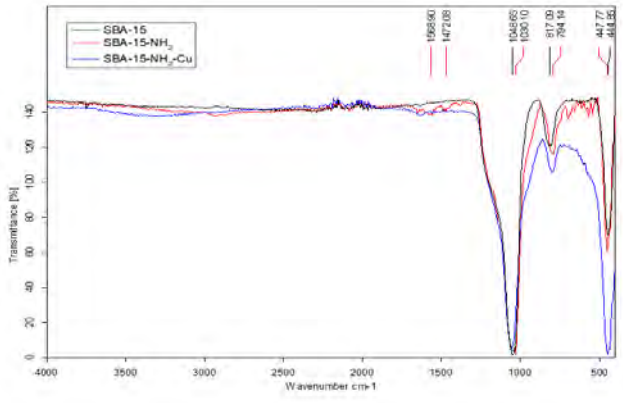


Figura 4. Espectros de infrarrojo de los materiales SBA-15, SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu.

Para la muestra SBA-15-NH_2 (Figura 4, rojo), la cual esta funcionalizada, se muestran nuevamente las bandas de absorción características de las vibraciones Si-O-Si de flexión y estiramiento, en 1048.65 cm^{-1}, 447.77 cm^{-1} y 794.14 cm^{-1}.

Así mismo se muestran 2 bandas pequeñas en 1472.08 cm^{-1} y 1568.90 cm^{-1}, las cuales presentan una flexión N-H característica de la presencia de la amina primaria anclada al soporte de SBA-15 (Danon et al., 2011).

En la muestra SBA-15-NH_2-Cu (Figura 4, azul), como se indicó en los espectros anteriores, se observan las bandas características de las vibraciones flexión y estiramiento Si-O-Si, en 1053.66 cm^{-1}, 451.84 cm^{-1} y 796.69 cm^{-1}. De las cuales se aprecia un ligero desplazamiento, esto se atribuye a la funcionalización del material por la amina y cobre. En cuanto a la banda de la amina, esta se encuentra en 1638.00 cm^{-1}.

Por otra parte, la banda correspondiente a las flexiones Si-O-Cu deberían observarse cercana de los 1100 cm^{-1}(Garg et al., 2015), sin embargo, en nuestro caso la presencia de esta banda no es evidente, por la cantidad de Cu en la muestra.

En la figura 5 (negro), se observa la isoterma de fisisorción de nitrógeno del SBA-15 perteneciente al tipo lV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, el área específica obtenida por la ecuación de BET dio un valor de 1331.70 m^2/g, el volumen de poro de 1.68 cm^3/g y el diámetro de poro promedio de 5.05 nm. El lazo de histéresis que se observó en la isoterma del material corresponde al tipo H2(b) típico de materiales tipo SBA (Thommes et al., 2015). Para la muestra SBA-15-NH_2 la isoterma correspondiente sigue siendo del tipo lV (Figura 5, rojo). Se observó una disminución del área específica, tamaño y diámetro de poro como evidencia de la incorporación del APTES en el material, lo cual demuestra que se logró una buena funcionalización. El lazo de histéresis que se observó en la isoterma del material corresponde al tipo H2(b) típico de materiales de tipo SBA, pero más inclinada que la del material de origen lo cual es indicativo de obstrucción en sus poros.

En la curva de adsorción-desorción para la muestra SBA-15-NH_2-Cu (Figura 5, azul), se observa una reducción del volumen adsorbido comparado con la muestra SBA-15 (Figura 5, negro), sin embargo, al compararla con la muestra SBA-15-NH_2 (Figura 5, rojo) Se puede ver claramente que se recupera parcialmente la capacidad de adsorción y por consiguiente los valores de área específica, tamaño de poro y volumen de poro (Tabla 1).

El lazo de histéresis que se observó en la isoterma del material SBA-15-NH_2-Cu es similar al material original SBA-15 pero más inclinada que la del material de origen lo cual es indicativo de la funcionalización dentro de los poros.

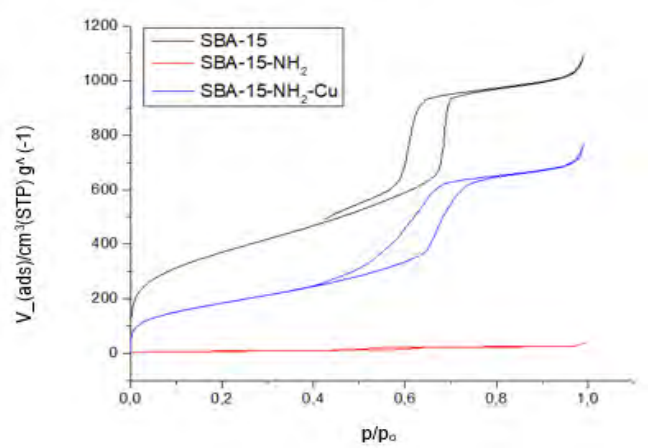


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales SBA-15, SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu.

Tabla 1. Resultados de adsorcion de nitrogeno.

Muestra	Área específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (cm^3/g)
SBA-15	1331.70	1.68	5.05
SBA-15-NH_2	31.11	0.05	7.46
SBA-15-NH_2-Cu	673.01	1.17	7.00

Las figuras 6 a 8, muestran las micrografías obtenidas con el detector de electrones secundarios para los materiales SBA-15, SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu, respectivamente. se han reportado diversas morfologías del material, que consisten en plaquetas, esferas o bastones (Soltani et al., 2020).

La SBA-15 (Figura 6) obtenido en este trabajo presentan morfología de bastones largos y enrollados.

La micrografía para el material SBA-15-NH_2 (Figura 7) sigue presentando una morfología de bastones después de la funcionalización, sin embargo, estos ya no son tan alargados como en la muestra SBA-15, por el efecto del ultrasonido.

Para la muestra SBA-15-NH_2-Cu (Figura 8) observamos que la morfología del material sigue sin cambiar aun cuando a éste se le impregnó cobre.

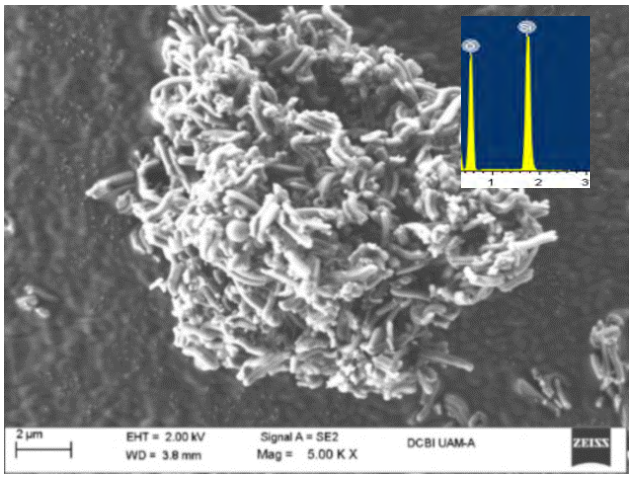


Figura 6. Micrografía y espectro de EDS del SBA-15.

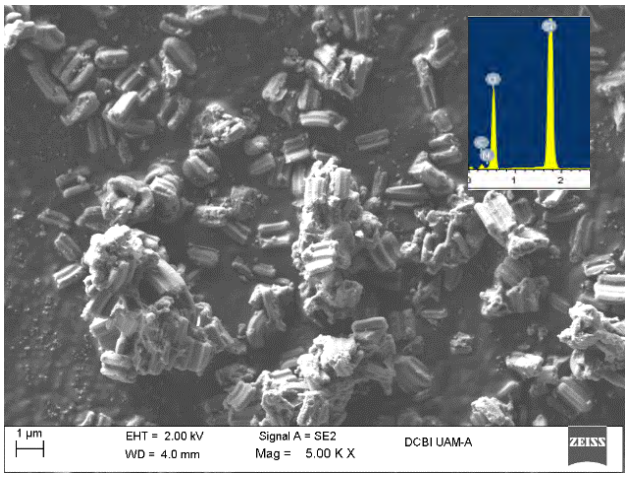


Figura 7. Micrografía y espectro de EDS del SBA-15-NH_2.

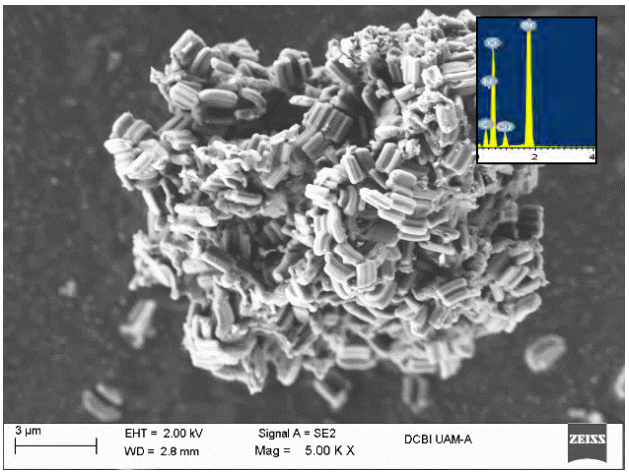


Figura 8. Micrografía y espectro de EDS del SBA-15-NH_2-Cu.

Los resultados del análisis por EDS de la tabla 2, demuestran la presencia de N en las muestras funcionalizados con la amina y el Cu, también se detectó carbono preveniente de la cadena alquílica de la amina.

Tabla 2. Resultados de EDS de las muestras sintetizadas.

Muestra	%wt				
	Si	O	N	Cu	C
SBA-15	64.48	35.52	-	-	-
SBA-15-NH_2	37.58	49.18	3.37	-	9.87
SBA-15-NH_2-Cu	26.12	45.71	2.49	5.84	19.87

Con la prueba de TPD de CO_2 realizada a los materiales SBA-15-NH_2 y SBA-15-NH_2-Cu, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 3. La mayor parte de CO_2 en la muestra funcionalizada sólo con la amina (SBA-15-NH_2) se desorbió a la temperatura más baja registrada (Figura 9), lo que es indicativo de la menor afinidad de este material por el CO_2 en comparación con el material que contiene cobre. Para la muestra SBA-15-NH_2, Munguía y colaboradores (Munguía et al., 2017) obtuvieron un valor de 1.43 mmol de CO_2/g del sólido, por lo que el material obtenido en este trabajo concuerda con el valor de referencia. En el SBA-15-NH_2-Cu en los resultados de TPD se pudo apreciar que el CO_2 se desorbe a tres temperaturas: 92, 255 y 345 °C, lo cual es indicativo de la fortaleza del enlace formado entre el gas de estudio y la superficie del material funcionalizado, pues el valor más alto de desorción se aprecia a los 255 °C, esto se debe a que el CO_2 se queda fuertemente adherido a la superficie del material poroso. Esto lo atribuimos a que el cobre está coordinado con los sitios básicos, resultado de la funcionalización de la superficie del material poroso SBA-15.

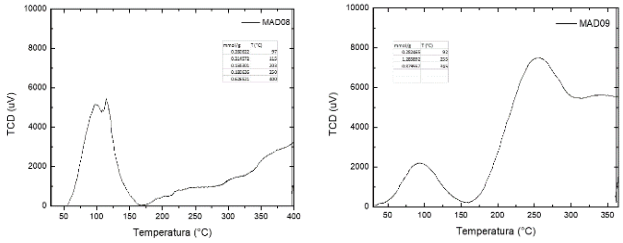


Figura 9. TPD de CO_2 de SBA-15-NH_2 (izquierda) y SBA-15-NH_2-Cu(derecha).

Con base en los resultados TPD-CO_2 y área específica se pudo calcular la cantidad de sitios de interacción entre el CO_2 y la superficie del material poroso funcionalizado.

Como se puede apreciar en la tabla 3, el número de sitios de adsorción de CO_2 por unidad de masa es casi el doble en la muestra funcionalizada con los grupos amino y cobre (SBA-15-NH_2-Cu) con respecto al material que solo tiene anclada la amina (SBA-15-NH_2).

Tabla 3. Resultados de la retencion de CO_2.

Muestra	mmol de CO_2/ g	mmol de CO_2/ m^2
SBA-15-NH_2	1.46	0.040
SBA-15-NH_2-Cu	2.45	0.003

Sin embargo, el número de sitios de adsorción de CO_2 por unidad de área es mayor en esta última, solo que al parecer dichos sitios tienen un carácter débil pues se pierden a temperaturas más bajas.

Conclusiones

Se logró obtener el material SBA-15-NH_2-Cu por la técnica de anclaje "post-síntesis" asistida por ultrasonido a baja temperatura y en corto tiempo. Se pudo comprobar por las técnicas de caracterización utilizadas que el sólido obtenido presenta una estructura hexagonal mesoporosa con alta área específica y composición en función de la funcionalización realizada, lo anterior en correspondencia con el buen resultado logrado en la retención de CO_2.

A pesar de que el SBA-15-NH_2 también presentó buena retención del gas y coincidente con la literatura, es destacable el hecho de que al formarse el complejo con cobre casi se duplica el valor de la retención del GEI. Es muy importante notar que la cantidad de cobre anclado al material es muy baja, pero al estar bien disperso en el soporte que posee una alta área específica, se generó un material útil en adsorción de CO_2.

Agradecimientos

A la Dra. Elizabeth Rojas García y al I.Q. Juan Aguirre Aguilar por la caracterización de las muestras por fisisorción de nitrógeno. Al I.Q. Luis Antonio Bello García por su apoyo para la caracterización de las muestras por FT-IR. Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del microscopio Zeiss Supra 55VP. Al Laboratorio de Química de Materiales por el uso del cromatógrafo de gases con detector FID Agilent Serie II y del analizador térmico SDT Q600. Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales por el espacio y los materiales para realizar el proyecto de investigación. DAB, MGA, ETR.

Referencias

Chaudhuri H., Dash S., & Sarkar A. (2015). Synthesis and use of SBA-15 adsorbent for dye-loaded wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(4): 2866–2874. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.009.

Cortés O. G. M. (2018). Síntesis del catalizador SBA-15-Cu y su uso en la obtención de líquidos iónicos . Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Danon, A., Stair, P. C., & Weitz, E. (2011). FTIR Study of CO_2 Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species. *J Phys Chem C Nan Inter,* 115: 11540–11549.

Garg, S., Srivastava, V. C., Singh, S., & Mandal, T. K. (2015). Catalytic Degradation of Pyrrole in Aqueous Solution by Cu/SBA-15. International *J. Chem. Eng. Reactor Eng,* 13(3): 437–445. https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0074

Hakiki, A., Kerbadou, R. M., Boukoussa, B., Zahmani, H. H., Launay, F., Pailleret, A., Pillier, F., Hacini, S., Bengueddach, A., & Hamacha, R. (2019). Catalytic behavior of copper–amine complex supported on mesoporous silica SBA-15 toward mono-Aza-Michael addition: role of amine groups. *J. Inorg Organomet P*, 29(5): 1773–1784. https://doi.org/10.1007/s10904-019-01139-7

Li, Y., Sun, N., Li, L., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Sun, Y., & Huang, W. (2013). Grafting of amines on ethanol-extracted SBA-15 for CO_2 adsorption. Materials, 6(3): 981–999. https://doi.org/10.3390/ma6030981

Munguía-Cortés, L., Pérez-Hermosillo, I., Ojeda-López, R., Esparza-Schulz, J. M., Felipe-Mendoza, C., Cervantes-Uribe, A., & Domínguez-Ortiz, A. (2017). APTES-functionalization of SBA-15 using ethanol or toluene: Textural characterization and sorption performance of carbon dioxide. *J. Mex. Chem. Soc,* 61(4): 273–281. https://doi.org/10.29356/jmcs.v61i4.457

Pérez, F. H. (2009). Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO_2. Tesis de Licenciatura. [Universidad rey juan carlos].

Soltani, S., Khanian, N., Rashid, U., & Yaw Choong, T. S. (2020). Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies. *RSC Adv*, 10(28): 16431–16456. https://doi.org/10.1039/d0ra00440e

Terrés, R. E. (2006). Síntesis , caracterización y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoporosos de carbono. Tesis de Doctorado [Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.]

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure. Appl. Chem*, 87(9–10): 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Mengpin Ge, Johannes Friedrich y Leandro Vigna (2021). WRI México. Instituto de Recursos Mundiales. https://wrimexico.org/bloga/cuatro-gráficos-que-explican-las-emisiones-de-gases-de-efecto-invernadero-por-país-y-por

Yang, X., Li, Z., Liu, Y., Xing, Y., Wei, J., Yang, B., Zhang, C., Yang, RT. and Tsai, C.J (2019). Research Progress of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Purification by Adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* 19: 911-924. doi.org/10.4209/aaqr.2018.11.0398

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis y caracterización de películas delgadas de Zn–BDC para aplicaciones en fotodegradación

Espinoza–Tapia Julio César[1]*, Hernández–Guerrero Maribel[2], Vigueras–Ramírez Juan Gabriel[2], González-Reyes Leonardo[3], Becerril–Landero Luis Alberto[1], Falcony–Guajardo Ciro[1, 4]

[1]Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico, C. P. 07360, Mexico.
[2]UAM – Cuajimalpa, Depto. de Procesos y Tecnología. Vasco de Quiroga No. 4871 Cuajimalpa, Ciudad de Mexico, C.P. 05348. Mexico.
[3]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[4]Cinvestav – IPN, Depto. de Fí sica. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de Mexico, C. P. 07360, Mexico.

*Autor para correspondencia: julio.espinoza@cinvestav.mx ORCID *: 0000-0003-4154-1594

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
31/julio/2022

Palabras clave:
Zn–BDC,
Zn–MOF,
pelí ulas delgadas

Keywords:
Zn–BDC,
Zn–MOF,
thin films

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de Zn-BDC empleando el método de depósito por rocío ultrasónico, modificando las temperaturas de depósito en el sustrato. Posteriormente a estos materiales se les realizaron pruebas de caracterización para conocer sus propiedades estructurales y espectroscópicas, para lo que se recurrió a DRX, espectroscopia de UV-Vis (método de Tauc), perfilometría de espesores y espectroscopia raman. Adicionalmente se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica empleando el colorante textil RB5 como molécula de interés, con una concentración inicial de 100 ppm en volumen acuoso alcanzando fotodegradaciones superiores al 97 % en periodos de evaluación de 120 min.

ABSTRACT

In the present work, Zn-BDC thin films were synthesized using the ultrasonic spray deposition method, modifying the temperatures in the deposition substrate. Subsequently, characterization tests were carried out on these materials to determine their structural and spectroscopic properties, for which XRD, UV-Vis spectroscopy (Tauc method), thickness profilometry and Raman spectroscopy were used. Additionally, photocatalytic evaluation tests were carried out using the textile dye RB5 as the molecule of interest, with an initial concentration of 100 ppm in aqueous volume, reaching photodegradations higher than 97 % were achieved in 120 min.

Introducción

La química es una ciencia que ha proporcionado soluciones a diversos problemas de la humanidad, como son enfermedades, plagas o escasez de alimentos, por lo cual es corresponsable de las mejoras en las condiciones de vida pero no obstante el uso de compuestos químicos sintéticos ha propiciado problemas tanto en la salud humana y en contaminación al ambiente, por lo cual de manera general se ha formado una mala imagen hacia a la química. Actualmente la presión social, política y jurídica, han provocado que a finales del siglo XX naciera lo que hoy conocemos como química verde o química sostenible, la cual es un filosofía que consiste en dirigir a la química hacia el diseño de procesos y productos en los cuales se reduzcan o eliminen los compuestos nocivos, mejorando la calidad de vida de la población actual y sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras (Sierra A. et al., 2014; Chao–Jun L. 2008). Al trabajar dentro de los principios de la química verde, se toman en cuenta consideraciones para lograr como uno de sus objetivos, que las transformaciones químicas reduzcan al máximo el número de etapas involucradas en una reacción química, por lo cual una alternativa es el uso materiales catalizadores capaces de llevar a cabo la síntesis de productos de interés o la eliminación compuestos contaminantes de una manera rápida y efectiva. La catálisis desempeña un papel importante dentro de la química sostenible, en particular en los procesos donde se utilizan catalizadores heterogéneos por que permiten la fácil separación y la reutilización del mismo en una mezcla de reacción (Watson J. 2012; Vivek y Rajender S. 2010). En la actualidad diversos procesos químicos han optado por utilizar materiales porosos con propiedades catalíticas, y los que han sido utilizados con mayor frecuencia son las zeolitas, hidrotalcitas, o materiales de SiO_2 que presentan un pseudordenamiento (como son la MCM-41 o SBA-15) con incorporaciones metálicas; pero al mismo tiempo existe una clase de materiales emergentes denominados MOF (del inglés *Metal Organic Frameworks*), entre otros. Los materiales metal orgánicos, son sólidos porosos que han atraído la atención de diversos investigadores debido a sus potenciales aplicaciones, y una gran variedad de áreas de oportunidad, como por ejemplo el almacenamiento de gases, separaciones de moléculas, soporte de otros materiales, en catálisis heterogénea, entre otras (García H. y Navalón S. 2018; Bromberg L. et al., 2012). Dentro del uso de catalizadores heterogéneos, estos materiales ofrecen claras ventajas en la reutilización y reciclado, además de contar con una gran porosidad que permite el paso de reactivos entre los poros y al mismo tiempo contar con un gran número de centros activos (Kuppler R. J. et al., 2009).

La síntesis de estos materiales resulta de la interacción entre especies orgánicas e inorgánicas a fin de construir estructuras tridimensionales, cuyo esqueleto esta conformado por enlaces de compuestos orgánicos con compuestos inorgánicos; y desde el punto de vista de sus aplicaciones, sus superficies específicas presentan propiedades extraordinarias, con características de poro finamente modulables y con potencial escalamiento a nivel industrial (Cook T., 2013).

La porosidad de los MOF está diseñada en función de la aplicación, y como se mencionó previamente son compuestos formados por auto ensamble de iones metálicos y ligandos orgánicos, por lo cual también son conocidos como polímeros de coordinación porosos con propiedades multifuncionales, esto debido que si son comparados con compuestos inorgánicos se consideran especies poliméricas por sus conexiones mediante ligantes orgánicos a través de enlaces de coordinación, lo que ocasiona que posean grandes porosidades y grandes áreas superficiales (superficie porosa interna), las cuales en muchos casos superan los 6000 m^2/g (Rahul B., 2017).

Los materiales principales para la construcción de un MOF son un grupo de iones metálicos y una molécula orgánica (ligando) unidos mediante enlaces de coordinación, lo que da pie a la formación de diversas estructuras como se puede observar en la figura 1 (Foo M. et al., 2014), pero por definición estos materiales están asociados con su porosidad y con una fuerte unión entre los componentes del material, lo que proporciona que las estructuras sean geométricamente definidas y esto implica que puedan ser materiales cristalinos (Biradha K. et al., 2009; Rowsell J. y Yaghi O., 2004).

Los ligantes orgánicos actúan como puentes para los centros metálicos y de manera simultanea interactúan como articulaciones en la arquitectura del MOF (Khan N. y Jhung S., 2015). Los ligantes son típicamente orgánicos di–, tri–, o tetradentados tales como BDC (benceno dicarboxilato) y BTC (benceno tricarboxilato); y los iones metálicos más utilizados son el Zn^{2+} y el Cu^{2+}, también se pueden utilizar metales de transición o lantánidos (Huski I. et al., 2016).

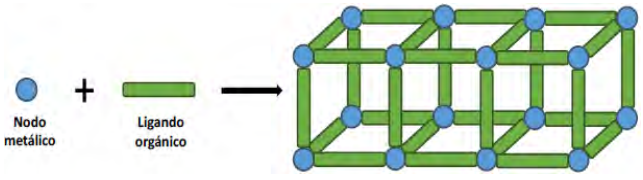


Figura 1. Esquema de la construcción de la estructura de un MOF (Foo M. et al., 2014).

Debido a la gran variedad de posibles combinaciones de ion metálico con distintos ligandos orgánicos y viceversa, la gama de estructuras y topologías es muy amplia, como por ejemplo las combinaciones entre las unidades secundarias de construcción tetraédricas con un único ion metalico dan como resultado más de cien topologías diferentes, y la topología está íntimamente relacionada con el entorno del ion metálico y con la geometría (forma y longitud) de los ligandos (Meek S. et al., 2011). Los MOF se han desarrollado mediante diferentes métodos de síntesis, pero en la mayoría se obtienen materiales en forma de polvo; presentación que limita su incorporación a diversos procesos luminiscentes o catalíticos (Ramos A. et al., 2014; Yaghi O. et al., 1995). Dichas limitaciones se presentan cuando algunos MOF son expuestos a condiciones de reacción que ocasionan la pérdida de su cristalinidad y por tal motivo la perdida de porosidad y de área específica; por lo cual una alternativa a esta problemática es el trabajar procesos de reacción con catalizadores de nanoestructuras en forma de películas delgadas que mantengan sus propiedades catalíticas, y cuenten con un soporte que otorgue estabilidad a los MOF´s (Balderas J. et al., 2019; Mortezaali A. et al., 2016). Hoy en día los procesos fotocatalíticos son una excelente alternativa para degradar y mineralizar compuestos orgánicos, y este proceso se fundamenta en la absorción (directa o indirecta) de radicación luminiscente en un material semiconductor, para posteriormente llevarse a cabo una transferencia electrónica (e^-) de su banda de valencia (BV) y pasando a su banda de conducción (BC), generando la formación de huecos (h^+), dichas especies son altamente reactivas en un medio acuso, propiciando reacciones de oxidación y reducción simultáneas de diversos compuestos orgánicos de elevada resistencia química, entre los que se reportan principalmente contaminantes como hidrocarburos, colorantes textiles, pesticidas y fármacos por mencionar algunos (Claude D., 2017; Borges M. et al., 2016). En la figura 2 es posible apreciar un esquema que muestra el principio de la fotocatálisis heterogénea, en donde al incidir un haz luminoso (de longitud de onda adecuada) sobre la superficie de un material semiconductor, se propicia la formación de portadores de carga (par hueco–electrón) en el interior del fotocatalizador, los cuales se transfieren a la superficie del mismo (a) o también es posible generar recombinaciones antes de llegar a la superficie (b), posteriormente en la superficie los electrones interaccionan con compuestos aceptores o receptores (A) de cargas negativas (c) generando la formación de radicales libres (A^-), y por último los huecos interaccionan (d) con los compuestos donadores de electrones (D) propiciando la obtención de radicales libres (D^+) (Durán Álvarez J. et al., 2016; Hernández Gordillo A. et al., 2016). Este tipo de procesos se dividen en dos tipos dependiendo en donde ocurra la excitación inicial del proceso fotocatalítico, la reacción catalizada que es aquella en donde la radiación se realiza en las moléculas orgánicas (solución problema), y la reacción sensibilizada o sensitizada que es aquella que se produce mediante la radiación sobre el material fotocatalizador (Oros Ruiz S. et al., 2013).

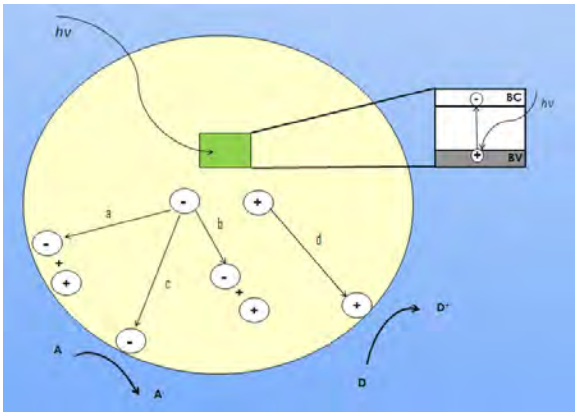


Figura 2. Representación de los pasos involucrados en un proceso de fotocatálisis heterogénea (Prihod'ko R. y Soboleva N. 2013).

A nivel mundial se ha observado un cambio en la intención de las autoridades de las principales potencias concuerdan, que existe un problema de tipo climático derivado al aumento de la población y del crecimiento industrial en nuestro planeta, liberando de manera incontrolada de agentes tóxicos y desechos al ambiente, que han provocado una serie de problemas que afectan directamente a la salud de los seres vivos. Considerando lo anterior es necesario el encontrar tecnologías dentro de los principios de química verde que tengan la capacidad de remover contaminantes orgánicos del ambiente, como por ejemplo los colorantes textiles; por este motivo en el presente trabajo se propuso sintetizar peliculas delgadas de materiales Zn-BDC empleando un método de síntesis de deposición por spray ultrasónico, que cuenten con una distribución y exposición de los sitios fotocatalíticos, y que sean utilizados en la reacción de fotodegradación de colorantes textiles.

En la presente investigación, se reporta la síntesis películas delgadas de Zn-BDC mediante depósito por rocío ultrasónico modificando las temperaturas de depósito en el sustrato. El análisis estructural y espectroscópico muestran la eficacia del método de síntesis; a los cuales adicionalmente se evaluó su actividad fotocatalítica mediante la fotodegradación del colorante textil RB5 (Reactive Black 5), alcanzando eficiencias de degradación superior al 98 % en periodos de 120 min.

Metodología

Para desarrollar la síntesis de las películas delgadas se empleo el método de depósito por rocío ultrasónico, apegándose a un procedimiento reportado previamente en literatura (Balderas J. et al., 2019), para lo cual se preparo una solución correspondiente al ion metálico de Zn empleando $Zn(NO_3)_2$ de Merck como precursor, y tambien se preparo una solución correspondiente al ligando orgánico (Ácido tereftálico de Sigma Aldrich), considerando una concentración de 0.01 M para ambas soluciones y utilizando como solvente N, N-dimetil-formamida (DFM) marca Merck.

Las soluciones preparadas se colocaron en esferas de nebulización, y posteriormente se montan en el sistema de deposición por spray ultrasónico (ver figura 3), y se utiliza un baño de calentamiento de estaño donde se colocan los sustratos de vidrio, los cuales servirán de soporte de la película delgada. El deposito se realizo a diferentes temperaturas 175 °C, 195 °C y 215 °C recurriendo a un flujo de N_2 como gas de arrastre.

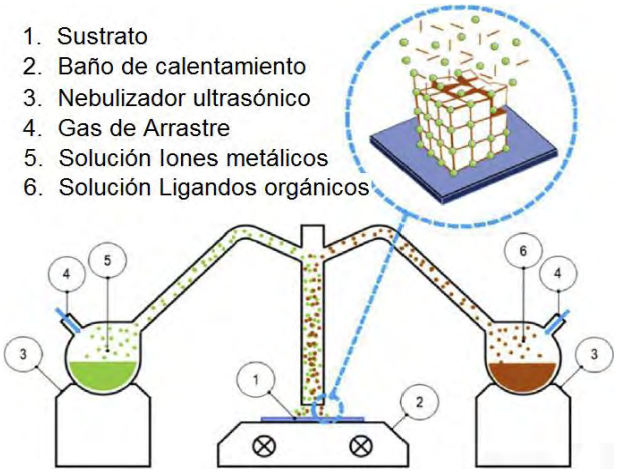


Figura 3. Esquema del sistema de deposición por spray ultrasónico (Balderas J. et al., 2019).

El depósito de las películas se realizó de manera homogénea en sustratos de vidrio corning por periodos de 120 segundos. En la figura 4 se observa el equipo de depósito por rocío ultrasónico de las películas de Zn–BDC.

Posteriormente a la sintesis de las películas, se les realizaron pruebas de caracterización cristalográfica, por lo que se recurrio al análisis de DRX en un equipo Siemens D5000 con tubo de filamento de Cobre a 35 Kv y 25 mA, con un paso de 0.02 a 3 seg, además se realizo el análisis de UV-Vis de solidos con un equipo Varian Cary I con esfera de integración.

Posteriormente los espesores de las películas fueron calculados con un perfilómetro KLA Tecnor Mod. D-600 y por último se obtuvieron los espectros Raman con un equipo WItec Alpha 300, operando con un láser de 532 nm.



Figura 4. Equipo de deposición por spray ultrasónico empleado para obtener las peliculas delgadas de Zn–BDC.

Para valorar el comportamiento de fotodegradación de las películas, se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica empleando un sistema de volumen acuoso constante, al cual se le alimentaron 200 mL una solución problema del colorante textil RB5 (*Reactive Black 5*), con concentración inicial de 100 ppm; en el sistema se empleó una película delgada rectangular de 15 mm x 20 mm para cada reacción. Además se recurrio a 0.1 mL de H_2O_2 como agente iniciador de radicales libres, el sistema se manejo a temperatura y presión ambiente, agitanción constante y por último se utilizó una fuente luminiscente de luz blanca con longitudes de onda de 436 nm, 405 nm y 365 nm.

Las evaluaciones fotocatalíticas se llevaran a cabo por un periodo de 120 minutos, y el comportamiento cinético de la reacción se monitoreo de manera directa empleando espectroscopia de UV–Vis con un equipo Varian Cary I, monitoreando la disminución de las señales caracteristicas del RB5. Ver figura 5.

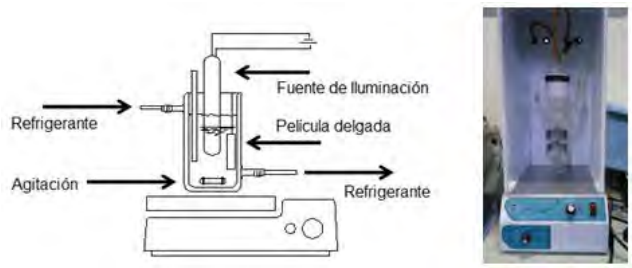


Figura 5. Equipo de fotodegradación empleado para la eliminación del colorante textil.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X (DRX)

Se obtuvieron peliculas delgadas de Zn–BDC a diferentes temperaturas de deposito 175 °C, 195 °C y 215 °C; que fueron denominadas como muestra A, muestra B y muestra C respectivamente. Para el analisis de DRX se obtuvieron los planos caracteristicos para la muestra de Zn–BDC reportados previamente en literatura (Dutta R. et al., 2019), que corresponden a los planos (400) y (420) con una estructura cristalina cubica; adicionalmente es posible observar que a la temperatura más baja empleada se tiene presente el mayor ordenamiento cristalino, y en contraste a la temperatura más elevada su observan una región con una estuctura en su mayor parte amorfa.

De manera particular en la figura 6 se oberva en la muestra A se aprecia el plano (220) en la posición 9.1° en 2θ, adicionalmente de los planos antes mencionados, lo que hace referencia que en las peliculas sintetizadas existen zonas donde se consilida la estructura del Zn–BDC pero de manera simultanea se tienen presentes secciones amorfas dentro de la estructura.

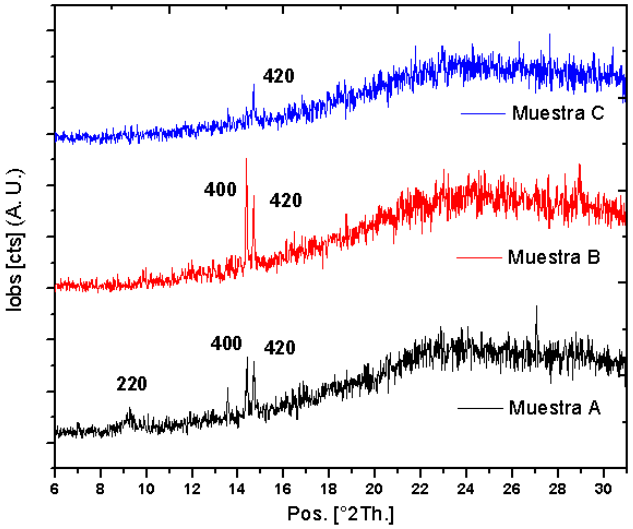


Figura 6. Difractogramas de las peliculas delgadas de Zn–BDC.

Por otra parte, el incremento en la temperatura de deposito de la pelicula nos muestra una mayor distribución amorfa, que es posible apreciar en la muestra C.

Espectroscopia Ultavioleta-Visible (UV-Vis)

En la figura 7 se aprecian los resultados de energía de la brecha de banda a partir de los datos de absorción de espectroscopia de UV–Vis de sólidos.

Se empleo el método de Tauc para una transición directa; con los resultados en el gráfico se puede observar que la muestra A presenta una brecha de banda ~ 3.22 eV, mientras tanto la muestra B presenta una brecha ~ 3.19 eV y por último la muestra C cuenta con ~ 3.26 eV.

Con los datos antes mencionados es posible afirmar que la conformación crstalina presenta una relación proporcional a la energía de la brecha de banda; cuando se presenta un mayor ordenamiento cristalino, se tendra una menor energía en su brecha de banda.

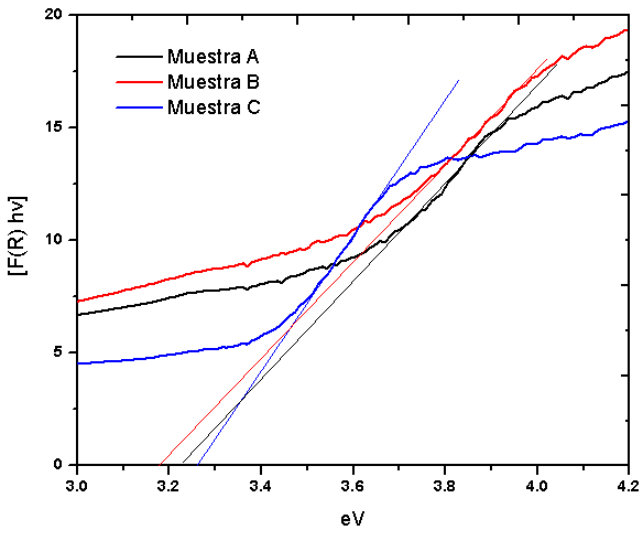


Figura 7. Espectros de UV–Vis de sólidos las películas delgadas de Zn–BDC tratados con el método de Tauc.

Perfilometría de espesores

Adicionalmente al realizar la perfilometria en el espesor de las peliculas sintetizadas (ver figura 8), se observa que las tres muestras presentan espesores menores a 6000 nm; tambien se aprecia que las tres muestras no presentan un espesor homogéneo, lo que corresponde a que las peliculas presentan regiones con el mayor espesor que corresponde a la estructura cristalina de la Zn–BDC, y tambien se encuentran regiones amorfas que presentan un espesor menor en cada pelicula.

De manera particular se observa que las muestras A y B presentan mayor homogenidad en su espesor en comparación de la muestra C, lo que tiene relación directa con los datos observados en DRX, en los cuales se observa que a mayor temperatura de déposito se tiene una estructura amorfa.

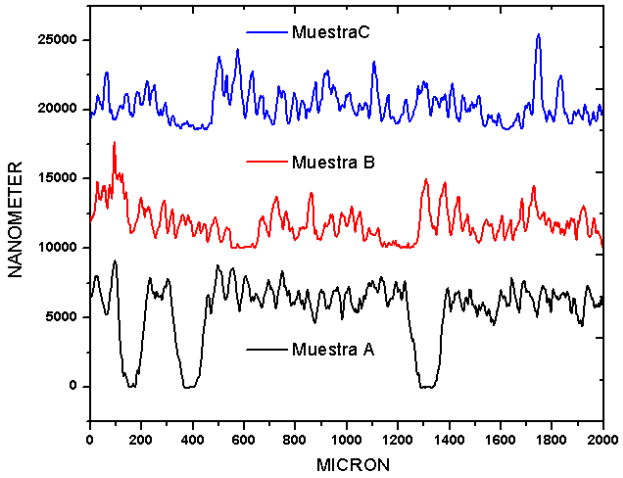


Figura 8. Perfilometria del espesor de las peliculas delgadas de Zn–BDC.

Espectroscopía Raman

Por ultimo, dentro de la caracterización de las peliculas delgadas sintetizadas, se obtuvieron los espectros Raman empleando un láser de excitación verde (532 nm); en donde se aprecian en las tres muestras señales tipicas en 469, 1458 y 1520 en la posición de Raman (cm^{-1}) las cuales son correspondientes a las señales reportadas previamente en la literatura (Fiaz M. et al., 2020).

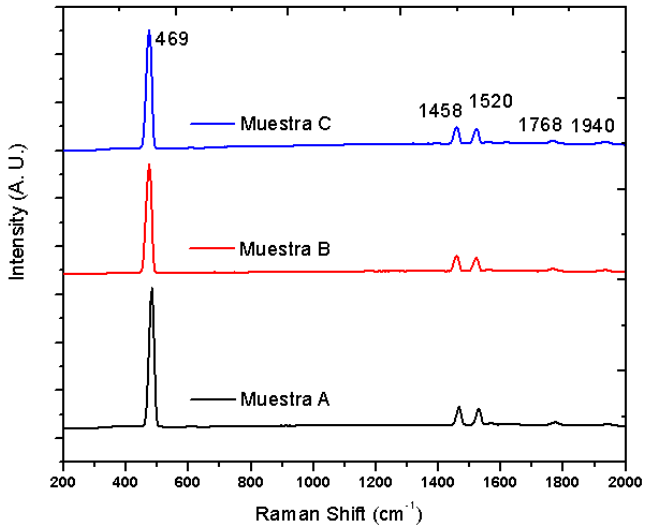


Figura 9. Espectros Raman de las peliculas delgadas de Zn–BDC con excitación de laser verde (532 nm).

Lo cual confirma la construcción de la estructura de Zn–BDC y al mismo tiempo la intensidad de las señales hacen referencia a la conformación cristalina, porque en la muestra C se tiene la menor intensidad en las señales observadas debido a la mayor presencia de zonas amorfas en esta pelicula delgada. Ver figura 9.

Evaluación Fotocatalítica

Por otra parte, dentro del analisis de evaluación fotocatalítica, en la primera etapa se realizó la caracterización correspondiente a la fuente luminiscente (ver figura 10), en el cual se aprecia la emisión a diferentes longitudes de onda, en las cuales las señales que proporcionan la mayor energía de excitación. A los 365, 405 y 436 nm; lo que nos indica que la excitación de los materiales Zn–BDC se llevo a cabo debido al efecto sinérgico de las longitudes que presenta la lampara, debido a que considerando las brechas de banda obtenidas para los materiales requieren de una longitud entre 380 y 390 nm para la generación del par hueco–electrón.

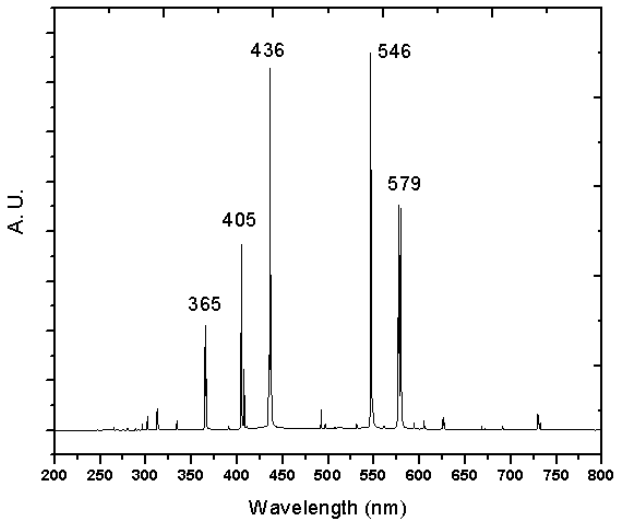


Figura 10. Espectro de emisión de la fuente luminiscente del sistema de reacción empleado.

Fotodegradación del RB5

Despues se realizaron las pruebas de evaluación de fotodegradación del RB5, empleando las películas sintetizadas en reacciones de 120 min; en los cuales se obtuvo un 97.87 % de degradación con la muestra A, mientras tanto con la muestra B se alcanzó un 98.39 % de degradación, y por ultimo la muestra C mostró un 70.5 % de fotodegradación. Es posible observar las muestras A y B arrojan una degradación cercana a la mineralización total del RB5 durante el periodo de 120 min., esto debido a que ambas peliculas presentan un elevado grado de cristalinidad. Mientras tanto la muestra C entrego una degradación aceptable de 70 %, esto debido a que esta película presenta una mayor proporción de estructura amorfa. El comportamiento cinético de la fotodegradación del RB5 empleando las peliculas de Zn–BDC se observa en la figura 11.

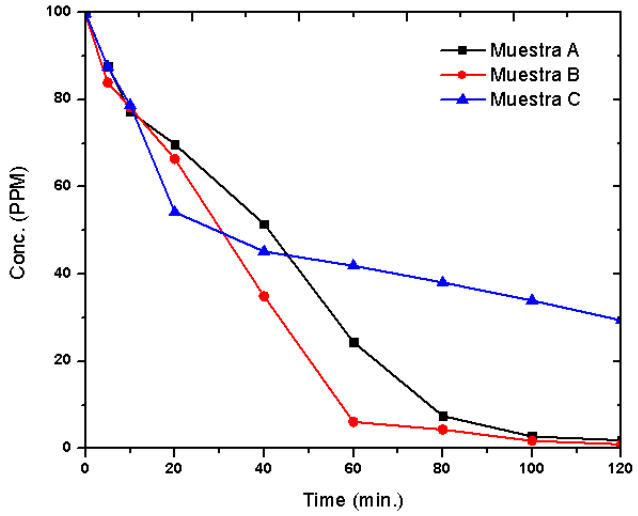


Figura 11. Comportamiento cinético de la fotodegradación del RB5 empleando las peliculas de Zn–BDC.

Con lo antes mecionado se observa que la temperatura de deposito desempeña un papel importante en la conformación cristalina de las películas delgadas, y esta al mismo tiempo nos entrega una mayor degradación en evaluaciones fotocataliticas.

Conclusiones

Con base en los resultados mostrados se puede concluir que se obtuvieron películas delgadas de Zn-BDC empleando la síntesis por spray ultrasónico, adicionalmente la temperatura del baño utilizada en el momento del depósito desempeña un papel muy importante para la obtención de estructuras cristalinas, esto debido a que a una mayor temperatura se presento un menor grado de ordenamiento crsitalino.

Los materiales obtenidos de Zn-BDC presentan excelentes propiedades de fotodegradación de contaminantes orgánicos, pero es conveniente el refinar la síntesis de este MOF empleando diferentes temperaturas de depósito menores a las reportadas en este trabajo que permitan una óptima consolidación de la estructura deseada.

Agradecimientos

El autor J. C. Espinoza agradece a CONACyT por el apoyo brindado para el desarrollo de sus estudios de doctorado. Los autores agradecen a Marcela Guerrero y Zacarias Rivera por el apoyo brindado en el desarrollo del presente proyecto.

Referencias

Balderas J. U., Navarro D., Vargas V., Tellez-Cruz M. M., Carmona S., Falcony C., (2019) "Ultrasonic spray deposition as a new route to luminescent MOF film synthesis", Journal of Luminescence 212, 322–327.

Biradha K., Ramanan A., Vittal J. J., (2009) "Coordination polymers versus metal–organic frameworks", Crystal Growth & Design 9 (7), pp. 2969–2970.

Borges M. E., et. al., (2016) "Photocatalysis with solar Energy: Sunlinght–responsive photocatalyst base don TiO2 loaded on a natural material for wastewater treatment". Journal of Solar Energy 135, pp. 527–535.

Bromberg L., Diao Y., Wu H., Speakman S. A., Hatton T. A., (2012) "Chromium (III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL–101): HF–Free synthesis structure polyoxometalate composites and catalytic properties" Chemistry of Materials, 24(9) p 1664-1675

Claude D., (2017) "Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols", Catalysis Today 297, pp. 324–334.

Cook T. R., Yao–Rong Z., Stang P., (2013) "Metal–Organic Frameworks and Self–Assembled Supramolecular Coordination Complexes", Chemical Reviews, Vol. 113, (1), pp. 734–77.

Chao–Jun L., (2008) "Green chemistry, green solvents, and free radical reactions in aqueous media", Journal of Green Chemistry, Vol. 10, pp. 151–152.

Durán Álvarez J. C., Avella E., Ramírez Zamora R. M., Zanella R., (2016), "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono– (Au, Ag and Cu) and bi– (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO2 under UV–C and simulated sunlight", Catalysis Today 266, pp. 175–187.

Dutta R., Rao M. N., Kumar A., (2019) "Investigation of Ionic Liquid interaction with ZnBDC-Metal Organic Framework through Scanning EXAFS and Inelastic Neutron Scattering", Nature Scientific reports 9:14741

Fiaz M., Kashif M., Misal F., Batool S. R., Asghar M. A., Shakeel M., Athar M., (2020), "Synthesis of Efficient TMS@MOF-5 Catalysts for Oxygen Evolution Reaction" Catalysis Letters

Foo M. L., Matsuda R., Kitagawa S., (2014) "Functional hybrid porous coordination polymers", Chemistry of Materials 26, 2014, pp 310-322.

García H., Navalón S., (2018) "Metal–Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis", Wiley–VCH Verlag, Germany, pp. 123–192.

Hernández Gordillo A., et. al. (2016) "Blue–photodecomposition of hydrazine in aqueous solution for H_2 production by using CdS photocatalyst", J. Chemical Technology & Biotechnology No 91, p 2179-2184

Huski I., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Fri T., (2016) "Minerals with metal–organic framework structures", Science Advance 2016, 2, e1600621, pp. 1–7.

Khan N. A., Jhung S. H., (2015) "Synthesis of metal–organic frameworks (MOF´s) with microwave or ultrasound" Coordination Chemistry Reviews, 285, pp. 11–23.

Kuppler R. J., Timmons D. J., Qian-Rong F., Jian-Rong L., Makal T. A., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Hong-Cai Z., (2009) "Potential applications of metal–organic frameworks", Coordination Chemistry Reviews, 253, pp. 3042–3066.

Meek S. T., Greathouse J. A., Allendorf M. D., (2011) "Metal–organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials", Advanced Materials 23, pp. 249–267.

Mortezaali A., Taheri O., Hosseini Z. S., (2016) "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties", Microelectronic Engineering 151, pp. 19–23.

Oros Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández Gordillo A., Gómez R., (2013) "Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO_2 prepared by deposition–precipitation with urea", Journal of Hazardous Materials 263P, pp. 2–10.

Prihod'ko R. V., Soboleva N. M., (2013) "Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment", Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 168701, pp. 1–8.

Rahul B., (2017) "Functional Supramolecular Materials from Surfaces to MOFs", The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, Monographs in Supramolecular Chemistry No. 22.

Ramos A. L. D., Tanase S., Rothenberg G., (2014) "Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise," Quim. Nova, Vol. 37, No. 1, pp. 123–133.

Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., (2004) "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials", Microporous and Mesoporous Materials 73, pp. 3–14.

Sierra A., Meléndez L., Ramírez–Monroy A., Arroyo M., (2014) "La química verde y el desarrollo sustentable", Revista Iberoamericana para la Investigación y Desarrollo Educativo, Vol. 5, 9.

Vivek P., Rajender S. V., (2010) "Green chemistry by nano–catalysis", J. of Green Chemistry, Vol. 12, 5.

Watson J. W. W., (2012) "How do the fine chemical, pharmaceutical, and related industries approach green chemistry and sustainability?" Journal of Green Chemistry, Vol. 14, Núm. 2.

Yaghi O. M., Li G., Li H., (1995) "Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework", Nature 378, pp. 703–706.

Degradación de azul de metilo empleando el HDL-Mg/Al comercial impregnado con Cobalto

Salinas Nájera Esmeralda Catalina, Leyva Cruz Edgar Oswaldo*, Ángeles Beltrán Deyanira

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: oswaldoleiva@hotmail.es ORCID *: 0000-0002-9053-1248

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Azul de metilo,
degradacion,
HDL-Mg/Al

Keywords:
Methyl blue,
degradation,
LDH-Mg/Al

RESUMEN

La contaminación del agua por la presencia de colorantes es un problema que se debe atender y la búsqueda de materiales mediante los cuales se puedan degradar es un tema de nuestro interés, por tal razón en este trabajo de investigación se estudió la degradación de un colorante modelo como es el azul de metilo mediante el uso de un hidróxido doble laminar (HDL) Mg/Al comercial con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se compararon la influencia de la luz visible, la ausencia de la misma y la incorporación de la especie Co(II) con baja concentración, en el proceso de degradación. El material y metodología usados permitieron degradar con éxito el azul de metilo usado en 5 h y alcanzando al menos un 80% de degradación.

ABSTRACT

The contamination of water by the presence of dyes is a problem that must be addressed, the search for materials through which they can be degraded is a topic of our interest, for this reason in this research work the degradation of a dye such as methyl blue was studied by using a commercial Mg/Al double layered hydroxide (HDL) with hydrogen peroxide (H_2O_2). The influence of visible light, its absence and the incorporation of the Co(II) species with low concentration, in the degradation process were compared. The material and methodology used allowed the methyl blue used to be successfully degraded in 5 hours and at least 80% degradation was achieved.

Introducción

El problema de la contaminación del agua

Ante el actual panorama que vivimos hoy en día por la escasez de agua en algunas regiones del mundo, resulta de suma importancia la búsqueda de tecnologías que permitan contrarrestar esta contaminación que ha incrementado en las últimas décadas, ya sea, por uso doméstico o por ser agua derivada de algún proceso industrial, esta requiere de un tratamiento para todos los posibles compuestos químicos que se puedan encontrar presentes. Las industrias que contribuyen de manera importante a la contaminación del agua son la industria textil, la industria alimenticia y la industria cosmética ya que, entre otros contaminantes que son arrojados, se encuentran los colorantes, los cuales son compuestos químicos que pueden tener carácter ácido o básico y que, debido a su estructura química, resultan difíciles de remover cuando están presentes en cuerpos de agua.

También, es sabido que este tipo de contaminantes pueden ocasionar daños a la salud de los seres vivos cuando están en continuo contacto con ellos. (Anjaneyulu et al., 2005) y (Días, et al., 2007),

Contaminación por colorantes

La presencia de colorantes en aguas residuales que generalmente tienen un origen industrial, dificulta su tratamiento mediante procesos biológicos o fisicoquímicos convencionales, por lo que se requiere el empleo de tecnologías innovadoras. Los POA resultan de gran interés y utilidad pues son procesos catalíticos, los cuales generan radicales altamente reactivos, como el radical hidroxilo (OH-), este radical posee un gran poder oxidante y al no ser selectivo, es capaz de descomponer o mineralizar muchos compuestos orgánicos como lo son los colorantes. (Domenech et al., 2004). Existe un gran número de colorantes que se pueden encontrar en cuerpos de agua contaminada, ya sea de origen industrial o humano. Para solventar esta problemática se han empleado diferentes técnicas, en las cuales se busca que sean de bajo costo y de fácil acceso, estas metodologías deben ser capaces de transformar compuestos químicos como son los colorantes en CO_2 y H_2O para su total degradación.

Uno de los colorantes de reciente interés es el azul de metilo para el cual se ha documentado el estudio de su degradación mediante fotocatálisis empleando nano partículas de ZrO_2 dopadas con Mg (Rajesh et al., 2019) y el material Fe_2O_3/TiO_2 para su degradación mediante la irradiación con luz UV y visible, mostrando buenos resultados. (Rong Li et al., 2015).

Por otro lado, la remoción del azul de metilo también ha sido estudiada mediante adsorción empleando el material MCM-41 modificado con Ni(II) para llevar a cabo su adsorción, obtenido resultados positivos (Yuehong et al., 2015).

Hidrotalcitas como alternativa para la degradación de colorantes

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (HDL), como también son conocidas, pertenecen a la familia de materiales de fórmula genérica:

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O]$$

La cual tienen iones divalentes y trivalentes (M^{2+} y M^{3+}) y cuenta con un anión de estado de oxidación n-[1].

Las hidrotalcitas se derivan de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde el Mg^{2+} octaédrico comparte sus aristas con otras moléculas de $Mg(OH)_2$ formando capas infinitas. Estas capas poliméricas de $Mg(OH)_2$ se mantienen unidas por encima y por debajo a otras capas mediante puentes de hidrógeno. Ver figura 1.

Cuando una parte de estos cationes Mg^{2+} es sustituida por algún catión trivalente de radio similar al Mg^{2+}, por ejemplo, el Al^{3+}, se genera una carga positiva que debe ser compensada por algún anión.

La incorporación del anión entre las capas antes mencionadas, genera la estructura de la hidrotalcita (López et al., 2017).

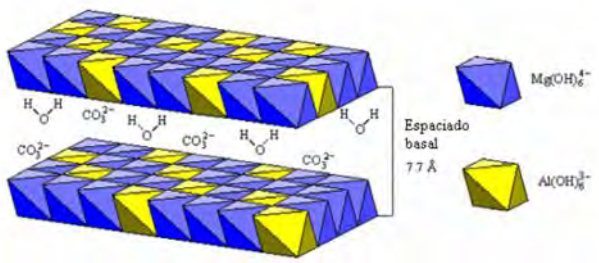


Figura 1. Representación de una hidrotalcita (López et al., 2017).

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) destacan en la actualidad como una alternativa para la eliminación de contaminantes presentes en las aguas, debido a sus propiedades absorbentes y su sencilla obtención. Se ha reportado la degradación de colorantes usando hidrotalcitas como se describe en la tabla 1.

En el presente trabajo de investigación se propuso la degradación del colorante azul de metilo con una hidrotalcita Mg/Al comercial impregnada con iones de Cobalto en presencia de luz visible.

Tabla 1. Antecedentes sobre la degradacion de colorantes.

Catalizador	Proceso	Colorante	Referencia
Hidrotalcita Co/Fe	Adsorcion y degradación sinergérgica	DR-23	Feifei et al., 2017
Hidrotalcita Mg/Fe y MnMg/Fe	Tipo Fenton	Azul de Metileno	Rosembergue et al., 2020
Hidrotalcita Co-Mn- Fe	Tipo Fenton	4BS	Xi et al., 2018
Hidrotalcita Mg/Al	Fotocatálisis	Rojo congo	Argote-Fuentes, S. et al., 2021

Metodología

Modificación del HDL- Mg/Al comercial

Para llevar a cabo este procedimiento se secaron 10 g del HDL -Mg/Al comercial marca Aldrich, durante 24 horas a 90°C en una estufa Mermmet. Una vez seca, se realizó la impregnación como se describe en la bibliografía (Leyva, et al., 2018). Se pesaron 800 mg de HDL -Mg/Al comercial seco y se mezclaron con 10 ml de una solución al 0.14 M de nitrato de cobalto hexahidratado (Marca MEYER con una pureza de 98%). Posteriormente, se agregaron 10 ml de solución al 0.16 M de carbonato de sodio (Marca Mallinckrodt con una pureza de 100%). La mezcla se agitó durante 2 horas a 60°C en una parrilla de agitación.

En seguida, se recuperó el sólido por filtración al vacío y se secó en la misma estufa a 100°C por 15 horas. Una porción del material impregnado se almacenó en un desecador con sílica gel con indicador de humedad, como desecante. La otra porción de material seco se calcinó dentro de un tubo de cuarzo en una mufla tubular (Thermolyne) a 450°C durante 4 horas con un flujo de 100 ml/min de aire extraseco. El material tratado térmicamente se trituró con un mortero de ágata y se caracterizó por Difracción de rayos X (DRX) con el equipo Bruker D2 Phaser, Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) con un espectrómetro de infrarrojo Bruker Alpha II en modo ATR, Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) en el microscopio Zeiss SUPRA 55 VP con detector de electores secundarios y Análisis térmico gravimétrico (TGA) con el analizador Thermo TA Instruments SDT Q600. El HDL-Mg/Al utilizado antes y después de la impregnación con Cobalto fue caracterizado por las técnicas anteriormente descritas.

Experimentos de degradación de azul de metilo

Se empleó una solución de 50 mg/L de azul de metilo (sigma Aldrich, 90%), se usaron 100 mL de esta solución que se pusieron en contacto con 5 mL de H_2O_2 2.5-3.5% (Marca PROTEC) adquirida en una farmacia, 10 mg de catalizador HDL-Mg/Al-Co y agitación constante.

Para monitorear la degradación del colorante se tomaron alícuotas de 3 mL cada 60 min por un tiempo total de 5 h, los experimentos fueron realizados en ausencia de luz y expuestos a la luz natural.

La concentración del azul de metilo fue determinada mediante espectroscopía de UV-Vis en la longitud de onda máxima de 580 nm (Agilent, Cary).

Resultados y discusión

Caracterización del HDL-Mg/Al

En el difractograma de la hidrotalcita Mg/Al comercial (Figura 2), se aprecian los picos característicos del material en 2θ =11.64°, 23.35°, 34.87°, 46.76°, 60.73°, 62.05° y 66.01° que corresponden a las reflexiones de los planos (003), (006), (009), (015), (018),(110) y (113), respectivamente, de acuerdo con los datos reportados por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) con el código de referencia Powder Diffraction File (PDF): 00-022-0700, correspondiente a la hidrotalcita sintética con estructura rombohédrica.

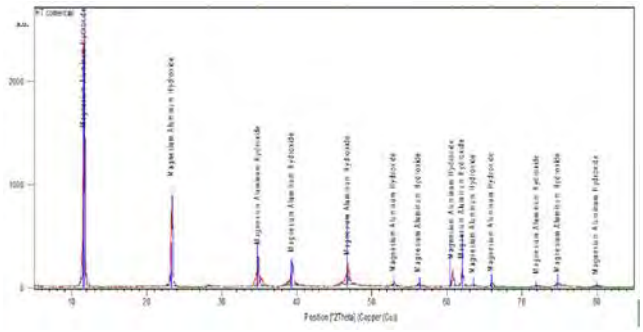


Figura 2. Difractogramas de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

En la micrografía de la hidrotalcita comercial de la figura 3, se aprecian cristales en forma laminar de tamaño homogéneo, cuya composición se pudo determinar por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

Los resultados de este análisis, nos confirmaron que los elementos presentes en la muestra son Al, Mg, O y C que son los constituyentes del compuesto laminar, como se puede ver en la figura 4.

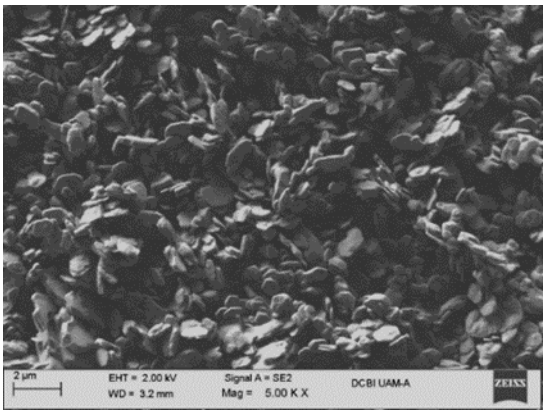
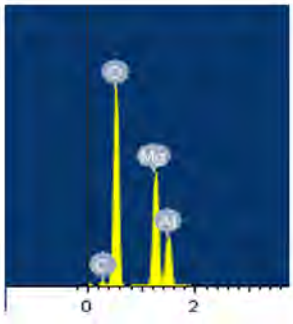


Figura 3. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al comercial.



Elemento	% peso
C K	6.09
O K	63.73
Mg K	20.39
Al K	9.79
Totals	100.00

Figura 4. EDS y tabla de composición de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

En el espectro de infrarrojo de la figura 5, se observan las bandas de absorción características de las hidrotalcitas Mg/Al que son: una ancha en 3406.11 cm-1 correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH de la región interlaminar y del agua adsorbida, la segunda es una banda intensa en 1360.53 cm^{-1} que se atribuye a los carbonatos y, finalmente, se observan bandas entre 938 y 550 cm^{-1} típicas de las vibraciones que involucran las interacciones entre los iones de oxígeno y los metales en las capas (Labajos et al., 1992).

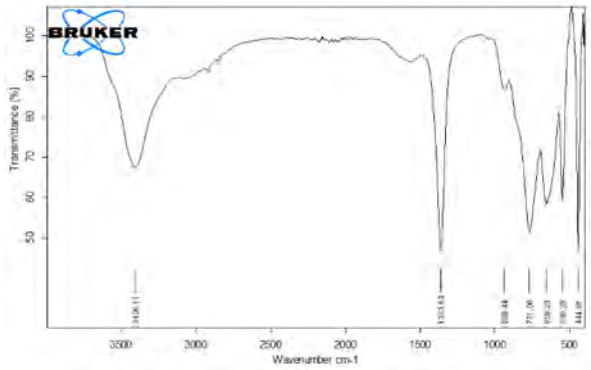


Figura 5. FT-IR de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

En la figura 6, se muestra el termograma obtenido de la hidrotalcita comercial en el que se aprecian tres cambios de masa significativos, la primera a 231.90°C debida a la pérdida de agua interlaminar (deshidroxilación), las segunda y tercera entre 317.43°C y 437.92°C debida a la descarbonatación del material.

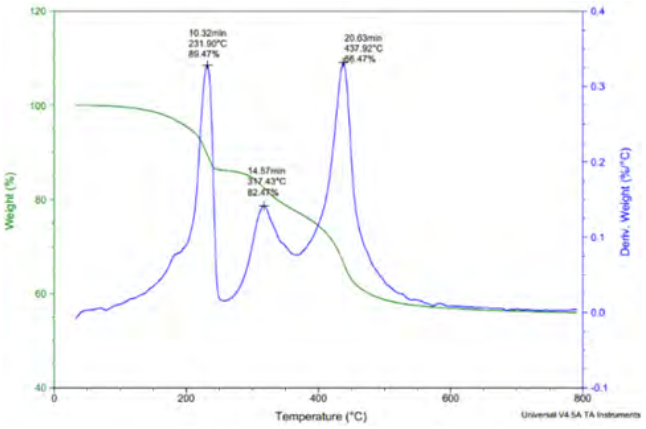


Figura 6. Termograma de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

El difractograma de la figura 7, corresponde al material obtenido con la impregnación de la hidrotalcita Mg/Al con Co, en el cual se identificaron la fase espinela ($MgAl_2O_3$) y el óxido de cobalto (Co_3O_4) ambos con estructura cúbica, además del nitrato de sodio ($NaNO_3$) romboédrico, con códigos de referencia 01-077-0435, 01-076-1892 y 00-036-1474, respectivamente. Lo anterior puso en evidencia que, después de la impregnación con cobalto, se obtuvo una mezcla de fases correspondientes al óxido mixto derivado del proceso térmico del HDL y a los compuestos de cobalto que se formaron.

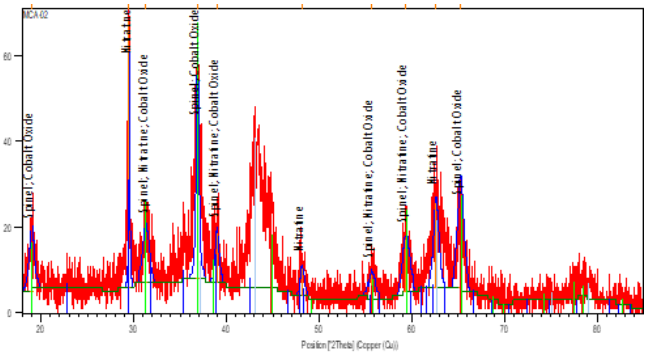


Figura 7. Difractograma de la hidrotalcita Mg/Al comercial modificada con Cobalto.

La micrografía del material modificado con Cobalto de la figura 8, presenta morfología de aglomerados de cristales laminares sin cambio substancial a lo observado en el material comercial.

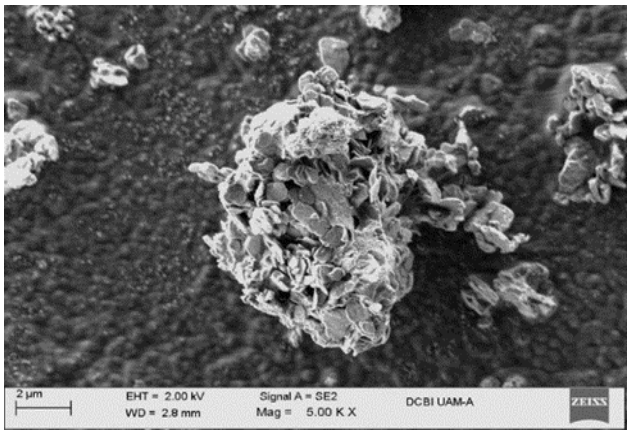
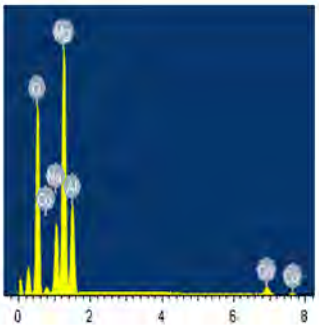


Figura 8. Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al comercial modificada con Cobalto.

La composición del material se obtuvo por EDS y de acuerdo con la figura 9, se pudo detectar la presencia de Al, Mg y O propios del compuesto originado por la hidrotalcita, se identificó Na procedente de los reactivos utilizados para la modificación y el Co en un 8.78% en peso, resultante por el proceso de impregnación.



Elemento	% peso
O K	39.87
Na K	9.03
Mg K	29.55
Al K	12.77
Co K	8.78
Totals	100.00

Figura 9. EDS y tabla de composición de la hidrotalcita Mg/Al comercial modificada con Cobalto.

En la micrografía del material impregnado con cobalto, se aprecian aglomerados de hojuelas con morfología similar al material sin tratamiento previo obtenido comercialmente. En el espectro de emisión se aprecian los elementos constituyentes del sólido de origen que son Mg, Al, O y el cobalto y sodio provenientes de la sal empleada para la impregnación (Figuras 8 y 9).

En el espectro de infrarrojo de la figura 10, no se observa la banda ancha en 3406.11 cm^{-1} de los grupos -OH pues el material fue calcinado.

Las bandas presentes en el material impregnado con Co son las siguientes: una banda intensa en 1360.53 cm^{-1} que se atribuye a los carbonatos que el material recuperó como producto de la impregnación.

Los reactivos utilizados para ese propósito (una solución acuosa de carbonato de sodio y nitrato de cobalto) a diferencia del espectro de la muestra de hidrotalcita comercial, en la muestra impregnada y calcinada, se aprecia una banda fina en 835.69 cm^{-1} que podemos atribuir a la presencia de las especies de cobalto adicionadas con la impregnación (Gennequin et al., 2010).

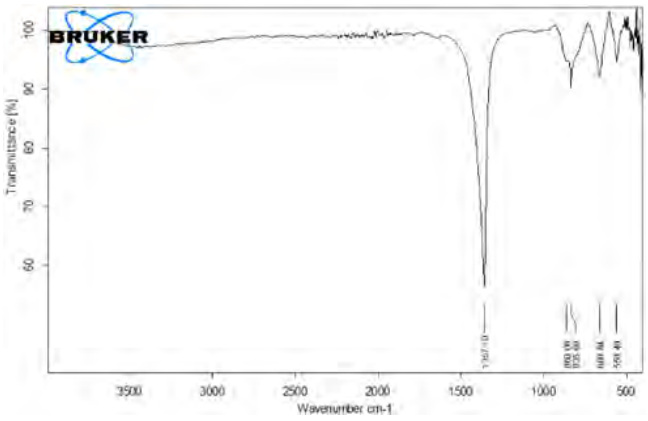


Figura 10. FT-IR de la hidrotalcita Mg/Al comercial modificada con Cobalto.

El TGA del material impregnado con cobalto presenta dos pérdidas de peso, la primera corresponde a un porcentaje muy bajo, que se atribuye a humedad fisisorbida y la segunda a la descomposición térmica del nitrato de sodio al óxido correspondiente. Ver figura 11.

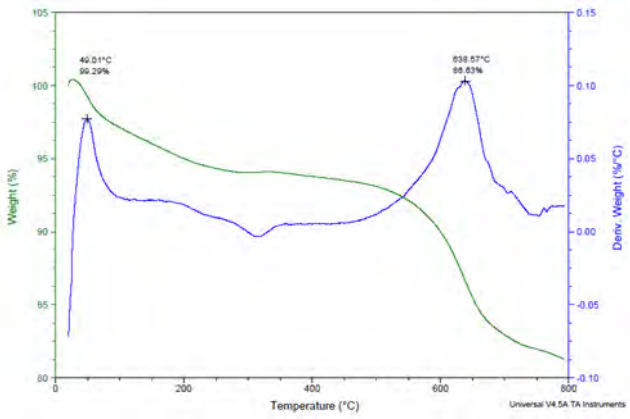


Figura 11. Termograma de la hidrotalcita Mg/Al comercial impregnada con Cobalto.

Degradación de azul de metilo

En las figuras 13, 14, 15 y 16, se muestran las curvas obtenidas mediante espectroscopía de UV-Visible para la degradación de azul de metilo.

Se puede observar que la degradación del colorante se llevó a cabo eficientemente a través del tiempo de la reacción usando un peróxido de hidrógeno de fácil adquisición con una concentración de entre 2.5-3.5% v/v.

La degradación fue monitoreada por espectroscopia de UV-vis utilizando una longitud de onda de 580 nm de acuerdo con (Drăgoi et al., 2021), esto debido a que esta longitud es la correspondiente a la quinona de la estructura (círculo rojo, figura 12), la banda mostrada en la longitud de onda de 390 nm se asocia al sistema aromático conjugado (flechas rojas, figura 12).

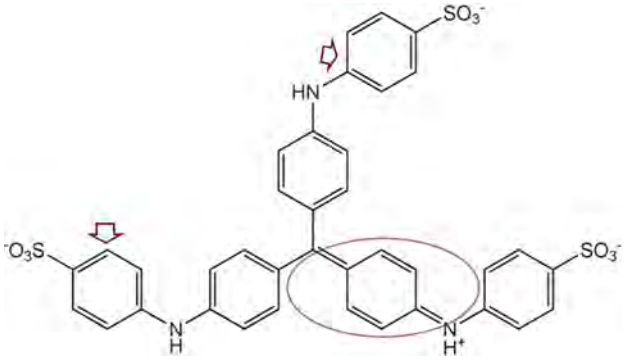


Figura 12. Estructura química del azul de metilo y su fragmento detectable por UV-Vis.

Los resultados muestran que la luz natural juega un papel importante en la reacción de degradación, pues incrementa el rendimiento en un 20% con respecto a la reacción en ausencia de luz, por otro lado, se puede afirmar que la especie Co(II) en la concentración utilizada, tiene poca influencia en el proceso comparado con el material original. Ver figuras 13, 14, 15 y 16.

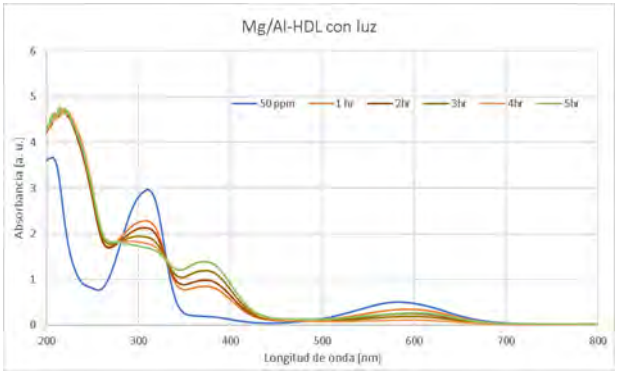


Figura 13. Degradación de azul de metilo 50[mg/L] con HDL-Mg/Al y luz natural.

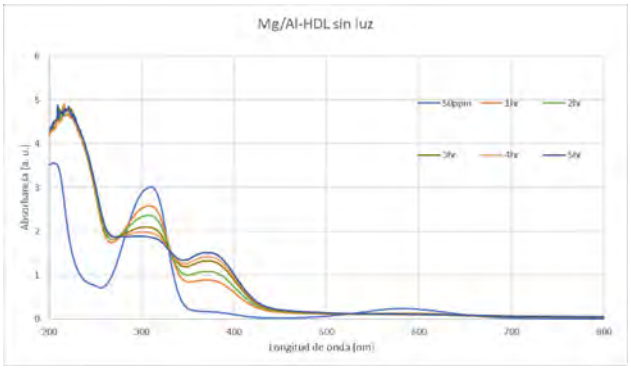


Figura 14. Degradación de azul de metilo 50[mg/L] con HDL-Mg/Al y ausencia de luz natural.

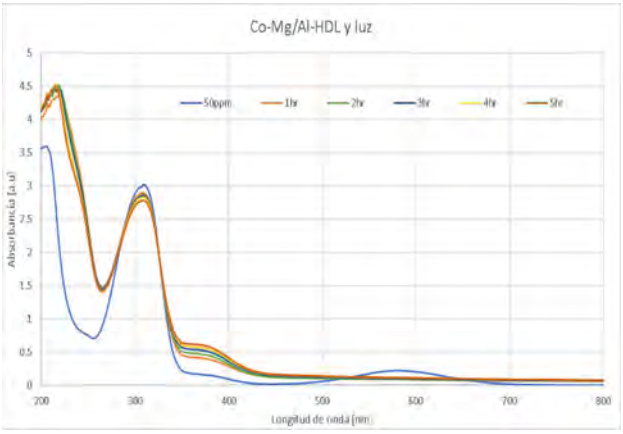


Figura 15. Degradación de azul de metilo 50[mg/L] con HDL-Co-Mg/Al y luz natural.

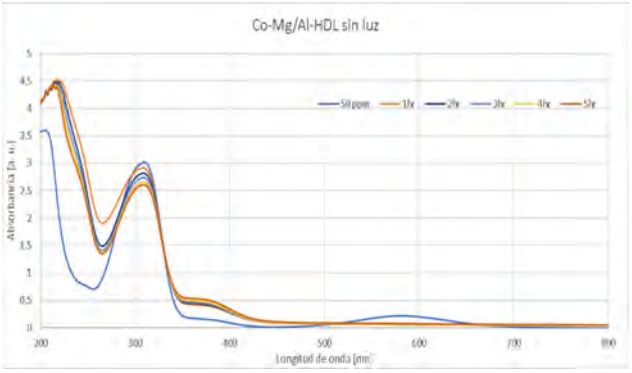


Figura 16. Degradación de azul de metilo 50[mg/L] con HDL-Co-Mg/Al y ausencia de luz natural.

En la tabla 2, se muestra un resumen de la degradación total del azul de metilo para los experimentos realizados, se aprecia la importancia que tiene la luz en el proceso de degradación.

Ante este comportamiento se puede argumentar un posible proceso fotocatalítico que requiere de más experimentación para ser establecido de mejor manera.

Tabla 2. Resumen de % degradación total de azul de metilo.

Tiempo (h)	HDL Mg/Al- Co sin luz (%)	HDL Mg/Al sin luz (%)	HDL Mg/Al- Co con luz (%)	HDL Mg/Al con luz (%)
0	0	0	0	0
1	49.1	41.7	69.1	33.4
2	49.5	48.6	70.5	51.9
3	55	51.6	71.9	64.3
4	57.6	52.7	72.7	66.9
5	58.4	54.9	73	80

En la figura 17, se muestra la decoloración del colorante después del proceso de degradación utilizando el HDL-Mg/Al, pasadas las 5 horas de tratamiento.

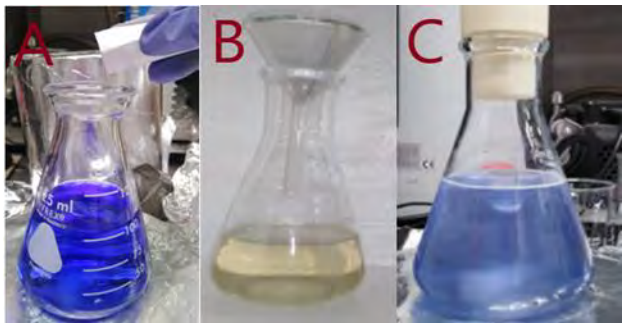


Figura 17. A. Muestra de azul de metilo 50[mg/L], B. degradación con HDL-Co-Mg/Al y ausencia de luz, C. degradación con HDL-Co-Mg/Al y presencia de luz.

Los resultados muestran que la degradación del azul de metilo es posible utilizando el HDL-Mg/Al en presencia de peróxido de hidrógeno de baja concentración, de acuerdo con las gráficas.

Para la degradación es esencial la presencia de luz natural, incluso resulta más importante que el Co(II), el cual se esperaba tuviera un impacto más relevante en la catálisis y activación de H_2O_2, estos resultados son favorables y se espera que al usar un peróxido de hidrógeno de mayor concentración o una mayor cantidad de catalizador la degradación ocurra de manera más eficiente.

De acuerdo con la estructura química del colorante estudiado y los espectros de UV-vis obtenidos durante el monitoreo de la degradación, es posible afirmar que la parte correspondiente a la quinona en la estructura es la que más se logra degradar, mientras que, para el sistema aromático conjugado, la degradación es mínima, esto debido a que posee una estabilidad química mayor. La degradación de este colorante se estudió basándose en la banda de absorción presente en 580 nm, como se ha realizado también por otros autores (Bian et al., 2013).

Conclusiones

Se demostró que la degradación de un colorante básico como el azul de metilo puede realizarse mediante el uso de un material del tipo laminar como el HDL-Mg/Al, ya sea modificado con otra especie metálica como el Co(II) o solo, esta reacción de degradación se llevó a cabo de mejor manera al estar expuesta a la luz natural, lo cual es un resultado positivo para la degradación de esta clase de colorantes, ya que, la metodología empleada es rápida y el peróxido de hidrógeno usado es de muy fácil adquisición (se compra en cualquier farmacia), esto alcanzando hasta un 80% de degradación en 5 horas de reacción.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional del Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del microscopio Zeiss SUPRA 55 VP, al Dr. Cirilo García Martínez por el uso del espectrómetro de UV-Vis Agilent Cary, al I.Q. Luis Antonio Bello García por el apoyo en la caracterización de FT-IR, la I.Q. Diana Lorena Salinas de la Cueva por el análisis de las muestras por DRX con un difractómetro Bruker D2Phaser Cu Kα1 del Laboratorio W-03 del Área de Química de Materiales. DAB agradece al CONACYT por la distinción SNI y apoyo económico recibido.

Referencias

Anjaneyulu Y., Sreedhara-Chary N. y Suman-Raj S. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Technol., 4*: 245–273.

Argote F. S., Feria R. R., Ramos R. E., Gutierrez O. N. & Cruz J. G. (2021). Photoelectrocatalytic Degradation of Congo Red Dye with Activated Hydrotalcites and Copper Anode. *Catalysts. 11*, 211: 1-19.

Bernard E., Jan Z. W., Lothenbach B. & Mader U. (2022). Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions. *Cem. Concr. Res. 152*: 106674.

Bian X., Chen J., Rong J. (2013). Degradation of Methyl Blue Using Fe-Tourmaline as a Novel Photocatalyst. *Molecules., 18*: 1457–1463.

Dias A.D., Sampaio A. y Bezerra R.M., (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. En Environmental Bioremediation Technologies. *Springer Berlin Heidelberg*., 445-463.

Domenech, X., Wilson, F., Jardim, W., & Litter, M. (2004) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Colección Documentos Ciemat, (Capítulo 1).

Dragoi M., Ionescu C., Moanta A., Tigae C., Jenic I., Neamtu S. D. (2021). Degradation of Methyl Blue by Fenton process. *The Chemistry Series., 58*: 53-59.

Feifei C., Xi W., Ran B. & Feng Y. (2017). Co–Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants via synergistic adsorption and degradation. *RSC Adv., 7*: 41945–41954.

Gennequin C., Barakat T., Tidahy H. L., Cousin R., Lamonier J. F., Aboukais A., Siffert S. (2010). Use and observation of the hydrotalcite "memory effect" for VOC oxidation*. Catal. Today.* 157: 191-197.

Labajos, F. M., Rives V., Ulibarri M. A. (1992). Effect of hydrothermal and thermal treatments of the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mat. Sci. 27*: 1546-1552.

Leyva, C., Angeles B., Lara C., & Negrón S. (2018). Síntesis multicomponentes (MCR) de propargil aminas asistidas por microondas y catalizada por Cu-SBA-15. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.,* 2018: 312.

López A., Angeles B., & Negrón S. (2017). Síntesis de hidrotalcitas calcinadas Cu/Al y su evaluación catalítica en la obtención de Triazol- Dihidropirimidinonas (T-DHPM). Tesis Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana.

Rajesh G., Akilandeswari S., Govindarajan D., Thirumalai K. (2020). Enhancement of photocatalytic activity of ZrO_2 nanoparticles by doping with Mg for UV light photocatalytic degradation of methyl violet and methyl blue dyes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 31:4058–4072.

Rong Li, Yuefa Jia, Naijing Bu, Jun Wu, Qiang Zhen. (2015). Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe_2O_3/TiO_2 composite ceramics. *J. Alloys Compd.* 643: 88-93.

Rosembergue G. L. G., Hana M. M., Sibele L. B., Lídia C. D., Jairo T., Sandra H. P., Celso V. S., Jonas L. N. (2020). Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts. *Appl Clay Sci. 187*: 105477.

Xi W., BingBing L., Feifei C. & Feng Y. (2018). Heterogeneous Fenton degradation of azo dye 4BS over Co–Mn–Fe ternary hydrotalcites. *Chemical Papers. 72*: 2433–2441.

Yuehong Shu, Yimin Shao, Xiangyu Wei, Xi Wang, Qiangqiang Sun, Qiuyun Zhang, Laisheng L. (2015). Microporous and Mesoporous Materials. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. *Mic. Mes. Mat.* 214:15, 88-94.

Síntesis de PSSA-MCM-41 como catalizador ácido sostenible

Niño Castellanos Marco Jared, Ortiz Rodríguez Miguel Ángel, Ángeles Beltrán Deyanira*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
MCM-41,
PSSA,
catalisis

Keywords:
MCM-41,
PSSA,
catalysis

RESUMEN

Actualmente los desechos de poliestireno que se generan diariamente se han convertido en un problema ambiental que afecta directamente la salud del ser humano y de los demás seres vivos; por esta razón, este polímero se ha convertido en objeto de estudio de interés en ingeniería de materiales. Es así como en este trabajo se buscó darle una segunda utilidad específica como catalizador ácido y que al mismo tiempo contribuya a reducir las cantidades presentes de este contaminante. La funcionalización del material MCM-41 con poliestireno expandido de desecho sulfonado, se presentó como alternativa ante el crecimiento exponencial de la cantidad de desechos de este polímero y como un nuevo material ácido útil como catalizador.

ABSTRACT

Currently, polystyrene waste generated daily has become an environmental problem that directly affects the health of human beings and other living beings; For this reason, this polymer has become an object of study interest in materials engineering. This is how in this work we sought to give it a second specific utility as an acid catalyst and, at the same time, contribute to reducing the amounts of this contaminant present. The functionalization of the MCM-41 material with sulfonated waste expanded polystyrene was presented as an alternative to the exponential growth of this polymer waste and as a new acid valuable material as a catalyst.

Introducción

Actualmente el poliestireno $(C_8H_8)_n$ se usa y aplica en numerosas áreas indispensables en la vida del ser humano (Figura 1), lo que implica una alta producción y el aumento de esta en todas las variantes que este polímero se puede presentar, provocando que el desecho inmediato que se le suele dar a este tipo de material se considere como un contaminante potencial para los ecosistemas (Kwon, 2015). El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico con estructura lineal de alto peso molecular sin aditivos modificadores de la estructura polimérica final.



Figura 1. Usos del poliestireno.

La sulfonación de los polímeros suele aumentar la hidrofilia, la conductividad de los protones y la solubilidad en el agua. La sulfonación del poliestireno tiene una amplia variedad de aplicaciones en cromatografía, pilas de combustible, tratamiento de aguas, remediación de suelos contaminados, así como tratamiento de aguas industriales (de León-Condés et al., 2019). Las esferas de poliestireno sulfonado (SPS) obtenidas por la sulfonación de poliestireno con ácido sulfúrico se han utilizado ampliamente como adsorbentes y catalizadores. En el campo de la catálisis las SPS tienen como ventaja el ser respetuosas con el medio ambiente, no corrosivas, fáciles de recuperar y reutilizables en comparación con los catalizadores tradicionales de ácidos líquidos.

Las SPS tienen un alto rendimiento catalítico y son fáciles de separar del extractor, se preparan mediante el método de sulfonación con esferas de resina de poliestireno en condiciones suaves (Wang, Y. et al., 2020).

El material mesoporoso MCM-41 posee canales unidimensionales en forma de panal de abeja (figura 2) y presenta una composición química modificable mediante la adición de cationes metálicos o variaciones en las condiciones de síntesis. Una de las características más importantes del MCM-41 es el tamaño de sus poros, los cuales pueden variarse modificando el surfactante que se utilice en su síntesis (Ángeles Beltrán, D. et al., 2003).

El MCM-41 tiene un amplio espectro de aplicaciones ya que puede usarse para la adsorción de moléculas orgánicas grandes, en separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así también como en catálisis de selectividad de forma (Vartuli et al., 1998).

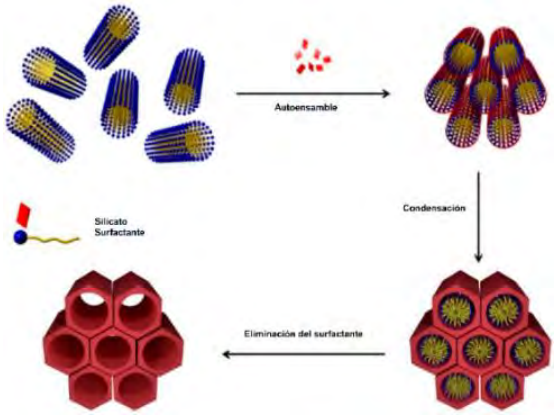


Figura 2. Síntesis de MCM-41 (Martínez-Edo G., 2018).

Se ha comprobado que el MCM-41 carece de sitios ácidos de Brönsted y solo exhibe débiles sitios tipo puente de hidrógeno (H^+). De manera superficial el MCM-41 posee sitios llamados silanoles (Si-OH) que fácilmente pueden cambiarse por terminaciones orgánicas provistas de algún grupo funcional que le otorgue propiedades ácidas, por ejemplo, el grupo ácido sulfónico ($-SO_3H$). Con el propósito de incrementar la acidez de la sílica mesoporosa MCM-41 se le han anclado terminaciones de ácido sulfónico que amplía en gran medida su actividad catalítica (Gasca Miguel, H.A. et al. 2015). Dentro de las aplicaciones del material MCM-41 con carácter ácido se encuentran las mostradas en la figura 3.



Figura 3. Usos del MCM-41 ácido.

Resulta de interés emplear el PS con el fin de modificar a un material mesoporoso del tipo MCM-41 para funcionalizarlo y con esto contribuir a evitar el crecimiento exponencial de residuos de poliestireno contaminantes para los ecosistemas y al generar un catalizador ácido, otorgando al poliestireno un uso posterior con valor agregado como catalizador, con lo que se evita que siga siendo considerado como un residuo. El presente trabajo se enfoca en sintetizar, caracterizar y evaluar el material mesoporoso MCM-41 funcionalizado con poliestireno útil para su aplicación en catálisis heterogénea ácida.

Metodología

Síntesis del MCM-41

Se disolvieron 0.3 g de Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTMABr) en una mezcla de 16 g de Hidróxido de Amonio (NH_4OH, 35 % en peso) y 63 g de agua desionizada durante 1 min hasta obtener una solución homogénea. Después se agregaron gota a gota bajo agitación vigorosa 1.36 g de tetraetil ortosilicato, 98 % (TEOS). La solución resultante se sometió a sonicación usando un generador de ultrasonido Bransonic modelo 5210E-DTH, con una frecuencia de 47 kHz y una potencia de 140 W a 30 °C, durante 2 h. La composición molar de la mezcla de reacción fue TEOS: 0.125 CTMABR: 69 NH_4OH: 525 H_2O. El precipitado resultante se filtró a vacío, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno a temperatura ambiente para posteriormente ser calcinado a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min de temperatura ambiente a 600 °C, manteniéndose en 600 °C durante 6 h (Vetrivel et al., 2010).

Síntesis del sulfonante

Se procedió a disolver 1 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y 0.3 mL de anhídrido acético $(CH_3CO)_2O$ en un matraz bajo condiciones inertes usando nitrógeno grado cromatográfico (N_2). Posteriormente, se enfrió la solución a 0 °C y bajo agitación vigorosa se agregaron 0.2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 90 % v/v, hasta lograr una solución homogénea (Salim, E. et al., 2021).

Funcionalización del MCM-41 con PSSA

En un matraz de fondo redondo se disolvió 1 g de PS de desecho (de un empaque) y 10 mL de diclorometano (CH_2CL_2). Después se añadió el agente sulfonante por 2 h, a 40 °C y bajo agitación. Para detener la sulfonación se agregó 1 mL de 2-propanol. El precipitado resultante se lavó con agua desionizada y se observó un cambio en su color de amarillo a blanco. Finalmente, el producto se secó a 60 °C por 3 h (Salim, E. et al., 2021), al PS sulfonado se le conoce como PSSA.

La funcionalización del MCM-41 con PSSA se realizó de la siguiente manera: 300 mg de MCM-41 sintetizado previamente se mezclaron en un matraz de fondo redondo con 10 mL de etanol y 15 mg de PSSA, correspondientes al 5% en peso PSSA, la mezcla resultante se mantuvo a 80 °C por 24 h. El precipitado final se filtró y se secó a temperatura ambiente.

Cuantificación de la acidez del PSSA-MCM-41

Se añadieron 200 mg de PSSA a una solución saturada de 20 mL de NaCl y se agitó por 24 h a temperatura ambiente. El filtrado resultante se tituló con una solución de Na_2CO_3 (5 mmol/L) (Wang et al., 2020).

La acidez se calculó con la siguiente ecuación:

$$A = \frac{[c(Na_2CO_3) \cdot V(Na_2CO_3)]}{w}$$

$$c(Na_2CO_3) = concentración\ de\ Na_2CO_3$$

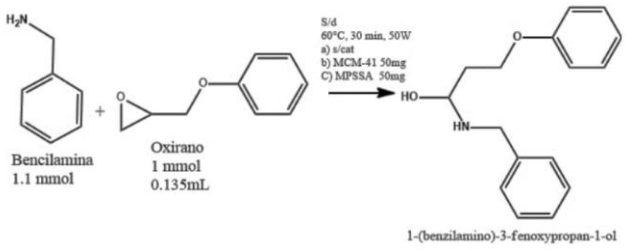
$$V(Na_2CO_3) = volumen\ \ Na_2CO_3$$

$$w = masa\ del\ PSSA$$

Se usaron dos muestras de 10 mL de la solución resultante de agitar por 24 h al PSSA en la solución saturada de NaCl (7.18 g en 20 mL de agua desionizada). Se utilizó una bureta de 10 mL y 4 gotas de la solución de rojo de metilo como indicador (el indicador se preparó disolviendo 0.66 mg de rojo de metilo en 10 mL de agua desionizada).

Evaluación catalítica

La evaluación catalítica del material se realizó en una reacción de síntesis orgánica como la obtención de un β aminoalcohol, de acuerdo con el esquema 1.



Esquema 1. Esquema de la reacción para la obtención de un β aminoalcohol.

En sustitución de catalizadores líquidos caros, peligrosos y no reciclables, que se han descrito en la literatura, se ha reportado el uso de catalizadores heterogéneos sintetizados expresamente para ese propósito, tal es el caso de sílicias, zeolitas, alúminas, arcillas y zirconias sulfatadas, entre muchos otros, que al final de la reacción se recuperan por filtración, se reactivan y se reutilizan en distintos ciclos de reacción (Hernández-Reyes et al., 2007, 2008).

Resultados y discusión

La figura 4 corresponde al difractograma del MCM-41 sintetizado por la técnica de ultrasonido. Se aprecian dos picos, el primero en 2θ = 2.65 con una distancia interplanar de 33.30 Å el cual corresponde al plano de difracción [100] y el segundo en 2θ = 4.49 con una distancia interplanar de 19.64 Å, el cual corresponde al plano [110] La intensidad del pico principal alcanza las 1274 unidades. La figura 4 corresponde al difractograma del PSSA-MCM-41 en el cual se aprecian dos picos, el primero en 2θ = 2.69 con una distancia interplanar de 32.84 Å el cual corresponde al plano de difracción [100] y el segundo en 2θ = 4.85 con una distancia interplanar de 18.20 Å, el cual corresponde al plano [110]. Del comparativo de ambos difractogramas se puede destacar que la incorporación del PSSA tuvo un efecto en la estructura del material, pues la intensidad del pico principal cayó abruptamente, además de que se desplazó hacia la derecha, sin embargo, se conserva después del tratamiento.

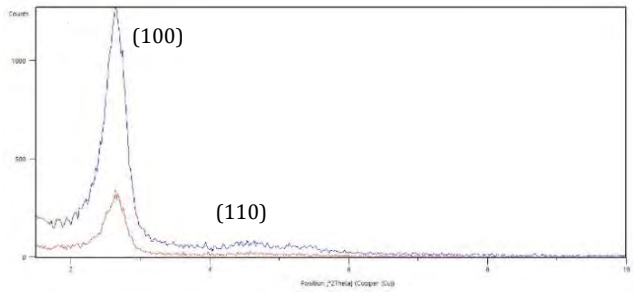


Figura 4. Difractogramas del MCM-41(azul) y del PSSA-MCM-41 (rojo).

La figura 5 muestra las curvas de pérdida de peso de la muestra MCM-41 y del PSSA-MCM-41. En el MCM-41 se observan cuatro máximos en la tasa de pérdida de peso el primero en 72.14 °C se debe al agua físicamente adsorbida que constituye alrededor del 2.5%w, el segundo a 217.92 °C relacionado con la descomposición del cetiltrimetilamonio (CTAB). El tercero a 273.86 °C por la combustión de especies de carbono restante, por ejemplo, trietilamina adsorbida, carbono residual y carbono depositado.

La cuarta a 427.70 °C, que se debe a la deshidroxilación de los grupos Si-OH (Zhao et al., 1997). En el PSSA-MCM-41 se pueden destacar 5 pérdidas de la primera a 63.12 °C, que corresponde al agua evaporada, la segunda a 245.67 °C por la descomposición del CTAB, otra a 416.61 °C a causa de la deshidroxilación de los grupos Si-OH y a la degradación del grupo $-SO_3^-$ del PSSA y a 551.86 °C por la ruptura de la cadena lateral del polímero PSSA.

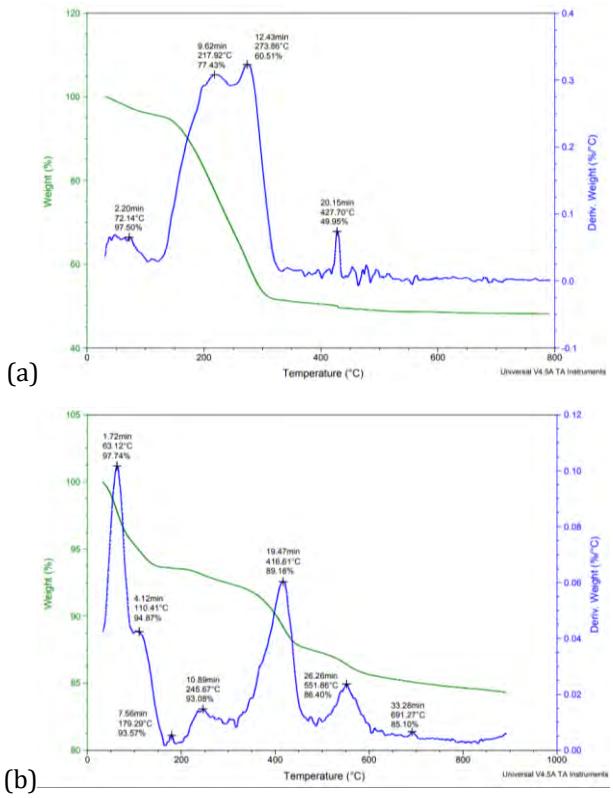


Figura 5. Termograma de (a) MCM-41 y (b) PSSA-MCM-41.

En el espectro de espectroscopia infrarrojo del MCM-41, mostrado en la figura 6, se aprecian dos bandas de gran intensidad en 1041.03 cm^{-1} y en 438.91 cm^{-1}, estas debidas a las vibraciones asimétricas de Si-O-Si, también se observa una banda en 813.56 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si (Hernández Gasca M. et al., 2015). En el espectro del PSSA-MCM-41 (figura 7) se aprecian las bandas típicas del material MCM-41 descritas anteriormente y como evidencia de la sulfonación del PSSA y la funcionalización en el MCM-41 porque se aprecian la banda en 959.41 cm^{-1} del grupo $-SO^{3-}$, así como las vibraciones de enlace de C=C y C-C del anillo de aromático en 1636.50 cm^{-1}. El proceso de sulfonación fue exitoso y como prueba se observa la adsorción de los grupos O-H de los grupos sulfonato en los números de onda de 3300-3400 cm^{-1}, y también hay

una vibración de los enlaces O=S=O del grupo sulfonato en 1234.65 cm^{-1}(Salim, E. et al., 2021).

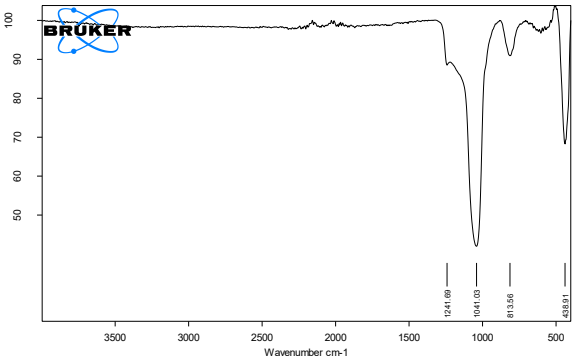


Figura 6. Espectro de FT-IR del MCM-41.

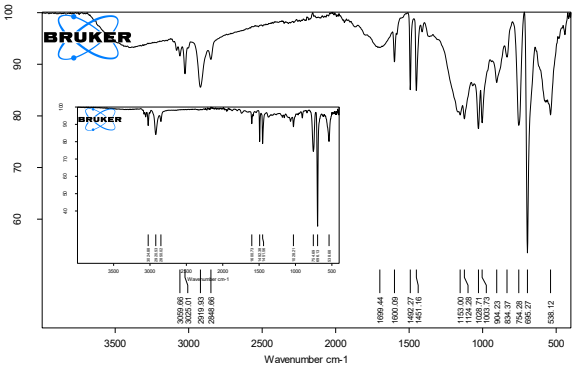


Figura 7. Espectros de FT-IR del PSSA-MCM-41 y del PSSA (recuadro interno).

En la micrografía de la figura 8 se puede observar que el MCM-41 sintetizado forma esferas de tamaño menor a 1 micra, lo cual corresponde a lo reportado previamente en la literatura (Lenarda et al., 2006). En la figura 9 se observa la morfología del material PSSA-MCM-41 similar a la del MCM-41.

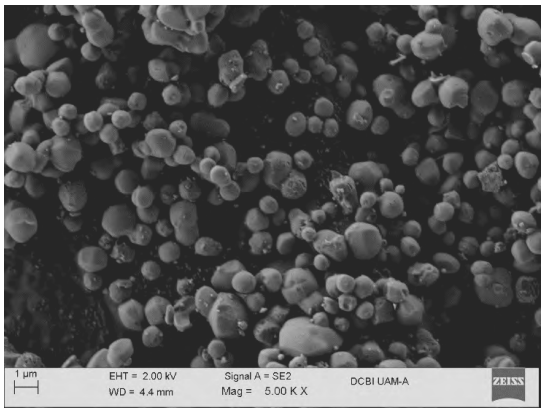


Figura 8. Micrografía del MCM-41 por MEB.

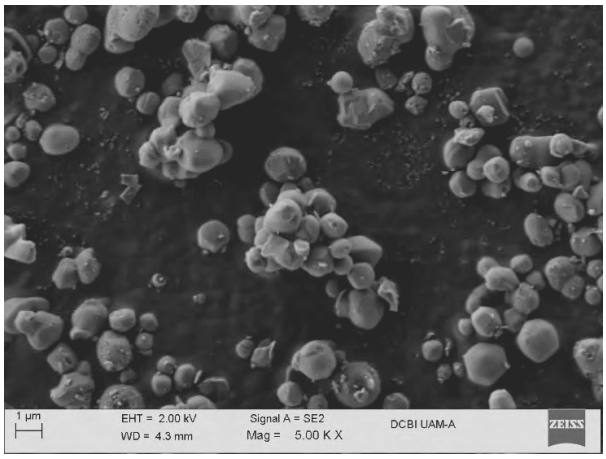


Figura 9. Micrografía por MEB del PSSA-MCM-41.

Las figuras 10 y 11 muestran el tamaño promedio de partícula del MCM-41 y del PSSA-MCM-41 respectivamente, con lo que se puede apreciar que existe un incremento en el tamaño de partícula después de la funcionalización.

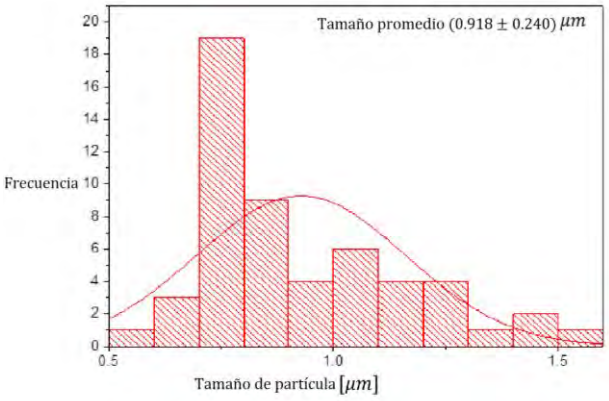


Figura 10. Histograma de tamaño de partícula del MCM-41.

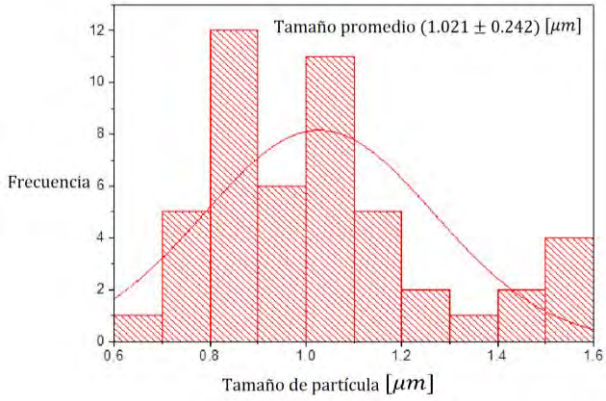
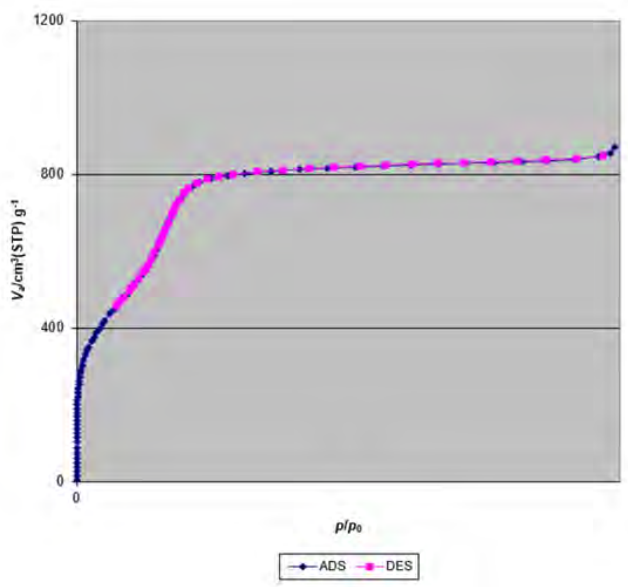
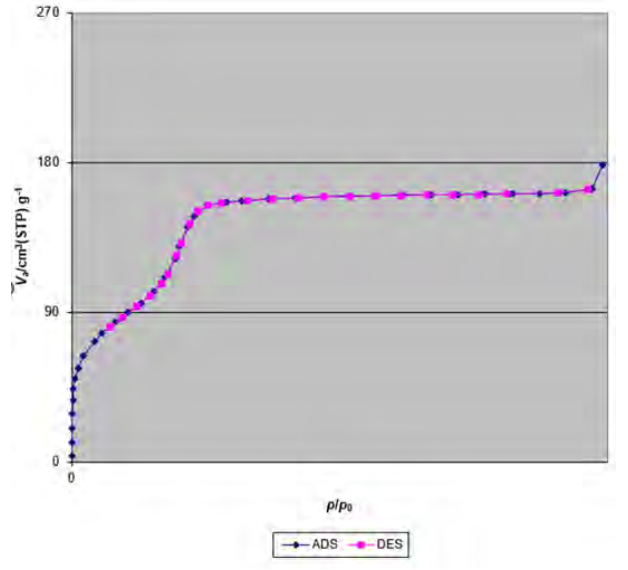


Figura 11. Histograma de tamaño de partícula del PSSA-MCM-41.

En la figura 12 se observan las isotermas del MCM-41 y del PSSA-MCM-41 las cuales corresponden al tipo IV de la IUPAC, el cual indica que el comportamiento de la adsorción en los mesoporos está determinado por la interacción del adsorbente y de las interacciones por las moléculas en estado condensado. (Thommes et al., 2015). En la tabla 1 se describen las características texturales de ambos materiales.



(a) MCM-41



(b) PSSA-MCM-41

Figura 12. Isotermas de fisisorción de (a) MCM-41 (b) PSSA-MCM-41.

Tabla 1. Comparación de datos entre MCM-41 y PSSA-MCM-41.

Material	Área [m^2/g]	Diámetro promedio de poro [nm]	Volúmen de poro [cm^3/g]
MCM-41	2558.25	1.3459	1.3428
PSSA-MCM-41	374.83	2.4236	0.2749

Los resultados de las mediciones de acidez por titulación se muestran en la tabla 2, con lo que fue posible confirmar que el material PSSA-MCM-41 tiene un carácter ácido como producto de la funcionalización con el poliestireno sulfonado.

Tabla 2. Comparación de datos entre MCM-41 y PSSA-MCM-41.

Material	Acidez [mmol/g]
PSSA	0.38875
PSSA-MCM-41	0.1

En resumen, los resultados de la evaluación se describen en la tabla 2. Se obtuvo un rendimiento cromatográfico del 61% en la reacción blanco, valor muy por encima del obtenido en la reacción catalizada por el MCM-41, lo anterior debido a la muy baja acidez conocida del soporte y por la adsorción de los reactivos en el mismo.

Por otra parte, se confirma que el PSSA-MCM-41 es un eficiente catalizador en la reacción modelo, lo cual se atribuye a su acidez.

Pese a que con el PSSA se obtuvo un resultado muy similar que con el PSSA-MCM-41, al evaluar el PSSA se pudo notar que no es posible recuperar el catalizador, pues se pierde en el medio de reacción una vez que cumple su función; aunque se puede categorizar como un catalizador sostenible pues se obtuvo de la modificación (sulfonación) de un desecho (el poliestireno expandido de un empaque), no constituye un catalizador tan sostenible como el PSSA-MCM-41 el cual sí es posible recuperar del medio de reacción por filtración.

Aunque la acidez del PSSA-MCM-41 es casi cuatro veces menor a la del PSSA, la gran área específica del MCM-41, le aporta al material en su actividad catalítica una buena distribución en sus centros ácidos y lo convierte en un buen catalizador.

Tabla 3. Rendimientos de reacción realizados con MCM-41, PSSA y PSSA-MCM-41.

Reacción	Rendimiento (%)
Blanco	61
MCM-41	17
PSSA	74
PSSA-MCM-41	76

Conclusiones

Se obtuvo poliestireno sulfonado (PSSA) a partir del polímero de desecho obtenido de un empaque de PS expandido, el cual se identificó y caracterizó satisfactoriamente. Con el PSSA obtenido, se funcionalizó el MCM-41 sintetizado por ultrasonido. Dicho material se empleó como soporte, se identificó también plenamente y se obtuvo con las características morfológicas, químicas y superficiales deseadas. Tanto el PSSA como el PSSA-MCM-41 presentaron acidez la cual se evidenció mediante una valoración química y una prueba catalítica en la síntesis de una molécula orgánica. Con la prueba anterior se demostró que el PSSA-MCM-41 es un buen catalizador heterogéneo que se puede recuperar y reutilizar. Con la caracterización fisicoquímica, demostramos que el material MCM-41 fue funcionalizado con PSSA manteniendo su morfología.

Agradecimientos

Al Dr. Eduardo Terrés Rojas del IMP por su participación en llevar a cabo la caracterización por difracción de rayos X (DRX); a la Dra. Elizabeth Rojas García y al I. Q. Juan Aguirre Aguilar por los análisis de fisisorción de nitrógeno, al I.Q. Luis Antonio Bello García por su apoyo en la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del Microscopio Zeiss SUPRA 55VP y al Laboratorio de Química de Materiales por el uso del cromatógrafo de gases FID Agilent 6890. DAB agradece al CONACYT por el reconocimiento SIN y por el apoyo económico brindado.

Referencias

Ángeles Beltrán, D. et al. (2003) Preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su.

Hernández Gasca M. et al. (2015) Funcionalización del MCM-41 caracterización y evaluación catalítica. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Hernández-Reyes, C. et al. (2007) Comparative Study of the Regioselective Synthesis of β-Aminoalcohols under Solventless Conditions Catalyzed by Sulfated Zirconia and SZ/MCM-41, *Molecules, 12, 2515–2532.*

Hernández-Reyes, C. et al. (2008) Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective Synthesis of β-Amino Alcohols Under Solvent-Free Conditions, *Molecules, 13, 977–985*.

Kwon, B.G. et al. (2015) Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution, *J. Hazar. Mater, 300, pp. 359–367.*

Lenard, M. et al. (2006) Toward the preparation of a nanocomposite material through surface initiated controlled/"living" radical polymerization of styrene inside the channels of MCM-41 silica, *J. Mat. Sci, 41(19), 6305–6312.*

De León-Condés, C.A. et al. (2019) A novel sulfonated waste polystyrene / iron oxide nanoparticles composite: Green synthesis, characterization and applications, *J. Env. Chem. Eng, 7(1). 102841- 102873.*

Martínez-Edo, Gabriel, Alba Balmori, Iris Pontón, Andrea Martí del Rio, and David Sánchez-García (2018). Functionalized Ordered Mesoporous Silicas (MCM-41): Synthesis and Applications in Catalysis. *Catalysts 8, no. 12: 617679.*

Salim, E., Afrizal, Zilfadli. (2021) Synthesis of Polystyrene Sulfonate and Its Characterization as a Polymer Electrolite Membrane, *AKTA KIMIA INDONESIA 6(1), 153–161.*

*Thommes, M. et al. (201*5) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem,* 87(9–10), 1051–1069.

Vartuli, J.C. et al. (1998) Potential Applications for M41S Type Mesoporous Molecular Sieves, *Stud Surf Sci Catal 117*, pp. 13–21.

Vetrivel, S., Chen, C.T. and Kao, H.M. (2010) The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41, New J. Chem., 34:10, 2109–2112.

Wang, Y. et al. (2020) Deep oxidative desulfurization of model fuels with sulfonated polystyrene as catalyst in ionic liquids. *J Taiwan Inst Chem Eng, 115, pp. 128–134.*

Zhao, X.S. et al. (1997) Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem. B, 101, 33, 6525–6531.*

Cerámicos

Vidrios de fosfato de sodio zinc co-dopados con Er^{3+}-Yb^{3+} como amplificadores de señal

Flores Rivera Frida Lissete[1], Medina Velázquez Dulce Yolotzin[1], Pérez Sánchez Grethell Georgina[1], Aldaya Garde Iván Aritz[2]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Estadual Paulista, Facultad de Ingeniería de Sao Joao de Boa Vista, Rua Quirino de Andrade, 215 - Centro - Sao Paulo/SP, C.E.P. 01049010. Brasil.

*Autor para correspondencia: al2202803041@azc.uam.mx

Recibido:
26/mayo/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Co-dopaje Erbio-Iterbio, caracterí sticas de ganancia, amplificador

Keywords:
Erbium-ytterbium co-dopant,
gain characteristic,
amplifier

RESUMEN

Actualmente existe un gran interes para el mejoramiento de los dispositivos de la red, como los amplificadores opticos, que deben cubrir un gran ancho de banda y generar una mayor ganancia que los disponibles actualmente. Por tal razon en este trabajo se realizo una sí ntesis de vidrios de fosfato de sodio-zinc co-dopados con Erbio e Iterbio y se caracterizaron por pruebas de transmision. Este tipo de vidrios tienen propiedades como, alta transparencia, bajo punto de fusion, alta estabilidad termica, alta densidad de ganancia que se debe a la alta solubilidad, bajo í ndice de refraccion y baja dispersion, lo que los hace optimos como amplificadores de senal. Los resultados nos confirman que al aumentar el dopaje del ion Iterbio la ganancia del amplificador aumenta lo que nos confirma que el ion Iterbio es un buen sensibilizador con el ion Erbio.

ABSTRACT

Currently there is a great interest for the improvement of network devices, such as optical amplifiers, which must cover a large bandwidth and generate a greater gain than those currently available. For this reason, a synthesis of sodium-zinc phosphate glasses co-doped with erbium and ytterbium was performed and were characterized by transmission tests. Such glasses have properties such as, high transparency, low melting point, high thermal stability, high gain density due to high solubility, low refractive index and low dispersion, which makes them optimal as signal amplifiers. The results confirm that by increasing the doping of the ytterbium ion the gain of the amplifier increases which confirms us that the ytterbium ion is a good sensitizer with the erbium ion.

Introducción

Los vidros dopados con elementos de tierras raras son materiales de interés para el desarrollo de dispositivos ópticos como luz, diodos emisores (LED), amplificadores ópticos, sensores y láseres. La importancia de los vidrios dopados con elementos de tierras raras radica en sus propiedades de emisión distintivas en varias regiones espectrales electromagnéticas i.e. visibles, infrarrojas y cerca del infrarrojo. Maaref, et al., 2019).

Las propiedades ópticas de los vidrios dependen de la composición química, que también define la estructura y naturaleza de los vidrios. La transparencia, la variedad de composiciones y la facilidad de producción hacen que los vidrios de ciertos óxidos sean más favorables y útiles como materiales huéspedes para iones de tierras raras.

Entre todos estos compuestos los vidrios de fosfato pueden almacenar energía óptica a mayores densidades que se pueden extraer de manera eficiente, por lo que reciben una mayor atención. Además, estos vidrios de fosfato poseen baja temperatura de fusión, baja temperatura de transición, altas transmisiones ultravioleta e infrarroja, alta transparencia, baja dispersión, gran solubilidad de iones de tierras raras y buenas propiedades termo ópticas. (Moustafa, and El-Egili, 1998).

Los vidrios a base de fosfato han demostrado en las últimas décadas ser un material huésped alternativo al vidrio de sílice, especialmente para aplicaciones de alta potencia por su extremadamente alto nivel de dopaje de iones tierras raras (RE por sus siglas en inglés), por lo que se habilitan dispositivos más compactos y activos.

Una característica importante de los vidrios de fosfato es su resistencia térmica y mecánica, que permite la realización de fibras ópticas que se pueden escindir, y la fusión empalmada con componentes de fibra óptica comercial a base de vidrios de silicato, permite así una integración más fácil de estas fibras en sistemas comerciales.

Se está evaluando un gran número de nuevos vidrios de fosfato debido a sus excelentes características, como un amplio rango ajustable del coeficiente de expansión térmica y bajo costo. (Hraiech, et al., 2018).

En la figura 1 podemos observar la estructura molecular de NaZn $(PO_3)_3$, en la cual el Sodio (Na) corresponde al color lila, el Zinc (Zn) al color gris, el Oxigeno (O) al color rojo y el Fosforo (P) al color naranja.

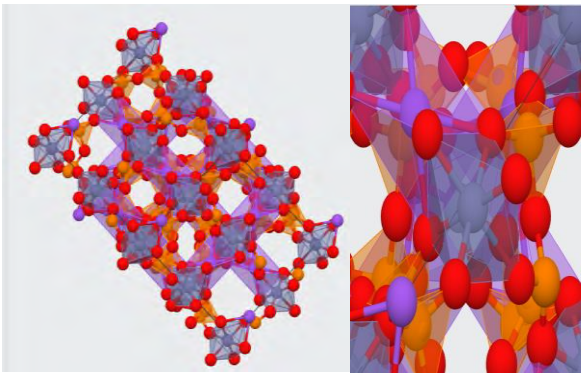


Figura 1. Estructura molecular de NaZn $(PO_3)_3$ (Hraiech, et al., 2018).

En específico desde 1995 el fosfato de zinc ha sido caso de estudio debido a que los vidrios pueden fabricarse de una manera un tanto más sencillo con contenidos de ZnO, además los intervalos de formación del vidrio de la mayoría de los otros fosfatos binarios son generalmente más limitados. (Brow et al., 1995)

El amplificador óptico dopado con Erbio (Er^{3+}) ha sido de bastante interés en los circuitos integrados optoelectrónicos (OEIC), entre otras áreas, debido a su alta ganancia. Se sabe que el modo de funcionamiento de cada ion excitado de erbio transfiere su energía a otro ion excitado, lo que hace que el ion aceptor sea promovido a un estado de mayor energía y el donante al relajarse pasa a un estado no radiactivo.

Para mejorar la ganancia de un amplificador se requiere un alto contenido de iones (Er^{3+}). Sin embargo, una alta concentración de Erbio reduciría el espacio entre los iones, es decir la superposición entre las nubes de electrones de iones Er^{3+} se vuelve severa, lo que causa la transferencia de energía entre los iones, aumentando la absorción del estado excitado, reduciendo en gran medida la eficiencia de la bomba y el rendimiento de la ganancia. (Vasudevan et al., 2017).

Por otro lado el elemento de tierras raras Iterbio, como sensibilizador, exhibe una mejor superposición entre el espectro de emisión de Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$–$^2F_{7/2}$) y el espectro de absorción de Er^{3+} ($^4I_{13/2}$–$^4I_{15/2}$) con una intensa absorción en el rango de longitud de onda desde 800 a 1080 nm, así mismo tiene un efecto de agrupamiento débil y una gran sección transversal de absorción en comparación con el Erbio, mediante la cual se puede lograr un alto nivel de dopante de iones de Iterbio (Yb^{3+}) en la matriz huésped, por lo que el co-dopaje Erbio-Iterbio (Er^{3+}-Yb^{3+}) puede mejorar de manera eficiente las características de ganancia de los amplificadores.

Los iones Yb^{3+} pueden separar en gran medida el espaciado de los iones Er^{3+}, y por lo tanto reduce eficientemente el número de grupos. Esto nos indica que el fenómeno de conversión ascendente puede ignorarse cuando existe una alta concentración de Yb^{3+}. Por lo tanto, podemos afirmar que los amplificadores ópticos co-dopados con Er^{3+}-Yb^{3+} tienen más aplicaciones potenciales que el amplificador óptico dopado con Erbio. (Wang et al., 2008; Shan-Hui et al., 2009; Langar et al., 2013).

En el presente trabajo se sintetizaron vidrios de fosfato de sodio zinc y se doparon con los iones Erbio e Iterbio, demostrando a traves de pruebas de transmisión que son candidatos optimos como amplificadores de señal.

Metodología

Sintesis de Vidrios $NaZn(PO_3)_3$

La metodología utilizada para la obtención de vidrios de fosfato de zinc con sodio, dopados con distintos iones consta de dos partes: preparación del polvo y obtención del vidrio. En cada una de las secciones de la metodología, se mencionan los materiales necesarios (precursores), para la obtención de los vidrios de NaZn $(PO_3)_3$ dopados con tierras raras. El procedimiento de la metodología se exhibe en la figura 2.

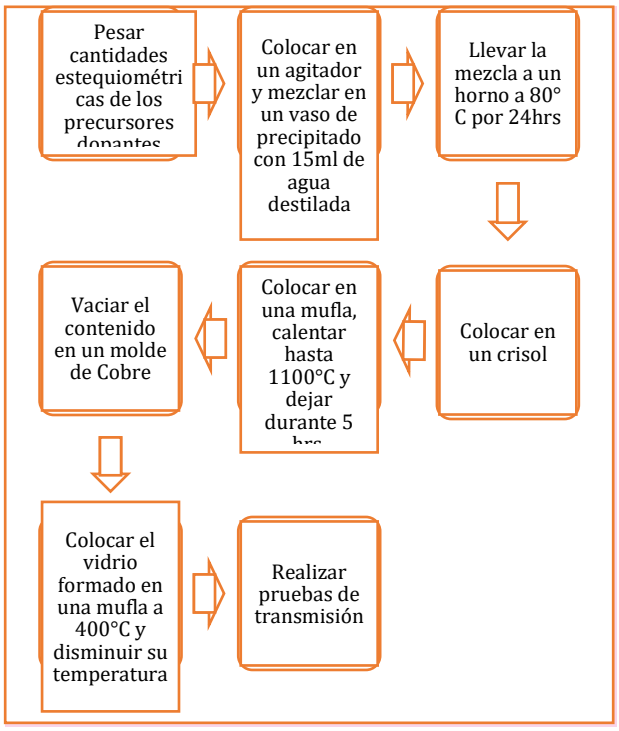


Figura 2. Esquema de la metodología para la fabricación de vidrios $NaZn(PO_3)_3$ dopados con los iones Er^{3+}-Yb^{3+}.

Las concentraciones de los iones Erbio y Erbio-Yterbio se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Relación porcentual de las concentraciones de los iones Er^{3+}-Yb^{3+} para vidrios de $NaZn(PO_3)_3$.

Muestra	Ion	Concentracion
A	Er	1.0%
B	Er-Yb	1.0%-1.0%
C	Er-Yb	1.0%-3.0%

A continuación, se muestran los vidrios obtenidos en la metodología descrita en la figura 3.

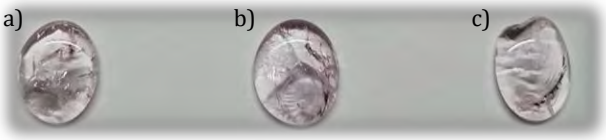


Figura 3. Vidrios de $NaZn(PO_3)_3$ dopados con a) 1.0%Er^{3+},b) 1.0%Er^{3+}-3.0%Yb^{3+} ,c) 1.0%Er^{3+}-1.0%Yb^{3+},15mm diámetro.

En la figura 3 se puede observar que al cambiar la concentración de los iones en cada vidrio se conserva la resistencia y transparencia de esta matriz, debido a que el $NaZn(PO_3)_3$ presenta una alta solubilidad con estos iones.

Caracterización por transmisión

Una vez obtenidos los vidrios se caracterizaron por pruebas de transmisión con el diagrama experimental mostrado en la figura 4.

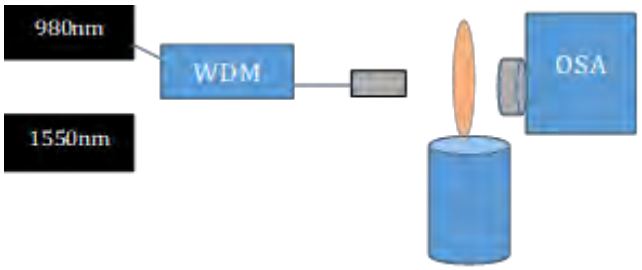


Figura 4. Diagrama experimental para pruebas de transmision en vidrios de $NaZn(PO_3)_3$.

A traves de un WDM se hicieron pasar dos señales de 980 nm y la otra señal de 1550 nm; el laser de 980 nm se encontraba conectado a una fuente de corriente controlada por voltaje; en la entrada del analizador de espectros (OSA) se encuentran los vidrios dopados buscando la mejor alineación en cada muestra de vidrio.

Resultados y discusión

La medida del coeficiente de ganancia usando una muestra no dopada como referencia es válida solo si el índice de refracción de las muestras dopadas y no dopadas, así como sus anchos son iguales. Si estos no se cumplen, entonces las condiciones pueden no ser exactas.

Una alternativa métrica, es la llamada ganancia de encendido y apagado, que se calcula usando sólo la muestra dopada considerando la proporción de la potencia de la señal cuando la bomba está encendida, y posteriormente apagada. En términos matemáticos, se da la ganancia on-off. (Ec.1).

$$G_{on-off|dB} = 10log_{10}\left[\frac{P_{sig}^{onn}}{P_{pump}^{off}}\right] \qquad \text{Ec.1}$$

Una ventaja adicional de la ganancia on-off es que considera las pérdidas en la señal de los dopantes cuando no hay potencia de bombeo, lo cual es importante en el diseño de amplificadores. La figura 5 muestra la máxima ganancia alcanzada de las 3 muestras de vidrio con una concentración de 1.0%Er^{3+}-1.0%Yb^{3+}.

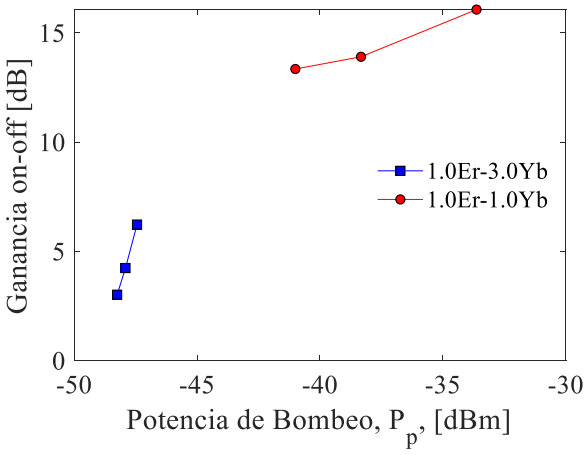


Figura 5. Ganancia [dB] vs Potencia de bombeo [dBm] Vidrios de $NaZn(PO_3)_3$ a las concentraciones de 1.0%Er-3.0%Yb, 1.0%Er-1.0%Yb.

En la figura 6 podemos observar que al introducir el dopaje con el ion Iterbio la ganancia aumenta significativaente,lo que nos confirma la buena solubilidad de estos iones en esta matriz y el iterbio como ion sensibilizador.

En la figura 7 la potencia de señal con el vidrio copado es mucho mayor que el vidrio monodopado con el ion Erbio.

La figura 8 muestra el mismo comportamiento que la potencia de señal mostrado en la figura 7, en comparacion con el vidrio monopado.

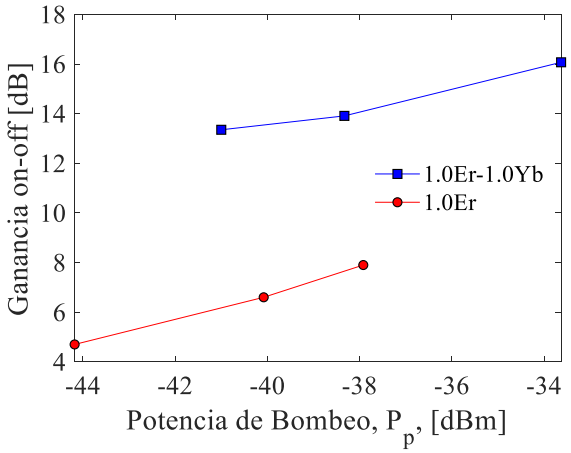


Figura 6. Ganancia [dB] vs Potencia de bombeo [dBm] Vidrios de $NaZn(PO_3)_3$ a las concentraciones de 1.0%Er-1.0%Yb, 1.0%Er.

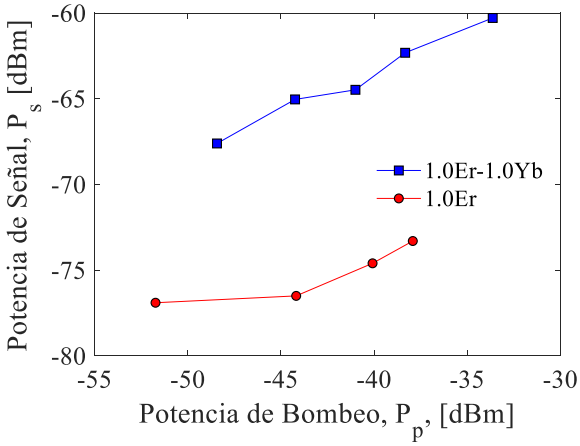


Figura 7. Potencia de señal [dBm] vs Potencia de bombeo [dBm] Vidrios de $NaZn(PO_3)_3$ a las concentraciones de 1.0%Er-1.0%Yb, 1.0%Er.

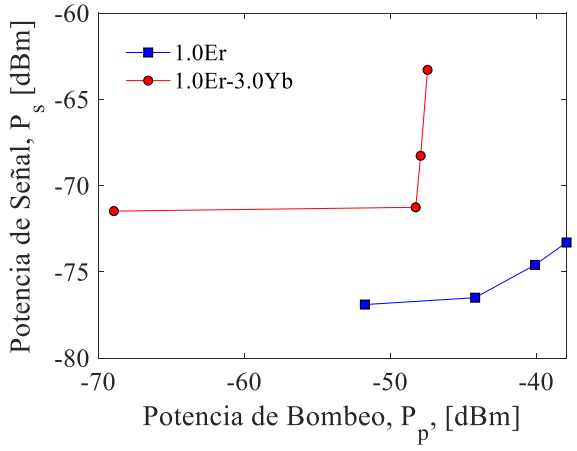


Figura 8. Potencia de señal [dBm] vs Potencia de bombeo [dBm] Vidrios de $NaZn(PO_3)_3$ a las concentraciones de 1.0%Er-3.0%Yb, 1.0%Er.

Conclusiones

De acuerdo con los vidrios obtenidos experimentalmente la mayor ganancia obtenida es de 16dB en una concentración de 1.0%·Er^{3+}-1.0%Yb^{3+} y la menor ganancia es de 8dB con 1.0%Er^{3+}.

Los resultados nos confirman que al introducir el co-dopaje con el ion Iterbio la ganancia aumenta significativamente, al llegar al 3.0% Iterbio la ganancia disminuye de 16dB a 9dB lo que nos indica que con 1.0Er^{3+}, el mejor co-dopaje de Iterbio es con 1.0%Yb^{3+}.

La máxima ganancia del amplificador depende de la correcta selección de parámetros de diseño, siendo la concentración el parámetro más significativo.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) le agradezco por la beca recibida durante mi instancia en Posgrado.

Referencias

Brow Richard K., Tallant David R., Myers Sharon T., Phifer Carol C., (1995). The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 191, 45-55.

Caldiño U., Lira A., Meza Rocha A., Camarillo N., Lozada Morales R. (2018). Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+}, Eu^{3+} and Dy^{3+}/Eu^{3+} for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Journal of Luminescence,194, 231-239.*

Hraiech S., Ferid M., Guyot Y., Boulon G. (2018). Spectroscopic characterization and temperature-dependent upconversion behavior of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped zinc phosphate glass. *Journal of Luminescence*, 197, 153–158.

Langar A., Bouzidi C., Elhouichet H., Férid M. (2013). Er-Yb codoped phosphate glasses with improved gain characteristics for an efficient 1.55 mm broadband optical amplifiers. *Journal of Luminescence,* 148, 249-255.

Maaref A. A. E, Shima B.K.S., Shaaban E. A., Abdel Wahaba, ElOkrd M. M. (2019). Optical properties and radiative rates of Nd^{3+} doped zinc-sodium phosphate glasses. *Journal of Rare Earths,37,3,253-259.*

Moustafa Y.M., El-Egili K., (1998). Infrared spectra of sodium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 240, 1–3, 144-153.*

Peyghambarian. (2005). Properties and structure of high erbium doped phosphate glass for short optical fibers amplifiers. *Materials Research Bulletin,* 40, 1433–1442.

Seneschal Karine, Smektala Frederic, Bureau Bruno, Le Floch Marie, Jiang Shibin, Tao Luo, Jacques Lucas, Nasser

Shanfeng Li, Min Zhang, Yang Peng, Qingyu Zhang, Mingshan Zhao, (2010). Rate equation model analysis on the infrared and up conversion emission of Er/Yb co-doped borate-silicate glass, *Journal of Rare Earths,* 28, 237.

Shan-Hui Xu, Zhong-Min Yang, Zhou-Ming Feng, Qin-Yuan Zhang, Zhong-Hong Jiang, Wen-Cheng Xu., (2009). Efficient Fibre Amplifiers Based on a Highly Er^{3+}/Yb^{3+} Codoped Phosphate Glass-Fibre *Chinese Phys.* 26.

Tanabe Setsuhisa, (2002). Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication. *C. R. Chimie* 5, 815–824.

Thermal P.Y Shih, (2004). Chemical and structural characteristics of erbium-doped sodium phosphate glasses. Materials *Chemistry and Physics, 84, 151-156.*

Vasudevan B., Sivasubramanian A., Ramesh Babu M. (2017). Optical study on Er-Yb Co-doped boro-tellurite glasses for optical amplifiers. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 19, 11-15.

Síntesis de pigmentos luminiscentes de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X =0.25, 0.5, 0.8), con estructura de perovskita

Caltenco Guzmán Itzel Daniela[1]*, Barrera González Adail[1], Chávez García María de Lourdes[1], García Mejía Tania Ariadna[1], Chavira Martínez Elizabeth[2]

[1]Laboratorio de Materiales Ceramicos, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Col. Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Ciudad de Mexico, C.P. 04510, Mexico.
[2]Instituto de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria. Cd. Mx., 04510 México.

*Autor para correspondencia: 309039280@quimica.unam.mx ORCID *: 0000-0001-7895-4056

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Perovskita,
pigmento ceramico,
síntesis por combustion

Keywords:
Perovskite,
ceramic pigment,
combustion synthesis

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la síntesis de pigmentos luminiscentes con base en la solución sólida de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (x= 0.25, 0.5, 0.8), vía combustión de geles, sin mineralizantes; en una etapa, a partir de los óxidos metálicos, ácido nítrico y urea a 500°C y cristalización a 1050°C. La caracterización, por difracción de rayos X de polvos y espectroscopía de absorción infrarroja, indicó la obtención de la fase con estructura de perovskita ortorrómbica, confirmando la formación de la solución sólida, con tamaño de partícula fina de 19 - 22 nm. Los pigmentos mostraron estabilidad a la temperatura de este estudio a 1000°C. El color visual observado, varió de blanco a rosa pálido, en función del aumento de la cantidad de Eu^{3+}. La luminiscencia analizada con lámpara de luz Uv-Vis, a 254 y 365 nm fue de color naranja intenso a violeta. Los pigmentos mostraron estabilidad hasta 1000°C, aplicados sobre cerámica sin vidriar.

ABSTRACT

The purpose of this work was the synthesis of luminescent pigments based on the solid solution of $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (x= 0.25, 0.5, 0.8), via gel combustion, without mineralizers; in one stage, from metal oxides, nitric acid and urea at 500°C and crystallization at 1050°C. The characterization by powder X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy indicated the obtaining of the phase with orthorhombic perovskite structure, confirming the formation of the solid solution, with a fine particle size of 19 - 22 nm. The pigments showed stability at the temperature of this study at 1000°C. The visual color observed varied from white to pale pink, depending on the increase in the amount of Eu^{3+}. The luminescence analyzed with a UV-Vis light lamp, at 254 and 365 nm, went from bright orange to violet. The pigments showed stability up to 1000°C, applied on unglazed ceramic.

Introducción

Los pigmentos cerámicos proveen de propiedades termoestables, con resistencia al ataque físico y químico, son insolubles en la matriz, a la que se le imparte coloración homogénea, sin modificación de la misma (Molinari, et al., 2020; Monros et al., 2013).

El mercado global de pigmentos inorgánicos se estima en 10.1 billones USD para el 2030; en este periodo, el incremento demográfico será cercano al 13%; con el consecuente aumento en la demanda de materiales de construcción, pinturas industriales, decoración y tintas cerámicas (TMR, 2020).

En México, la industria de los pigmentos cerámicos ha estado representada por los derivados del óxido de titanio (86.7%) para el color blanco; el óxido de hierro para obtener tonos marrones y marrones rojizos; el negro del óxido de manganeso; óxidos de cromo con óxidos de hierro para azul, amarillo, rojo pardo y grises, entre otros; óxidos de cromo y cobalto para verdes azulados, entre otros; con los molibdatos naranjas y rojo carmín con óxidos de estaño; óxidos de antimonio, de estaño y minio para amarillos; entre otros metales de transición, éstos junto con los aditivos y mineralizantes, producen desechos tóxicos para la salud. (Huajing et al., 2015; Pimentel et al., 2017). Con el objetivo de reemplazarlos, por sustancias menos tóxicas y amigables con el ambiente, como son los lantánidos, que ofrecen toxicidad baja, con prestaciones adicionales; como son, sus propiedades luminiscentes y magnéticas, entre otras, ampliando el campo de aplicaciones a los materiales cerámicos funcionales (Chavarriaga et al., 2020; Divya et al., 2021; Ziganshina et al., 2020).

En nuestro país se requiere innovación tecnológica, con investigación y desarrollo de los pigmentos cerámicos luminiscentes, requeridos en la industria de la construcción; en las rutas de escape; los revestimientos, los plásticos, las pinturas, las tintas de impresión y los esmaltes, entre otros (Chen et al., 2018; ANIQ, 2020).

Los pigmentos luminiscentes con base en lantánidos con estructura tipo perovskita desarrollan colores prometedores sin problemas ambientales y de salud. En este sentido, el estudio del compuesto $Gd_{0.07}Eu_{0.93}AlO_3$, con estructura de perovskita ortorrómbica, de coloración blanca, mantuvo sus propiedades pigmentantes, aplicado en gres sin vidriar, al menos a 1000°C. El cual se preparó por el método de combustión de geles, cristalizado a 1060°C, con tamaño de partícula de 44.13 nm; desarrolló luminiscencia rosa a longitudes de 254 nm y comportamiento paramagnético con valor de $1.93x10^{-3}$ m^3Kg^{-1}; ideal para el desarrollo de materiales cerámicos multifuncionales (Barrera et al., 2019; 2020).

Los estudios en el sistema de los aluminatos de gadolinio con europio con estructura perovskita ortorrómbica han sido estudiado por sus propiedades luminiscentes, $GdAlO_3$, con concentraciones de Eu^{3+}: 0.5 a 12%, preparados por el método cerámico de estado sólido (Upadhyay et al., 2015) y por el de sol-gel (Xiaorui et al., 2012; Matos et al., 2011). En la síntesis por coprecipitación, con cristalización a 1000°C, para la composición del 4% de Eu^{3+}, se desarrolló el máximo de luminiscencia (Xiaorui et al., 2012); su estudio se relacionó con la emisión naranja rojizo, identificando la transición $^5D_0$-$^7F_2$ a 618 nm, junto con las adicionales, entre 583 – 600 nm; las cuales contribuyeron a la reproducción cromática y luminiscente (Xiaorui et al., 2012).

Los compuestos de composición $Gd_{0.99}Eu_{0.01}AlO_3$, $Gd_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$, $Gd_{0.95}Eu_{0.05}AlO_3$, $Gd_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, $Gd_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$ y $Gd_{0.89}Eu_{0.11}AlO_3$, se estudiaron para su aplicación en diodos emisores de luz y como fósforo en rayos X (Jisha et al., 2015; 2017). Así mismo, los estudios de termometría en $Gd_{0.96}Eu_{0.04}AlO_3$, mostraron la permanencia de su luminiscencia de 293 a 793 K (Lojpur et al., 2016).

El estudio cristalográfico de la composición $Gd_{0.05}Eu_{0.5}AlO_3$ sintetizada, por el método cerámico a 1449 °C, confirmó la estructura ortorrómbica de la perovskita; y, proporcionaron los datos de difracción de rayos X (Vasylechko et al., 2013).

La investigación de la literatura muestra que, los estudios en el sistema $GdAlO_3$:Eu^{3+} han sido limitados a composiciones con contenidos de Eu^{3+}, del 0.5 al 12% (Upadhyay et al., 2015; Xiaorui et al., 2012; Matos et al., 2011; Jisha et al., 2015; 2017; Lojpur et al., 2016); sólo, se conoce una publicación para Eu^{3+} al 50% (Vasylechko et al., 2013) y en el extremo de Eu^{3+} al 93% (Barrera et al., 2019; 2020). Estos resultados fundamentan la posibilidad de formar una solución sólida en todo el intervalo de composiciones, con propiedades luminiscentes y pigmentantes, en donde, por cierto, en estas últimas la investigación ha sido casi nula.

La producción de pigmentos cerámicos a escala industrial se realiza por el método cerámico tradicional con reacción por estado sólido, arriba de 1000°C; que, combina tratamientos térmicos prolongados y múltiples; con etapas posteriores de molienda, adición de mineralizantes, las cuales incorporan algunas impurezas junto con los elementos de molienda. Mientras que, la síntesis por combustión de geles es un método sencillo

en la preparación de partículas cristalinas de tamaño nanométrico, con composición deseada por el control

La propuesta inicial de la combustión de geles por Patil involucró nitratos metálicos y un combustible orgánico; a través de una reacción redox entre el combustible y los oxidantes, con evolución rápida de gases (Kingsley y Patil, 1988). Al alcanzar la temperatura de ignición del combustible, el medio de reacción disipa calor, forma una espuma sólida, con molturación posterior en la obtención de un polvo ultrafino de tamaño nanométrico (Deganello y Tyagi, 2018).

El propósito de este estudio fue la síntesis de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$ (X =0.25, 0.5, 0.8), en el desarrollo de la solución sólida del sistema con estructura ortorrómbica tipo perovskita, por el método de combustión de geles en una etapa, modificada de la propuesta original de Patil; a través la formación in situ de los nitratos por medio de la reacción entre los óxidos metálicos, el ácido nítrico y el combustible. La caracterización estructural, se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX) de polvos y espectroscopía de absorción de infrarrojo (FTIR). La estabilidad térmica a través del análisis simultáneo de termogravimetría y térmico diferencial de barrido (TG-DSC). Las propiedades de color y luminiscencia se analizaron por inspección visual; en el caso de la luminiscencia, con una lámpara de UV-Vis a 254 y 365 nm. Las pruebas de estabilidad térmica de los pigmentos sobre arcilla roja sin vidriar hasta los 1000°C.

Metodología

Para la síntesis de los aluminatos de gadolinio europio $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X=0.25,0.5,0.8), por el método de combustión se utilizaron reactivos analíticos: Gd_2O_3 (99.9%), Eu_2O_3 (99.9%), $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, H_2O desionizada, HNO_3 y, urea, CH_4N_2O (99.8%) como combustible. La reacción procedió para 2.5 g de producto, a partir de los óxidos de tierras raras en ácido nítrico a 60 °C hasta su disolución y agitación constante; con adición del nitrato de aluminio, la urea y agua desionizada, manteniendo la temperatura y la agitación hasta la formación del gel. Una vez obtenido el gel, la reacción de combustión procedió en una mufla precalentada a 500°C, temperatura de ignición de la urea, por 10 s, con expulsión de gases y la formación de una espuma sólida, la cual se molturó y se sometió al proceso de cristalización a 1050°C por 24 h para su caracterización posterior.

Técnicas de caracterización

La difracción de rayos X (DRX) se realizó para la identificación de fases, con un difractómetro Bruker D8 estequiométrico preciso; se desarrolla alrededor de los 500°C en segundos (Saji et al., 2017).

Advance, radiación de Cu $K_{\alpha1}$ con filtro de Ni, λ=1.5406 Å de 10° a 70° de 2θ.

El tamaño de partícula, D, se calculó con la ecuación de Scherer (Uphadyay et al., 2015):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{(ec.1)}$$

Donde K es la constante de Scherer con valor de 0.94; $\lambda_{CuK\alpha1}$= de 1.5406 Å; β es el ancho medio máximo y θ es el ángulo de Bragg.

El análisis por espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) para la caracterización de los modos vibración estructural se realizó en un equipo Spectrum 400 Universal ATR sampling accesory, en el infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1}, con 64 barridos.

La estabilidad térmica se estudió utilizando la técnica simultánea de calorimetría diferencial de barrido y termogravimétrico (TG-DSC), en un equipo Q600 de TA instruments; en atmósfera de aire hasta 1100 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Resultados y discusión

La síntesis de pigmentos en el sistema de solución sólida de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, X=(0.25, 0.5, 0.8), por el método de combustión de geles se llevó a cabo, según la reacción química, siguiente:

$$\frac{(1-x)}{2}Gd_2O_3+\frac{x}{2}Eu_2O_3+4HNO_3+Al(NO_3)_3+5CH_4N_2O \xrightarrow{500°C/H_2O} Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3+ 5CO_2+ 6N_2+ 5NO_y +12H_2O$$

Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de $Gd_{(1-X)}$ Eu_XAlO_3, con X= 0.25, 0.5, 0.8, mostraron, señales intensas y definidas de una perovskita ortorrómbica relacionada a la fase de composición $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$, (dhkl (Å): 3.7233, 2.6331x, 1.5218; JCPDS 00-024-0430) (Vasylechko et al., 2013). Para $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$, se identificó la fase pura, sin señales adicionales. Mientras que, para las composiciones $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, se observaron señales pequeñas identificadas del óxido de gadolinio Gd_2O_3 (dhkl (Å): 2.9708x, 2.9172, 2.4261; JCPDS 00-012-0474), figura 1.

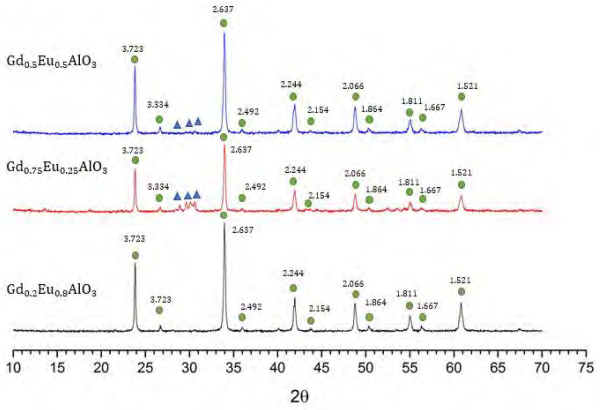


Figura 1. Difractogramas de rayos X de $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ y $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$. ● $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ ▲ Gd_2O_3.

En la tabla 1 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de partícula, D, por medio de la ecuación de Scherer (Uphadyay et al., 2015).

Tabla 1. Tamaño de partícula de las perovskitas $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$ X=(0.25, 0.5, 0.8) a 1000 °C.

Composición	D (nm)
$Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$	22.068
$Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$	19.615
$Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$	19.901

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

El análisis por espectroscopía de FTIR de los compuestos de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X = 0.25, 0.5, 0.8), presentó las señales características en 488-489 y 423 cm^{-1} relacionadas al estiramiento del enlace Al-O; y para, las bandas en 415, 656 y 550 cm^{-1} se correlacionaron las interacciones del Gd-O y Eu-O respectivamente (Matos et al., 2011; Wang 2008), figura 2.

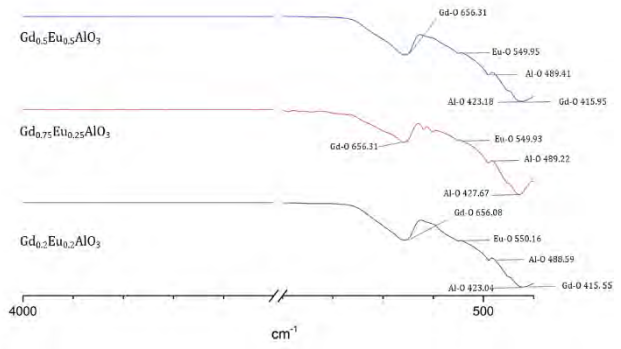


Figura 2. Espectro de absorción de FTIR de las perovskitas de $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ y $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$.

Análisis térmico simultáneo (SDT)

Los resultados para la composición $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$, de las curvas del análisis termogravimétrico, en verde y de la calorimetría diferencia del barrido, en azul, mostraron una señal a 200°C; la cual coincide en ambos casos, debido a la pérdida de humedad (Matos et al., 2011). En el caso de las composiciones $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X = 0.25, 0.5), los resultados fueron similares.

El análisis de la curva de TG manifestó la estabilidad de los pigmentos sin pérdida de peso desde 250 hasta 1100 °C; sin señales endotérmicas y exotérmicas pronunciadas en su curva de DSC, figura 3.

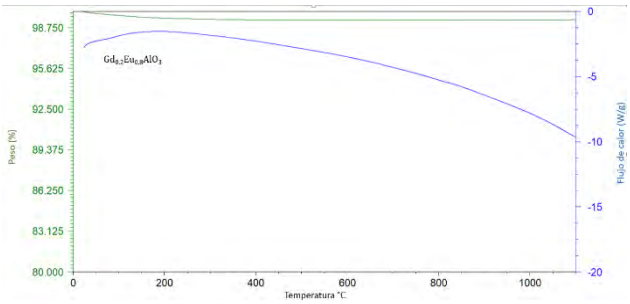


Figura 3. Análisis STD del $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$.

Color y luminiscencia

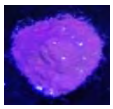
Los aluminatos de gadolinio en función del aumento de la cantidad de Eu^{3+}: 0.25, 0.5, 0.8, por inspección visual, con luz natural, desplegaron colores de blanco, para $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, hacia el rosa pálido para las composiciones $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ y $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$.

La luminiscencia, en el sistema $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X = 0.25, 0.5, 0.8,), se obsevó a 254 nm y a 365 nm, bajo una lámpara de Uv-Vis, tabla 2. La intensidad de la luminiscencia disminuyó gradualmente cuando aumentó la cantidad de europio en la composición.

Los compuestos $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ presentaron luminiscencia color naranja intenso a 254 nm, mientras que, a 365 nm, la luminiscencia no cambió, sólo, se atenúo, tabla 2.

La composición $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$ mostró luminiscencia tenue de color naranja a 254 nm, con un cambio de color violeta intenso a 365 nm, tabla 2.

Tabla 2. Imágenes de las perovskitas $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$, $Eu_{0.8}Gd_{0.2}AlO_3$ en luz natural y bajo una lámpara de UV-Vis a 254 y 365 nm.

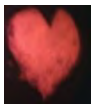
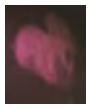
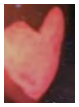
Composición	Luz natural	λ=254 nm	λ=365 nm
$Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$			
$Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$			
$Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$			

La solución sólida de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, X=(0.25, 0.5, 0.8), de acuerdo con su análisis de DRX confirma que todas las composiciones tienen una estructura ortorrómbica de tipo perovskita, la cual coincide con la composición $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ (Vasylechko 2013), consistente con las mediciones del análisis de FTIR.

En el caso de la composición $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$ se aprecia una fase bien cristalizada; aunque en las composiciones con valores de X de 0.25 y 0.5, se detectaron señales pequeñas adicionales del Gd_2O_3, en forma de impureza. Lo cual sugirió una reacción incompleta; ya que Vasylechko obtuvo la fase pura para X igual a 0.5, de perovskita ortorrómbica; así mismo, para las composiciones de $GdAlO_3$:Eu^{3+} (Eu^{3+}: 0.5 a 12%), las investigaciones mostraron la incorporación del Eu^{3+} en el GdAlO3 de la estructura ortorrómbica (Upadhyay et al., 2015; Xiaorui et al., 2012; Matos et al., 2011).

La estabilidad térmica del color de los pigmentos, cristalizados a 1000°C, fue probada sobre una superficie de cerámica roja sin vidriar desde 500 hasta 1000°C, por 24 h. El color y la luminiscencia de las composiciones de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X = 0.25, 0.5, 0.8,), se conservaron, sólo, se atenuaron, tabla 3.

Tabla 3. Imágenes de los pigmentos $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X=0.25, 0.5, 0.8) aplicados sobre cerámica sin vidriar en luz natural y bajo la lámpara de UV-Vis a 254 y 365 nm.

Composición	Luz natural	λ=254 nm	λ=365 nm
$Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$			
$Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$			
$Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$			

La síntesis de pigmentos en el sistema de solución sólida de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, X=(0.25, 0.5, 0.8), por el método de combustión de geles, desarrollaron estructura de perovskita ortorrómbica, con propiedades luminiscentes; por medio de la reacción siguiente:

$$\frac{(1-x)}{2}Gd_2O_3+\frac{x}{2}Eu_2O_3+4HNO_3+Al(NO_3)_3+5CH_4N_2O \xrightarrow{500°C/H_2O} Gd_{(1-X)}Eu_xAlO_3+ 5CO_2+ 6N_2+ 5NO_y +12H_2O$$

Lo cual, respalda la disolución del Eu^{3+} en la estructura anfitriona del aluminato de gadolinio para la formación de una solución sólida en el intervalo completo de composición; con propiedades pigmentantes y luminiscentes (Barrera et al., 2020).

Las perovskitas $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, (X=0.25, 0.5, 0.8) desarrollaron emisión fluorescente, color naranja; el cual, corresponde a la transición $^5D_0$-$^7F_2$, debida a la transferencia de carga en el aluminato de gadolinio ortorrómbico, en donde, los iones de Eu^{3+} sustituyen a los iones Gd^{3+}; estos resultados están de acuerdo con los estudios de luminiscencia, realizados en las perovskitas de $Gd_{0.95}Eu_{0.05}AlO_3$ y $Gd_{0.88}Eu_{0.12}AlO_3$ (Jisha et al., 2015; Venkatesh et al., 2019; Xiaorui et al., 2012). La luminiscencia, a 254 nm, es intensa y se suaviza en función del aumento de la cantidad de Eu^{3+}. En cuanto a $Gd_{0.2}Eu_{0.8}AlO_3$, a 365 nm, presenta luminiscencia de color violeta, de acuerdo a la literatura consultada, no se encontraron estudios relacionados.

La coloración y luminiscencia de los pigmentos aplicados sobre la cerámica sin vidriar se atenuaron, después de 24h a 1000 °C.

El tamaño de partícula cristalino de la solución sólida $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$ se encuentra en el intervalo de 19 - 22 nm; debido a que, el polvo fino de escala nanométrica, favorece a los pigmentos cerámicos en las formulaciones de pintura, éste tamaño de partícula permite la dispersión uniforme y una mezcla homogénea con los aditivos (Fernández et al., 2015). Sin operaciones de molienda, sólo, una molturación ligera, para su dispersión y aplicación directa como pigmento cerámico.

Las pruebas de estabilidad del pigmento hasta 1100°C, estuvieron de acuerdo con el análisis térmico.

El método de combustión de geles es una alternativa sustentable para la producción de pigmentos cerámicos a escala industrial, ya que cumple con las características siguientes (Deganello y Tyagi, 2018):

- Ahorro de energía y tiempo
- Eficiente
- Precursores amigables con el medio ambiente
- Minimiza residuos al no utilizar mineralizantes
- Escalable

Esto ofrece la oportunidad de contar con la información para la investigación, desarrollo e innovación en la industria cerámica en nuestro país; así como formar personal especializado en un área con nichos de desarrollo y crecimiento como es la preparación de pigmentos cerámicos luminiscentes.

Conclusiones

Los pigmentos cerámicos luminiscentes de partícula fina, 19 – 22 nm se sintetizaron en el sistema de solución sólida $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, X=(0.25, 0.5, 0.8), vía combustión de geles, en una etapa, por medio de los óxidos metálicos en ácido nítrico y urea a 500 °C por 10 s, cristalizados a 1050 °C por 24 h. El proceso es energéticamente económico y atractivo en ausencia de mineralizantes en comparación con el método cerámico tradicional.

Los estudios de DRX y FTIR confirman la formación de la solución sólida en las tres composiciones, con estructura ortorrómbica tipo perovskita. En el caso de $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Gd_{0.5}Eu_{0.5}AlO_3$ presentaron señales adicionales de intensidad baja del Gd_2O_3.

El desarrollo de color en los pigmento, de perovskita $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$, en función de la temperatura y de su tamaño cristalino, de 19 -22 nm, favorece su aplicación en cerámica roja sin vidriar. Los cuales mostraron estabilidad térmica hasta los 1000 °C, de acuerdo al resultado del análisis térmico; con una atenuación del color y de su luminiscencia a 254 nm y 365 nm.

En los pigmentos $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$ el aumento de la cantidad de Eu^{3+} les imparte color de blanco a rosa tenue. Las perovskitas desarrollan luminiscencia a 254 nm de color naranja, la cual disminuye con el incremento de la cantidad de Eu^{3+}, el comportamiento se atenúa a 365 nm; excepto para la composición $Eu_{0.8}Gd_{0.2}AlO_3$, que, cambia su color a violeta. Estos resultados muestran que la solución sólida de estos aluminatos de gadolinio y europio, presentan potencial en aplicaciones, como pigmentos luminiscentes especialmente útiles para impartir color en cerámica en el desarrollo de materiales multifuncionales.

Se sugiere continuar el estudio de la síntesis de los pigmentos luminiscentes de la solución sólida completa de $Gd_{(1-X)}Eu_XAlO_3$ con X= 0.0 hasta 1.0, con estudios de color y luminiscencia, por medio de las mediciones por medio de espectroscopía de emisión de fluorescencia UV y espectroscopía de luz UV-Vis; así como, el cálculo de las coordenadas cromáticas. Así como pruebas adicionales de estabilidad y control del color.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto 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. A la I.Q Reyes Morales, del Laboratorio de Análisis Térmico del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Referencias

ANIQ- Anuario Estadístico de la Industria Química, Volumen y producción Pigmentos y cerámicos (2022). Retrieved June 8. (2022). From https://aniq.org.mx/anuario/2022/cap14.html

Barrera González A., Chávez García M.L., García Mejía T.A., Carreto Cortés J.M.E. (2019). Síntesis de aluminatos de tierras raras tipo perovskita para pigmentos luminiscentes. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 5,* 361-368.

Barrera A., Chavira E., Chávez M.L., García T.A., Carreto J.M.E. (2020). Perovskite gels combustion synthesis from rare earth aluminates. Development of multifunctional properties. *MRS Advances,* 5, 3301-3313. doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1557/adv.2020.444.

Chavarriaga E., Lopera A., Bergmann C., Alarcón J. (2020). Efecto de la sustitución de Co^{2+} por Mg^{2+} en el color de pigmentos cerámicos $CoCr_2O_4$ sintetizado por combustión en solución. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 59*, 176-184.

Chen Q., Li J., Wang W. (2018). Synthesis and luminescence properties of Tb^{3+}/Eu^{3+} codoped $GdAlO_3$ phosphors with enhanced red emission. *Journal of Rare Earths, 36,* 924-930. doi.org/10.1016/j.jre.2018.01.014.

Deganello F., Tyagi A.K. (2018). Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of materials, 64,* 23-61. doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001.

Divya V., Divya J., Kumar A. (2021). Environmentally benign rare earth pigments: effect of calcium dopant and tuning of bandgaps for different color hues. *Pigment & Resin Technology.*

Fujihara S. (2015). Creation of multiple optical functions based on structural control of inorganic luminescent materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan, 123*, 630-636.

Hossain A., Roy A., Sakthipandi K. (2019). The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: An overview. *Ceramics International, 45*, 4152-4166.

Huajing G., Yang H, Wang S., Zhao X. (2018). Optical and electrochemical properties of perovskite type $MAlO_3$ (M=Y, La, Ce) pigments synthesized by a gamma-ray irradiation assisted polyacrylamide gel route. *Ceramics International, 44,* 14754-14766. doi.org/10.1016/ j.ceramint.2018.05.105.

Jisha P.K., Naik R., Prashantha S.C., Nagabushana H., Sharma S.C., Nagaswarupa H.P., Anantharaju K.S., Prasad B.D., Premkumar H.B. (2015). Facile combustion synthesized orthorhombic $GdAlO_3:Eu^{3+}$ nanophosphors: Structural and photoluminescence properties for WLEDs. *Journal of Luminescence. 163,* 47-54. doi.org/ 10.1016/j.jlumin.2015.03.006.

Kingsley J.J. and Patil K.C. (1988). A novel combustion process for the synthesis of fine particle alfa-alumina and related oxide materials. *Materials Letters, 6*, 427-432.

Lojpur V., ´Culubrk S., Medic 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 J. (2011). Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorganica Chimica Acta*, *375*, 63-69.

Molinari C., Conte S., Zanelli C., Ardit M., Cruciani G., Dondi M. (2020). Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design. *Ceramics International, 46,* 21839-21872. doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.302.

Monros G. (2013). Encyclopedia of Color Science and Technology.doi.org.10.1007/978-3-642-27851-8_181-3

Rahman E. A. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal, 27,* 817-829. doi.org/ 10.1016/j.jsps.2019.05.003.

Saji S.K., Vinodkumar R., Eappen S.M., Sobhana W. (2017). Optical and dielectric characterization of gadolinium aluminate ceramic nanoparticles synthesized by combustion technique. *Materials Chemistry and Physics, 193,* 189-198. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017. 02.024.

Sajwan R., Tiwari S., Harshit T., Singh A. (2017). Recent progress in multicolor turning on rare earth doped gadolinium aluminate phosphors $GdAlO_3$. *Optical and Quantum Electronics, 49,* 344.

Sheethu J., Joshy D., Narendranath S.B., Periyat P. (2019). Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 194,* 7-27. doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.037.

Shilpa C.J., Jayaram A.K., Dhananjaya N., Nagabhushana H., Prashantha S.C., Sunitha D.V., Sharma S.C., Shivakumara., Nagabhushana B.M. (2014). $GdAlO_3:Eu^{3+}:Bi^{3+}$ nanophosphor: Synthesis and enhancement of red emission for WLEDs. *Spectrochimica Acta Part A; Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 133,* 550-558. dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.082.

TMR- Inorganic Color Pigments Market To Reach Valuation of US$ 10.1 Bn By 2010: Transparency Market Research. Retrieved June 8. From https://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/inorganic-color-pigments.htm

Vasylechko L. (2013). Semiconductor electronic Dept., L´viv Polytechnic National Univ., Ukraine. ICDD Grant-in-Aid.

Venkatesh R., Pratibha S., Dhananjaya N., Manohara S.R., Nagaraju G. (2019). Study of optical and dielectric properties of alkali metal cation (Li, Na, K) codoped Eu^{3+} activated gadolinium aluminate nanoparticles. *Materials Research Express, 6,* 095008.

Wang X.L., Yang Z., Li J., Fu W. F., Tang P., Chen Y. F., Guo J., Gao Z. H., Huang Y., Tao Y. (2014). Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of $GdAlO_3:Eu^{3+}$ microcrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 40-43.

Xu J., Tanabe S. (2019). Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism and perspective. *Journal of Luminescence, 205,* 581-620. doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047.

Ziganshina M., Stepin S., Karandashov S., Mendelson V. (2020). Complex oxides-non-toxic pigments for anticorrosive coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials, 67, 395-405.*

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Innovación y aprovechamiento de residuos de procesos de filtración con filtro-ayuda en la industria

Pérez Ávila Mónica*, Chávez García María de Lourdes, Méndez Fregoso Héctor Gerardo, García Mejía Tania Ariadna

Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad N° 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: moni4perez@gmail.com ORCID *: 0000-0001-7895-4056

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Geopolí meros, concreto ligero, activacion alcalina

Keywords:
Geopolymers, lightweight concrete, alkaline activation

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue aprovechar los residuos industriales del filtro ayuda, activados con hidróxido de sodio para la síntesis de geopolímeros, como sustituto del concreto ligero. Los precursores fueron tres residuos, con contenidos en proporción mayor de perlita y celulosa y proporción menor de sales alcalinas. Los residuos y los geopolímeros fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja y análisis térmico. Las condiciones de síntesis procedieron de las pruebas preliminares con los residuos sin lavar y lavados para eliminar las sales. Las condiciones finales fueron: NaOH [4 M]; Si/Al:2.9; sólido/líquido: 0.7-1.1 g/mL en función del residuo; tiempo de reacción de 5 min y 5 min de vibrado; pre-curado de 48 h a 25°C y humedad ambiente de 40-45% y curado a 70 °C y 85% de humedad por 7 días. Los geopolímeros presentaron una resistencia a la compresión máxima de 0.9 - 8 MPa, de acuerdo con los valores del concreto ligero (ASTM C331).

ABSTRACT

The purpose of this work was to take advantage of the industrial residues of the filter aid, activated with sodium hydroxide for the synthesis of geopolymers as a substitute for lightweight concrete. The precursors were three residues, with a higher proportion of perlite and cellulose contents, and a lower proportion of alkaline salts. The residues and geopolymers were characterized by X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy and thermal analysis. Synthesis conditions were obtained from preliminary tests with unwashed residues and washed to remove salts. Final conditions were: NaOH [4 M]; Si/Al:2.9; solid/liquid:0.7-1.1 g/mL depending on the residue; reaction time of 5 min and 5 min of vibration; pre-cured for 48 hours at 25°C and ambient humidity of 40-45% and cured at 70°C and 85% RH for 7 days. The geopolymers presented a maximum compressive strength of 0.9 - 8 MPa, according to lightweight concrete values (ASTM C331).

Introducción

El cemento portland ordinario (CPO) es uno de los materiales cementantes principales usado en la construcción, debido a su función como aglutinante en morteros y concretos. Esto, ha impulsado su fabricación anual de 41 millones de toneladas en México y más de 4,000 millones de toneladas a nivel mundial, registrado en el 2018 (Ulloa et al., 2022). La industria del cemento es responsable de aproximadamente el 8% de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO_2) y, de la destrucción de canteras naturales para la obtención de sus materias primas. A su vez, la producción del CPO implica problemas energéticos, ya que su fabricación requiere temperaturas superiores a los 1450°C (Karthik et al., 2017).

Para dar solución a los problemas energéticos y medioambientales, se necesita optar por una alternativa innovadora en la que disminuyan las emisiones de CO_2 hasta en un 80% y que, además se aprovechen los residuos sólidos industriales (Segura et al., 2018). Dentro de esta opción se encuentran materiales con propiedades aglomerantes denominados geopolímeros. Los geopolímeros son materiales cerámicos sustentables, constituidos por redes tridimensionales de enlaces del tipo siloxo, Si-O-Si (silicio-oxígeno) y enlaces sialato, Si-O-Si-O-Si-O-Al (silicio-oxígeno-aluminio); que se han elaborado empleando como precursores residuos industriales ricos en óxidos de silicio y aluminio, mediante un proceso de activación alcalina, a temperatura ambiente (Nikolov et al., 2017); consolidados a una temperatura máxima de 100 °C. Estos silicoaluminatos al reaccionar con un activador alcalino fraguan y dan lugar a un material con propiedades conglomerantes. La geopolimerización está en función de la composición química del material, del activador alcalino y de las condiciones de pre-curado y curado, las cuales consideran la temperatura, la humedad y el tiempo (Mourak y Alagui, 2021).

La celulosa es un biopolímero polisacárido, constituyente estructural de las plantas. Algunos estudios han utilizado a la celulosa para el refuerzo en los compuestos de cementación, así como en la preparación de los geopolímeros, ya que, la celulosa suele ser más efectiva en comparación con los materiales de refuerzo aplicados a los geopolímeros, tal como lo son las fibras de carbono o de vidrio (Rocha et al., 2021).

La perlita es un mineral amorfo parcialmente hidratado, de origen volcánico; su composición básica es de un aproximado de 80 a 70 % de sílice, 15 a 12% de alúmina y porcentajes menores de álcalis (Rashad, 2017). Cuando la perlita se calienta entre 900-1,200 °C, llega a aumentar hasta 20 veces su volumen original (Gürsoy, 2017).

La perlita tiene características únicas, como son su peso ligero, aislamiento y no combustibilidad. Debido a esto, la perlita se ha utilizado en la preparación de morteros activados con silicato de sodio e hidróxido de sodio, donde se obtuvieron resistencias de 20 a 40 MPa (Szabó et al., 2022; Aziz et al., 2021); mientras que, en la activación empleando sólo NaOH, los geopolímeros desarrollaron resistencias alrededor de los 3 MPa (González, 2019). Éste último convierte a la perlita en una opción para el desarrollo de concretos ligeros.

Algunas investigaciones describen el uso de la perlita y la celulosa procedentes de desechos en la obtención de geopolímeros para aislantes térmicos (Papa et al., 2018), morteros (Neto et al., 2021) y como refuerzo de los geopolímeros (Rocha et al., 2021).

En este trabajo, el interés es la síntesis de geopolímeros con residuos industriales de filtración, los cuales contienen perlita y celulosa para su uso en la sustitución del concreto ligero (CL), con valores iguales o mayores a 7-14 MPa, a los 7 días de curado, según la norma de ASTM C 331 (Wongkvanklom et al., 2021).

En la elección de variables de la síntesis de los geopolímeros de este trabajo, se considera lo siguiente: (a) la concentración de álcali, por su función en la disolución de los elementos que forman la red geopolimérica (Hernández et al., 2019); (b) la relación S/L, la cual controla la trabajabilidad del geopolímero; (c) la relación Si/Al, que proporciona la estructura del tipo polisialato-siloxo del geopolímero; (d) las condiciones de reacción: tiempo y temperatura; (e) las condiciones de pre-curado y curado: tiempo, temperatura y humedad.

Metodología

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química se determinó en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X SRSX 3000 y un espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II).

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Las fases de precursores y los geopolímeros se identificaron en un difractómetro Bruker D8, radiación Cu Ka a λ=1.5406 Å, en un tiempo de 25 minutos, en un intervalo de 5 a 65° de 2θ.

Espectroscopía de absorción infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las señales de vibración estructural se analizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo Spectrum 400 Perkin Elmer; dentro del intervalo del infrarrojo medio que va del 4000 al 400 cm^{-1}, con el instrumento de reflectancia total atenuada (ATR).

Análisis térmico (AT)

La estabilidad térmica se determinó con un calorímetro SDT Q600 con precisión del +-2%. La pérdida de masa de la muestra a través del paso del tiempo se registró desde 25 °C hasta 900 °C.

Resistencia a la compresión (RCM)

El ensayo de resistencia se realizó con la máquina Humboldt HM-2800, con capacidad de carga de 50 kN y con un desplazamiento de 1 mm/min. La fuerza aplicada se calculó en megapascales (MPa).

En la síntesis de los geopolímeros se utilizaron como precursores los residuos de filtro-ayuda de la industria química, denominados: (a) perlita (RP), (b) celulosa (RC) y (c) salmuera (RS); los cuales fueron secados y molturados a un tamaño de partícula de 44 µm, para su caracterización mediante las técnicas de DRX, FTIR y AT.

Las condiciones de síntesis de los geopolímeros se determinaron mediante la propuesta de dos etapas de pruebas preliminares y las pruebas finales. La primera etapa consistió en preparar los geopolímeros a partir de los residuos sin lavar, con la determinación de la resistencia a la ruptura de forma manual. En la etapa 2, los geopolímeros se obtuvieron mediante los residuos lavados -para eliminar el exceso de sales- y su medición de la RCM. En las pruebas finales, los geopolímeros se realizaron con base en las condiciones de la etapa preliminar 2 y, a partir de la medición de la RCM, los fragmentos fueron molturados y enviados a caracterizar por DRX y FTIR.

El activador alcalino empleado fue una disolución de hidróxido de sodio 4 M, la cual se preparó disolviendo perlas de NaOH (98.8% pureza) en agua des-ionizada.

La perlita expandida pura (PP) se utilizó como muestra control y, se analizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) para conocer su composición química, tabla 1.

Tabla 1. FRX de la perlita pura.

Oxido	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
%peso	77.560	0.151	13.35	1.142	0.040

Oxido	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
%peso	0.191	0.882	2.447	5.836	0.005

La metodología llevada a cabo en estos materiales fueron las siguientes:

(1) Caracterización de materias primas por FRX, DRX, FTIR, y AT

(2) Lavado con agua desionizada

(3) Activación alcalina del precursor con NaOH 4M

(4) Reacción y vibrado por cinco minutos

(5) Pre-curado durante 48 horas a temperatura ambiente

(6) Curado por siete días a 70°C y 85% de humedad

(g) Prueba de resistencia a la compresión

Resultados y discusión

Caracterización de precursores sin lavar

Difracción de rayos X de polvos

El análisis del patrón de difracción de rayos X de las muestras de: PP, RP, RC y RS, mostró que están constituidos por perlita en proporción mayor, identificada por sus dos señales de difracción en los intervalos de 5-10° y 20-25 de 2θ° (Reka et al., 2019), característica de una fase amorfa. En RC y RS; adicional a la perlita, se encontró la celulosa caracterizada por sus halos ubicados en 14-17° y 21-24 de 2θ° (JCPDS 00-003-0192), identificada como celulosa microcristalina. En los residuos se identificaron en proporción menor las fases de NaCl (JCPDS 00-005-0628) y KCl (JCPDS 00-041-1476). Y, el $CaCO_3$ (JCPDS 00-005-0586), propia del residuo de salmuera, ver figura 1.

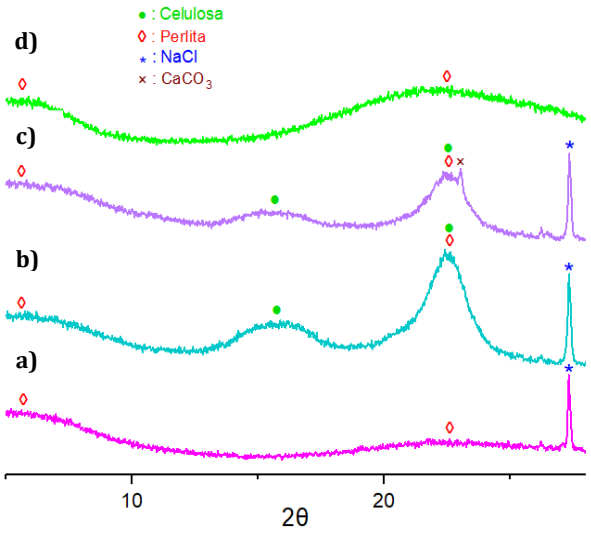


Figura 1. Patrón de DRX de (a) RP; (b) RC; (c) RS, (d) PP.

Espectroscopía de absorción infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros de FTIR para las muestras de PP, RP, RC y RS se muestran en la figura 2. El resumen del análisis de las bandas de vibración presente en cada muestra se aprecia en las tablas 2 y 3.

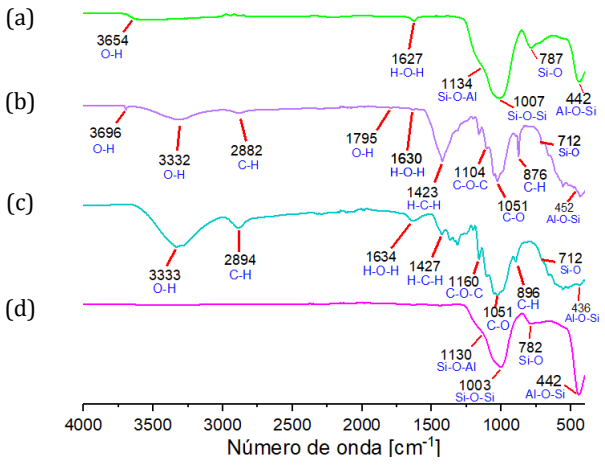


Figura 2. Espectro FTIR de (a) RP; (b) RC; (c) RS y (d) PP.

Tabla 2. Principales interacciones de FTIR asociadas a la perlita pura y al residuo de perlita.

Número de onda [cm^{-1}]	*Tipo de interacción*	*Autor*
3654	H-O-H: vibración de estiramiento de las moléculas de agua absorbidas	(Reka et al., 2019)
1627	H-O-H: vibración de flexión del agua absorbida	(Reka et al., 2019)
1130	Si-O-Al: vibración de estiramiento	
1003	Si-O-Si: vibración de estiramiento	(Rezaei et al., 2019)
712-782	Si-O: vibración de deformación	(Reka et al., 2019)
442	Al-O-Si: vibración de deformación	(Nasrollahzadeh et al., 2015)

Tabla 3. Principales interacciones de FTIR asociadas a los residuos de celulosa y salmuera.

Número de onda [cm^{-1}]	*Tipo de interacción*	*Autor*
3696	H-O-H: vibración de estiramiento de las moléculas de agua absorbidas	(Reka et al., 2019)
3232-3233	O-H: vibración de estiramiento	(Ba-Abbad et al., 2016)
2882-2894	C-H: vibración de estiramiento	(Tarchoun et al., 2019)
1795	O-H: vibración de estiramiento	(Ba-Abbad et al., 2016)
1630-1634	Absorción de agua causada por la presencia de una interacción entre celulosa y agua	(Zujovic et al., 2018)
1423-1427	H-C-H: vibración de flexión	(Kian et al., 2017)
1104-1160	C-O-C: vibración de estiramiento	(Trache, 2017)
1051	C-O: vibración de estiramiento	(Achaby, 2018)
876-896	C-H: vibración oscilante	(Tan, 2015)
712	Si-O: vibración de deformación	(Reka et al., 2019)
457-478	Al-O-Si: vibración de deformación	(Nasrollahzadeh et al., 2015)

Análisis térmico

Los especímenes RP, RC, RS se sometireron al análisis térmico para obtener la cantidad aproximada de constituyentes presentes; relacionada a la deshidratación y descomposición térmica de cada una de ellas. El residuo de perlita mostró una pérdida de masa de 6.4%, de 775°C, con relación a la temperatura de fusión del KCl (770 °C) y el NaCl (801 °C), figura 3.

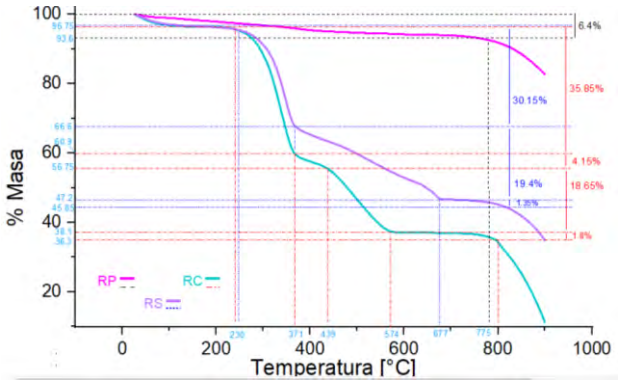


Figura 3. Análisis térmico de RP, RC y RS; que muestra el % de masa perdida de algunos de sus componentes a través del incremento de la temperatura.

Estos decrementos de temperatura se detectaron en el resto de los residuos en menor porcentaje.

En el RC la disminución de masa y temperatura y masa, fueron 35.85% a 230 °C, 4.15% a 371 °C y 18.65% a 439 °C, debido a la descomposición de los componentes de la celulosa; los extractables, como son los terpenos, los ácidos grasos y las resinas; la hemicelulosa; y, la celulosa y la lignina por arriba de los 350 °C, respectivamente.

En el residuo de salmuera se aprecia una baja, para los extractables 30.15% y, para la celulosa y la lignina, de 19.4% a 233 °C, 371 °C y 677 °C.

Caracterización de precursores lavados

Los residuos fueron lavados con agua des-ionizada para eliminar el exceso de sales; posteriormente fueron secados, molturados a 44 µm y analizados mediante DRX y FTIR para confirmar la disminución de sales.

Difracción de rayos X de polvos

El patrón de DRX mostró que en RP se eliminó KCl, conservando NaCl. En el residuo de celulosa se eliminaron ambas sales, NaCl y KCl. En el residuo de salmuera se mantuvo presente el $CaCO_3$, se eliminaron las sales, tal como se aprecia en la figura 4.

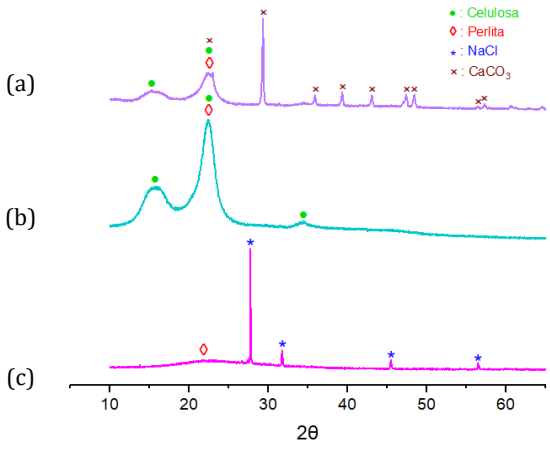


Figura 4. Patrón de DRX de: (a) RP; (b) RC; (c) RS.

Espectroscopía de absorción infrarroja por Transformada de Fourier

El espectro de FTIR de RP mostró algunas interacciones nuevas, con respecto al de RP sin lavar; en la banda 3,600-3,300 cm^{-1} y, en 1,634 cm^{-1}, relacionadas a la vibración del enlace O-H, correspondientes a la humedad acumulada en la muestra; los enlaces Si-O-Al, Si-O-Si, Si-O y Al-O-Si, pertenecientes a las bandas en 1,130, 1,003, 782 y 442 cm^{-1}, respectivamente, permanecieron iguales que antes del lavado. En el de RC, se observan las bandas en 3,333 cm^{-1}, 2,894 cm^{-1} y 1,051 cm^{-1} más intensas, con respecto al de RC antes del proceso de lavado, referentes a los enlaces O-H, C-H y C-O, respectivamente. El RS lavado presentó un aumento en la intensidad de la banda mostrada en 3,332 cm^{-1}; atribuida al enlace O-H, mientras que las bandas en 3,696 y en 1,634 cm^{-1} ya no se percibieron. El enlace en 1,423 cm^{-1} asociada al enlace H-C-H se intensificó, al igual que el enlace C-O de la banda en 1,051 cm^{-1}, figura 5.

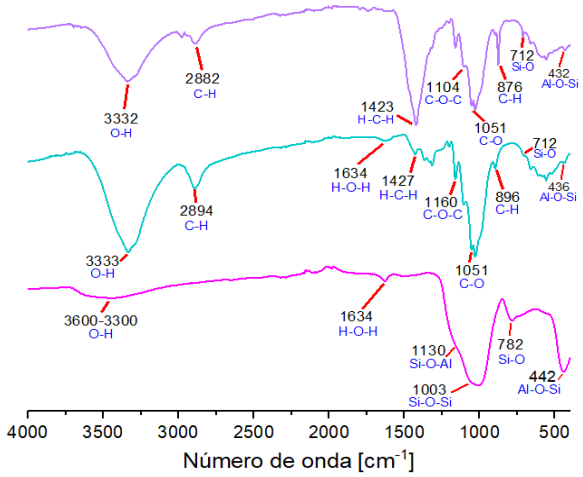


Figura 5. Espectro FTIR de (a) RP, (b) RC y (c) RS.

Síntesis de los Geopolímeros

Pruebas preliminares

Etapa 1

La síntesis de los geopolímeros en las pruebas preliminares, se realizó con las condiciones siguientes: la concentración de la solución activadora de NaOH a 2, 4 y 6 M, el tiempo de reacción de 5 min, el tiempo de vibrado de 5 min; relación Si/Al de 2.9; la relación S/L entre 0.7 y 1.1 g/mL; las condiciones de pre-curado a 24 y 48 h, a temperatura y humedad ambiente; el proceso de curado a 3, 5 y 7 días a temperatura de 70 °C, en humedad no controlada (HRNC). Una vez realizada la síntesis, la pasta se vertió en moldes de plástico abierto y cerrado de medidas 3.5 x 0.5 cm. Después de la consolidación de los geopolímeros, se procedió a la ruptura manual y a tomar nota de sus observaciones visuales (superficie, color, textura, resistencia al tacto).

Etapa 2

Se sintetizaron los geopolímeros de acuerdo con las condiciones de síntesis siguientes: NaOH 4 M, envase tapado, 5 min de reacción y vibrado, pre-curado por 48 h a condiciones ambientes y curado por 7 días a 70-80 °C, en humedad no controlada, conservando los valores de las relaciones Si/Al de 2.9 y S/L de 0.7-1.1 g/mL.

Pruebas finales

Los geopolímeros de las pruebas finales se sintetizaron de acuerdo con el mejor resultado de la etapa 2; que tuviera una superficie homogénea y sin poros, con las condiciones mostradas a continuación: Si/Al= 2.9,

relación S/L de 0.7-1.1 g/mL, [NaOH] 4 M, tiempo de reacción de 5 minutos, tiempo de vibrado de 5 minutos, pre-curado de 48 h a temperatura y humedad ambiente, curado de 7 días a temperatura de 70 °C y humedad relativa de 85 % en moldes cilíndricos de PVC con una relación altura/diámetro de 2 de acuerdo con la norma, Standard, A.S.T.M. C39 (A.S.T.M., 2018).

Etapa 1

En la etapa 1 se realizaron 48 muestras, en un total de 9 pruebas, con las condiciones de síntesis mostradas en la tabla 4. Las primeras cinco pruebas fueron realizadas con los moldes destapados y las posteriores con el molde tapado.

En este trabajo, el análisis, de las pruebas elaboradas con RC, RS y PP y activadas con NaOH [4M], presentaron una resistencia a la ruptura manual mayor en comparación con las que se activaron con NaOH [2 y 6 M], que fueron frágiles al tacto.

Los GP's de RP en esta primera etapa mostraron una superficie no homogénea, con fisuras formadas desde el pre-curado y con una capa blanca en la parte posterior, lo que sugiere la presencia de sales en exceso en la muestra, *tabla 5*; estos resultados están de acuerdo con otro trabajo en donde la concentración de hidróxido de sodio de 2 - 5 M en la activación de la perlita, arrojaron buenos resultados de la resistencia a la compresión (Tsaousi et al., 2016). Los resultados de los experimentos obtenidos en la activación de los residuos, con mejor resistencia al tacto, fueron aquellos en los que se emplearon 48 h de pre-curado y el molde con tapa, ya que, estos últimos guardan la humedad y permite que se evapore de manera más lenta, con la subsecuente consolidación de los geopolímeros. Adicional a esto, se evita el contacto directo con el CO_2 atmosférico; se produce ácido carbónico, o por lo menos se ralentiza y, de acuerdo con el mecanismo por el cual se produce la disminución de la alcalinidad, la cual se ha explicado que, se debe al contacto de los componentes alcalinos que se encuentran en la pasta con los componentes ácidos de la atmósfera, en este caso, el ingreso del dióxido de carbono (Dong et al., 2017).

Tabla 4. Muestras de GP's representativas.

Exp.	*Residuo*	*[NaOH]*	*Condiciones pre-curado*	*Condiciones curado*	*Apariencia*	*Ruptura manual*
1	-		-	-	-	-
2	PP	6 M	20-25 °C 35-40 % HR 24 h	80-83 °C HRNC, 72 h	No homogéneo	Resistente al tacto
3	RS	2 M	20-25 °C 35-40 % HR 24 h	75-80 °C HRNC, 72 h	Poros en la parte inferior	Resistente al tacto
4	RP	4 M	20-25 °C 35-40 % HR 48 h	80-83 °C HRNC 120 h	Grietas en la parte inferior	Poco resistente al tacto
5	PP	4 M	Sin pre-curado	Condiciones ambiente 14 días	Frágil y con poros	No resistente al tacto
6	RP	4 M	20-25 °C 35-40 % RH 24 h	80-83 °C HRNC 7 días	Superficie nacarada con fisuras	No resistente al tacto
	RC				Superficie irregular	Resistente al tacto
	RS				Superficie poco regular	Resistente al tacto
7	PP	4 M	20-25 °C 35-40 % RH 48 h	80-83 °C HRNC 7 días	Superficie regular	Resistente al tacto
8a	RC	4 M	20-25 °C 35-40 % RH 48 h	80-83 °C HRNC 7 días	Superficie poco homogénea	Poco resistente al tacto
9a	RC	4 M	20-25 °C 35-40 % RH 48 h	80-83 °C RH no controlada 7 días	Superficie no homogénea	1 Mpa
	RC				Superficie frágil y no homogénea	0.6 Mpa
	RS				Muestra frágil, con puntos blancos y no homogénea	0.6 MPa

La tempertura es un parámetro clave en la síntesis de los geopolímeros a partir de los residuos del filtro ayuda; una muestra de ello fue el experimento 5, a condiciones ambientales alrededor de los 20 a 25 °C en el proceso de curado, el geopolímero presentó una superficie frágil y su resistencia al tacto fue nula, por lo que la temperatura por debajo de los 60 °C influye directamente para que la consolidación de las muestras no sea la adecuada.

Etapa 2

En la segunda etapa se sintetizaron los GPs con los residuos en 22 pruebas, con las condiciones de síntesis siguientes: NaOH 4 M, envase tapado, 5 min de reacción y vibrado, pre-curado por 48 h a condiciones ambientes y curado a 70-80 °C, en humedad no controlada, por 7 días. La apariencia de las muestras y la resistencia a la compresión que alcanzaron, se observan en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la RCM de las pruebas preliminares destacadas de la etapa 2.

Exp.	*Residuo*	*Imagen*	*Apariencia*	*RCM [Mpa]*
8b	RP		Superficie regular, sin grietas	Buena resistencia al tacto
9b	RP		Superficie regular, con diminutos poros	3.2
10	RP		Superficie regular y homogénea	3.4
	RC		Superficie compacta y homogénea	2.6
	RS		Superficie medianamente regular, con puntos blancos	1.6
11	PP		Probetas con superficie húmeda	0.9
12	RP		Superficie regular	6.6
	RC		Superficie homogénea	3
	RS		Superficie regular	8

En el experimento 8b se realizó el primer geopolímero con RP lavado, el cual resultó en una superficie homogénea y sin grietas; de igual manera, se obtuvo buena resistencia al tacto, por lo que se elaboró la probeta correspondiente en el experimento 9b, obteniendo un valor de 3.2 MPa, igualando e incluso superando trabajos similares que se han realizado con perlita expandida (Papa et al., 2018).

Los residuos de celulosa y salmuera también se emplearon una vez lavados, lo cual mejoró en su apariencia y en la resistencia a la compresión que tuvieron. El experimento 10 y 12 consistieron en realizar probetas con los tres residuos a modo de comparativo. El experimento 12 tuvo mejoras hasta en un 500% con respecto al 10.

El experimento 11, elaborado con PP, se realizó con la finalidad de analizar de qué manera afectaban o beneficiaban las condiciones de humedad alta, en la etapa de curado (85% HR). Los resultados mostraron que la probeta tenía superficie húmeda y la RCM máxima que alcanzó una de las muestras fue de 0.9 MPa.

Pruebas finales

En las pruebas finales se elaboraron 20 probetas; 5 de cada residuo y 5 de PP. Los resultados de la medición de la resistencia a la compresión se aprecian en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados representativos de RCM de pruebas finales

Exp.	*Residuo*	*Imagen*	*RCM [Mpa]*
13 a	RC		0.2
			0.0
			1.0
13 b	RS		0.0
			2.2
			1.6
14 a	RP		1.2
			1.0
			1.4
14 b	PP		2.2
			2.2
			2.4

Las muestras de geopolímero con celulosa, después del tiempo de curado resultaron húmedas, con consecuencias deletéreas en los ensayos de compresión, en algunos casos su resistencia fue de 0 MPa. Los valores obtenidos fueron hasta un 60% menores que los obtenidos en las pruebas preliminares de la etapa 2, en donde se emplearon condiciones de humedad más bajas del 60%. Lo cual está de acuerdo con alguna publicación en donde el uso de cantidades altas de celulosa llegó a producir una absorción apreciable de agua y derivó en una resistencia mecánica disminuida (Mourak et al., 2020).

Los geopolímeros con residuos con contenidos de perlita, se vieron afectados por el ambiente extremo de humedad

alrededor del 85%, pese a ello, la RCM máxima que alcanzaron está en el intervalo de 1.0 MPa – 2.6 MPa.

Difracción de rayos X de polvos

El patrón de DRX de la figura 6, de los geopolímeros muestra la señal de la cristobalita (Ochoa y López, 2020), presente en los geopolímeros de RP, RC, RS y PP y, la fase de andradita, ubicada sólo en el residuo de salmuera. Ambas estructuras cristalinas (cristobalita y andradita) son fases silicatadas características de los geopolímeros, junto con la illita, la cual no se encontró presente en las muestras (Ayoub et al., 2021).

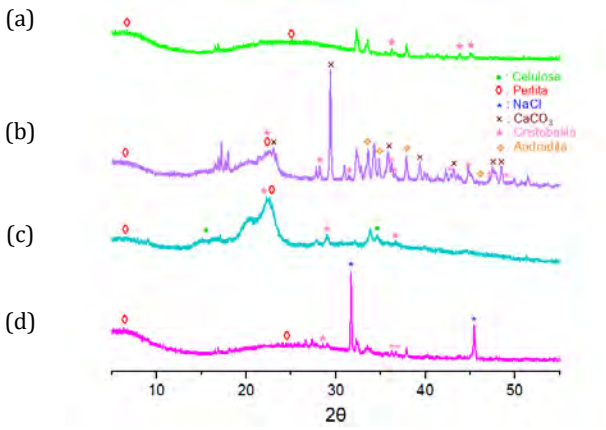


Figura 6. DRX de los GP's elaborados a partir de los residuos industriales de, (a) Perlita; (b) Celulosa; (c) Salmuera y, de la (d) Perlita pura.

Espectroscopía de absorción infrarroja por Transformada de Fourier

El espectro de la figura 7, FTIR del RP muestra señales en el intervalo de 3,600 a 3,300 cm-1 y en 1,644 cm-1, las cuales se relacionan a las vibraciones de tensión y de flexión de los enlaces O-H y H-O-H, que indican la hidratación de las muestras.

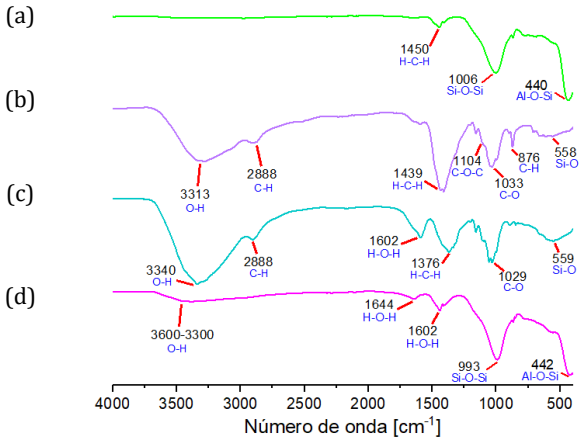


Figura 7. FTIR de los GP's de (a) RP, (b) RC, (c) RS y (d) PP.

En este espécimen existe un desplazamiento en la banda principal Si-O-Si de 1,003 cm-1 a 993 cm-1; ver *figuras 5* y *7,* lo cual se relaciona a la reorganización de la estructura del aluminosilicato (González, 2019).

Los GP'S de RC y RS, presentaron una banda ancha intensa en el intervalo de 3,313 y 3,340 cm^{-1}, lo que confirma el exceso de humedad que tenían las probetas que contenían celulosa. Además, se aprecian dos bandas en 558 y 559 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O de la fase silicatada de las muestras.

El PP muestra una banda en 1,450 cm^{-1} relacionadas a las vibraciones de los enlaces H-C-H y C-O, lo que sugiere carbonatación en la probeta, debido a que el CO_2 de la atmósfera se incorporó a través de la muestra donde reaccionó con el agua presente, formando ácido carbónico, el cual reacciona con el NaOH produciendo los carbonatos.

Conclusiones

En la síntesis de geopolímeros con residuos industriales del filtro ayuda, activados con hidróxido de sodio, como sustituto del concreto ligero; se aprovecharon tres residuos de perlita y celulosa.

El proceso de lavado aplicado a los residuos favoreció en los valores de resistencia a la compresión de los GP's, debido a la disminución del exceso de sales.

Los geopolímeros, a partir de los residuos del filtro ayuda, se consolidaron con las condiciones de síntesis siguientes: NaOH 4 M, a un tiempo de reacción de 5 minutos y de vibrado en vórtex de 5 minutos; pre-curado de 48 h a temperatura y humedad ambiente; con, un curado a 70 °C por 7 días. Mientras que la humedad alrededor del 85% afecta negativamente la resistencia a la compresión.

La resistencia a la compresión de los geopolímeros alcanzó un máximo de 6.6 MPa para el residuo de perlita y, de 8 MPa en el caso del residuo de salmuera. Estos valores se encuentran dentro del intervalo de la resistencia a la compresión del concreto ligero (ASTM C331).

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Proyecto PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM.

Se agradece a la Q. Gutiérrez Franco y a la M. en C. Salcedo Luna, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la

Investigación y a la Industria (USAII), de la Facultad de Química, UNAM. Y, al Q. Lozano Santa Cruz (Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Dpto. de Procesos Líticos) del Instituto de Geología de la UNAM.

Al I.Q. Héctor Méndez por la donación de la perlita y de la celulosa de Filprosa, S. A. de C.V., así como los residuos utilizados como agregado en esta investigación.

Al técnico Alberto Huerta Delfino del Laboratorio C-2 de la Facultad de Química de la UNAM.

Referencias

Aziz, A., Benzaouak, A., Bellil, A., Alomayri, T., Ni el Hassani, I.-E. E., Achab, M., El Azhari, H., Et-Tayea, Y., & Shaikh, F. U. A. (2021). Effect of acidic volcanic perlite rock on physio-mechanical properties and microstructure of natural pozzolan based geopolymers. Case Studies in Construction Materials, 15.

Ba-Abbad, M. M., Amir, A., Kadhum, H., Abu Bakar Mohamad, Takriff, M. S., & Sopian, K. (2016). Synthesis and Catalytic Activity of TiO 2 Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation. *Int. J. Electrochem. Sci.*7, 4871–4888.

Dong, Biqin; Qiu, Qiwen; Xiang, Jiaqi; Huang, Canjie; Sun, Hongfang; Xing, Feng; Liu, Wei (2017). Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash–slag–cement materials. *Construction and Building Materials*, 93, 933–942.

González Quiñonez, A. P., Ocampo Ruiz, E., Chávez García, M. de L., & Jaimes Torres, M. (2019). Desarrollo de paneles arquitectónicos para muros con impacto energético bajo : síntesis de material compuesto de geopolímero y agregados minerales. Tesis de Maestría Universidad Nacional Autónoma de México.

Gürsoy, M., & Karaman, M. (2017). Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization. *Chemical Engineering Journal,* 284, 343–350.

Kian, L. K., Jawaid, M., Ariffin, H., & Alothman, O. Y. (2017). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 931–940.

Mourak, A., Hajjaji, M., & Alagui, A. (2021). Cured alkali-activated heated clay-cellulose composites: Microstructure, effect of glass addition and performances. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60, 62–72.

Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Rostami-Vartooni, A., Bagherzadeh, M., Safari, R. (2015). Immobilization of copper nanoparticles on perlite: green synthesis, characterization and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitropheno*. J. Mol. Catal. A: Chem*. 400, 22–30.

Neto, R. E. de O., Cartaxo, J. de M., Rodrigues, A. M., Neves, G. de A., Menezes, R. R., da Costa, F. P., & Barros, S. V. A. (2021). Durability Behavior of Mortars Containing Perlite Tailings: Alkali-Silicate Reaction Viewpoint. *Sustainability*, 2-7.

Nikolov, Alexander; Rostovsky, Ivan; Nugteren, Henk (2017). Geopolymer materials based on natural zeolite. Case Studies in Construction Materials, 6, 198–205.

Rashad, A. M. (2017). *A synopsis about perlite as building material – A best practice guide for Civil Engineer.* Construction and Building Materials, 121, 338–353.

Rezaei, Z., Jafarirad, S., & Kosari-Nasab, M. (2019). Modulation of secondary metabolite profiles by biologically synthesized MgO/perlite nanocomposites in Melissa officinalis plant organ cultures. *Journal of Hazardous Materials,* 2-12.

Rocha Ferreira, S., Ukrainczyk, N., Defáveri do Carmo e Silva, K., Eduardo Silva, L., & Koenders, E. (2021). Effect of microcrystalline cellulose on geopolymer and Portland cement pastes mechanical performance*. Construction and Building Materials*, 288, 123053.

Segura Sierpes, Y., Borrachero Rosado, M. V., Monzó Balbuena, J. M., & Payá Bernabeu, J. (2018). Preliminary studies on hydrated cement for its reuse in geopolymers. DYNA, 83, 229–238.

Standard, A.S.T.M. 39/C 39M (2018). Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. *ASTM international*.

Tan, X. Y., Abd Hamid, S. B., & Lai, C. W. (2015). Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass and Bioenergy,* 81, 584–591.

Tarchoun, A. F., Trache, D., & Klapötke, T. M. (2019). Microcrystalline cellulose from Posidonia oceanica brown algae: Extraction and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138, 837–845.

Trache, D. (2017). Microcrystalline Cellulose and Related Polymer Composites: Synthesis, Characterization and Properties. Handbook of Composites from Renewable Materials, 61–91.

Tsaousi, G. M., Douni, I., & Panias, D. (2016). Characterization of the properties of perlite geopolymer pastes. *Materiales de Construcción*, 66, 102.

Ulloa, N., Jiménez, M., Serrano, B., & Serrano, C. (2022). Natural zeolite-based geopolymers as alternative building materials. *Revista Ingeniería de Construcción*, 37, 5–13.

Vásquez, Luis. (2021). Situación actual de la síntesis y utilización de geopolímeros. *Gaceta Técnica*, 22 (2).

Wongkvanklom Athika, Patcharapol Posi, Pornnapa Kasemsiri, Vanchai Sata, Trinh Cao, & Prinya Chindaprasirt. (2021). Strength, thermal conductivity and sound absorption of cellular lightweight high calcium fly ash geopolymer concrete*. Engineering and Applied Science Research*, 48, 487–496.

Yan, Libo; Kasal, Bohumil; Huang, Liang (2019). A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Composites* Part B: *Engineering*, 92, 94–132.

Zujovic, Z., Wheelwright, W. V. K., Kilmartin, P. A., Hanna, J. V., & Cooney, R. P. (2018). Structural investigations of perlite and expanded perlite using 1 H, 27 Al and 29 Si solid-state NMR. *Ceramics International,* 44, 2952–2958.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis de geopolímeros de escoria granulada de alto horno como aglutinante con agregados ligeros de desechos de celulosa y perlita

Robles Cruz Marlene*, Chávez García María de Lourdes, Méndez Fregoso Héctor Gerardo, García Mejía Tania Ariadna

Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: marly_22@comunidad.unam.mx ORCID *: 0000-0001-7895-4056

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
17/septiembre/2022

Palabras clave:
Concreto geopolimerico, materiales alcalinamente activados,
residuos

Keywords:
Geopolymer concrete, alkali-activated materials, waste

RESUMEN

El propósito del trabajo fue la síntesis de material compuesto, con base en geopolímeros de escoria granulada de alto horno como aglutinante y agregados ligeros de desechos de celulosa-perlita, lodos de salmuera y lodos de hipoclorito. El estudio se desarrolló en dos etapas; pruebas preliminares, para determinar las condiciones de síntesis, mediante la variación de concentración de NaOH, módulo Si/Na, módulo líquido/sólido, porcentaje de agregados y propiedades de pre-curado y curado; y pruebas definitivas, con 10-30% de agregados; Si/Na: 2.17 y líquido/sólido: 0.5; precurado a 25°C, 48 h; ~40% humedad y curado de 70°C, 70% humedad a 7 días. Los materiales con 10% de agregado generaron, con lodo de hipoclorito, una resistencia a la compresión máxima de 25.97 MPa, superior a la del cemento Portland Ordinario 19 MPa (ASTM C150) y, con lodo de salmuera y residuo de celulosa-perlita, 13.68 y 8.76 MPa respectivamente, con valores del concreto ligero (ASTM C331). La caracterización se siguió por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y difracción de rayos X de polvos.

ABSTRACT

The purpose of this work was the synthesis of composed material, based on geopolymers of granulated blast furnace slag as binder and light aggregates of cellulose-perlite waste, brine sludge and hypochlorite sludge. The study was developed in two stages; preliminary tests, to determine the synthesis conditions, by varying NaOH concentration, Si/Na modulus, liquid/solid modulus, percentage of aggregates and pre-curing and curing properties; and, final tests, with 10-30% aggregates; Si/Na: 2.17 and liquid/solid: 0.5; pre-cured at 25°C, 48h; ~40% humidity and cured at 70°C, 70% humidity in 7 days. The materials with 10% aggregate generated, with hypochlorite sludge, a maximum compressive strength of 25.97 MPa, higher than Ordinary Portland cement compressive strength, 19 MPa (ASTM C150) and, with brine sludge and cellulose-perlite waste, 13.68 and 8.76 MPa respectively, with values of lightweight concrete (ASTM C330). Characterization was followed by Fourier transformation infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction.

Introducción

La industria del cemento tiene un impacto adverso en el medio ambiente y los recursos ecológicos globales, debido al consumo de roca caliza, arcilla y energía y, sobre todo, la cantidad de CO_2 emitido como consecuencia de la calcinación de roca caliza. La emisión, durante la producción de cada tonelada de clinker de cemento, genera un aproximado de 0.9 toneladas de CO_2; de las cuales, del 55-60% se debe a la descomposición térmica de la roca caliza; del 30-35% a las necesidades energéticas del proceso y el 10% al transporte (Xue et al., 2021). Lo que representa del 6 al 8% de las emisiones totales de CO_2 a la atmosfera (Shubbar, 2020; Khedmati et al., 2019; Xue, 2021).

La investigación para reducir el impacto ambiental, en particular, las emisiones de CO_2, la activación alcalina es una alternativa al cemento Portland ordinario (CPO), mediante el uso de subproductos industriales (Lei et al., 2021). Estos aglutinantes nuevos son denominados geopolímeros (GPs) (Provis, 2018); con una reducción en el impacto ambiental, al bajar la emisión de CO_2, hasta en un 80%, la reducción de costos y el consumo de energía (Lei et al., 2021; Nawaz et al., 2020).

Con el beneficio adicional, de utilizar residuos y desechos industriales, como son las escorias de las industrias metalúrgicas y siderúrgicas, dentro de las que están la escoria granulada de alto horno del acero; los residuos de la construcción y la demolición; así mismo, los residuos del hormigón, ladrillo, vidrio y baldosas de cerámica; y, los residuos orgánicos, entre ellos la celulosa (Panizza, 2020; Nawaz et al., 2020).

La composición de los geopolímeros, se describe con la fórmula general, $M_n[(SiO_2)zAlO_2]n{\cdot}H_2O$; en donde M es un catión alcalino, del tipo de Na^+ o K^+; n es el grado de polimerización y, z es la relación molar del silicio al aluminio, Si:Al de 1, 2, 3; el cual proporciona el grado de polimerización (Ren et al., 2021). La relación Si:Al=1 sugiere aplicaciones para materiales como ladrillos o protección al fuego; Si:Al=2, se emplea para la fabricación de cementos con bajas emisiones de CO_2, materiales de encapsulación de desechos tóxicos o radioactivos; y, Si:Al=3, para uso en equipos de fundición (Davidovits, 2008).

La escoria granulada de alto horno (EGAH) es un subproducto del procesamiento de hierro fundido. Para ser considerada como un material cementante se requiere que, la composición química se encuentre entre los intervalos: CaO 30-44%, SiO_2 30-48%, Al_2O_3 15-25%, Fe_2O_3 0.5-2%.

El efecto del calcio en la EGAH forma silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), similares a los que se producen en el cemento Portland; los que impactan positivamente en la resistencia mecánica final (Kamath et al., 2021).

Los geopolímeros mejoran sus propiedades mecánicas, de manera similar al concreto ordinario, cuando se refuerzan con fibras, sintéticas o vegetales. Las fibras vegetales con contenido de celulosa se han utilizado como materiales de refuerzo para matrices de geopolímeros, generan reducción en las eflorescencias, las cuales son sales depositadas en la superficie, que afectan las propiedades mecánicas de los cementos. Las fibras, aunque reducen la resistencia a la compresión; aumenta la resistencia a la flexión (Mastali et al. 2020).

La perlita es una roca volcánica que, al someterse a calentamiento, aproximadamente a 1000°C, se expande en un factor de 20. La perlita expandida se ha utilizado en la síntesis de los geopolímeros, tanto como material de partida o como agregado (Papa et al., 2020).

El propósito del presente trabajo fue sintetizar geopolímeros, con base en escoria granulada de horno alto y residuos industriales, con contenido de perlita y celulosa, para generar una resistencia a la compresión similar o mayor que la del cemento Portland ordinario, de 19 MPa (ASTM C150).

Metodología

Materiales

La síntesis de los geopolímeros (GPs) requirió de un precursor sólido y un activador alcalino, con adición de agregados. En este estudio, el precursor fue una escoria granulada de alto horno (EGAH) activada con una disolución de hidróxido de sodio, a concentraciones de 6-10 M a partir de granallas de NaOH (≥98%), disueltas en agua desionizada y, los agregados fueron tres residuos industriales: filtros de celulosa (RCP), lodo de salmuera (LS) y lodo de hipoclorito (LH). La EGAH fue molturada hasta obtener un tamaño de partícula de 44 µm y el residuo LH fue lavado con agua desionizada. Finalmente, los residuos fueron secados (80°C, 48h) y molturados; hasta un tamaño de partícula ≤ 44 µm. Muestras de control fueron sintetizadas con contenido de perlita expandida (P) y celulosa (C) puras.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de los geopolímeros se determinó en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X SRSX 3000 y un espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II).

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La caracterización de fases se realizó en un difractómetro de rayos Siemens D5000 D8 Advance Davici, λCuKα1=1.5406 Å, de 10° a 70° de 2θ para EGAH, de 5° a 65° de 2θ para la celulosa y de 5° a 80° de 2θ para la perlita y de 5° a 70° de 2θ para los GPs.

Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica se llevó a cabo con un equipo Perkin Elmer 4000, en atmósfera de nitrógeno, de 25-900°C.

Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las señales de vibración estructural se analizaron en un equipo SPECTRUM 400 Perkin-Elmer, en la región del infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}).

Resistencia mecánica a la compresión (RC)

Los ensayos de compresión de las pruebas definitivas fueron ensayados, en probetas de 1.2 cm de diámetro y 2.5 de altura, según la norma ASTM C39, en una máquina de compresión universal HUMBOLDT HM-2800, de velocidad variable, con carga constante a una velocidad de 1 mm/min.

Metodología

El desarrollo experimental se realizó en dos etapas, denominadas pruebas preliminares y pruebas definitivas. Las pruebas preliminares se llevaron cabo a través de cuatro series de experimentos, para determinar de forma cualitativa las condiciones de síntesis necesarias en la incorporación de los residuos RCP, LS y LH a la EGAH, una vez activada con NaOH en diferentes concentraciones; a fin de obtener especímenes homogéneos libres de poros, porosidades y grietas para. Una vez, identificadas estas condiciones; se partió de las mismas para realizar las pruebas definitivas, y así realizar las pruebas de compresión en las probetas ver diagrama de la figura 1.

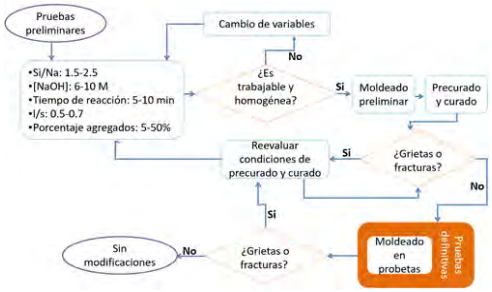


Figura 1. Diagrama de flujo para síntesis de los geopolímeros.

Pruebas preliminares

La síntesis de GPs, en las pruebas preliminares, se realizó con la activación de la EGAH con NaOH 6-10 M; la reacción, se desarrolló de forma mecánica por medio de un mortero de ágata. La pasta obtenida se vertió en moldes circulares de 3.2 cm de diámetro y 1.3 cm de altura, para su consolidación por medio del proceso de precurado, el cual es considerado, como el tiempo requerido para desmoldar las muestras sin dañarlas. La condición para la síntesis de los GPs, con base en EGAH, consideró obtener la cantidad mínima del activador alcalino; en este caso NaOH. Para lo cual se consideraron, las variables siguientes, el módulo Si/Na: 1.5-2.5; la concentración de NaOH: 6-10 M; el tiempo de reacción (tr) de 5-10 min; la relación líquido-sólido (liq/sol) 0.5-0.7 y el porcentaje de los agregados de 5-50%. Mientras, las variables fijas fueron, la temperatura de curado, 70°C y, el porcentaje de humedad relativa (%HR) no se controlado. Estas pruebas se realizaron por medio de tres series de experimentos, derivados y en consecución uno de otro, hasta la cuarta serie, en donde se inició la adición de los agregados, ver figura 2.

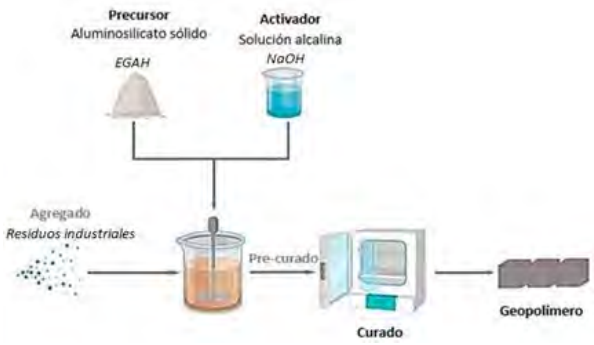


Figura 2. Esquema síntesis de materiales activados por álcalis. (Imagen modificada de Ren et al. 2021).

Pruebas definitivas

Los GPs preparados en las pruebas definitivas, se realizaron a partir de las condiciones preliminares de la cuarta serie de experimentos; las cuales dieron los mejores resultados de consolidación. Con la adición máxima de residuos en la escoria del 10-30% m/m, a los 7 días de curado.

Resultados y discusión

Caracterización de precursores

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de los precursores de EGAH y P se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX), ver tabla 1. La EGAH presentó una relación Si/Al=2.99.

Tabla 1. Composición química (%m/m) para EGAH y P.

Componente	Escoria	Perlita
SiO_2	40.400	77.560
TiO_2	1.678	0.151
Al_2O_3	11.501	13.346
Fe_2O_3	2.554	1.142
MnO	1.261	0.040
MgO	9.526	0.190
CaO	31.750	0.882
Na_2O	0.601	2.447
K_2O	0.639	5.836
P_2O_5	0.042	0.005

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La EGAH, por análisis de DRX de polvos, mostró en su DRX, una fase cristalina en proporción mayor, caracterizada por una señal de 20-37° de 2θ; con fases adicionales de cuarzo (PDF 33-1161) y calcita (PDF 99-200-0080) en proporción menor, ver figura 3.

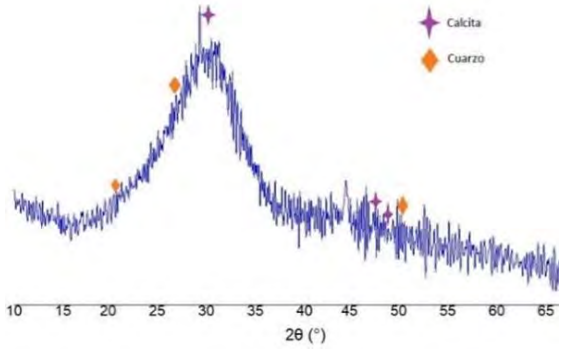


Figura 3. Difractograma de rayos X de la EGAH.

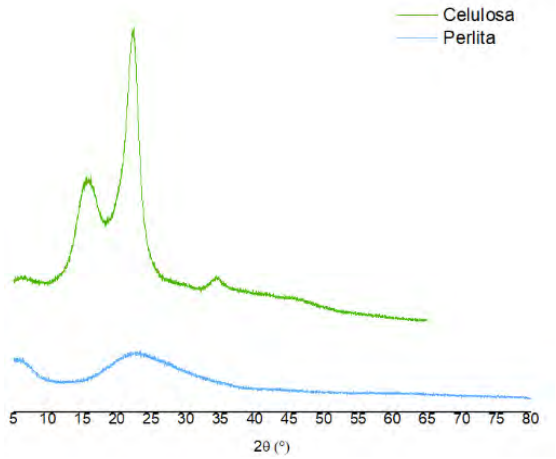


Figura 4. Difractograma para perlita y celulosa.

El análisis de la perlita expandida, en su patrón de DRX, mostró una señal en 22° de 2θ (Papa et al., 2018). En el caso de la celulosa el difractograma presentó un halo desde 13-18° de 2θ y, de 18-25° de 2θ, que corresponde a celulosa microcristalina (PDF 00-003-0192) (Rocha et al., 2021), ver figura 4.

Los residuos RCP y LS, en sus patrones de DRX, se identificaron los halos característicos para la celulosa microcristalina de 13-25° de 2θ y para perlita el halo central alrededor de 22° de 2θ, con las fases adicionales de NaCl (PDF 00-005-0628) y KCl (PDF 00-041-1476); además para LS, la presencia de $CaCO_3$ (PDF 99-200-0080), [fig. 5]. Debido a la interferencia de las sales en la consolidación de los GPs; la muestra LH se lavó, con agua desionizada, con la consecuente diminución de las señales de las sales; así como en la intensidad relativa a las señales de la perlita, ver figura 5.

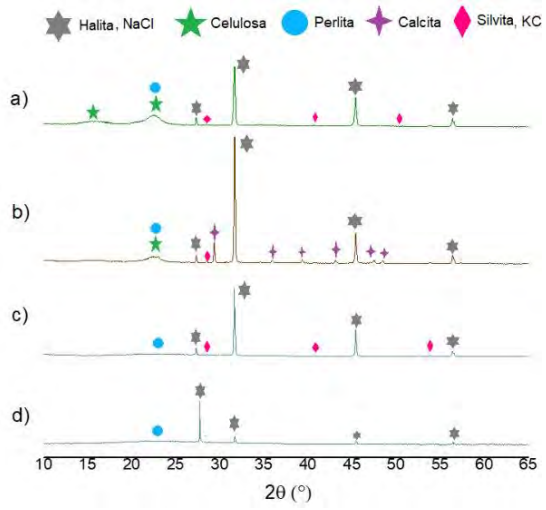


Figura 5. Difractogramas de DRX para **a)** RCP **b)** LS **c)** LH (sin lavar) y **d)** LH (lavado).

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los residuos RCP, LS y LH fueron analizados por termogravimetría (TGA) para determinar el porcentaje de sales de NaCl y KCl presentes en las muestras. Para los residuos RCP y LS la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina se aprecia en el TGA. En el caso de LH se observó la ausencia de éstas, de acuerdo con el análisis del DRX, ver tabla 2 y figura 6.

Tabla 2. Contenido de NaCl y KCl (%m/m) para RCP, LS y LH.

Compuesto	Residuo celulosa y perlita	Lodo de salmuera	Lodo de hipoclorito
NaCl y KCl	1.78	4.65	1.4

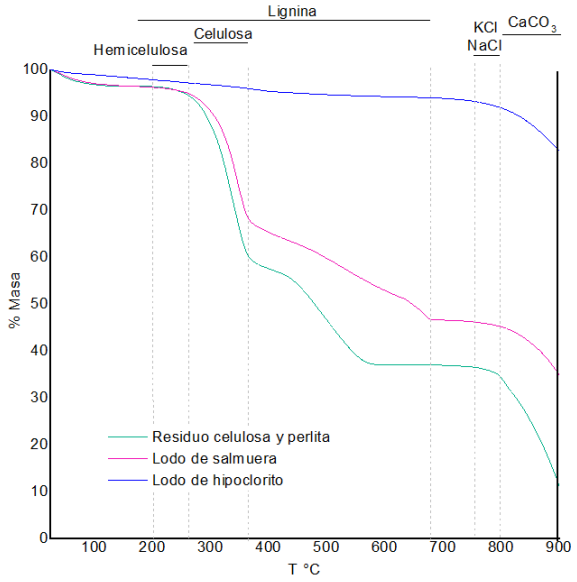


Figura 6. Análisis termogravimétrico TGA para RCP, LS y LH.

Pruebas preliminares

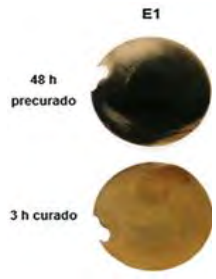
Primera serie de experimentos

La síntesis de los GPs, para la primera serie experimental, el módulo se mantuvo constante, Si/Na: 2.0, con las condiciones de síntesis de la tabla 3. Los resultados mostrados de las condiciones de la prueba E1 se obtuvo una resistencia mecánica a la rotura al tacto mejor, en comparación con E2 y E3. En la tabla 4 se ve la textura.

Tabla 3. Condiciones de síntesis para la primera serie de experimentos de las pruebas preliminares.

Clave		E1	E2	E3
Factores fijos	Si/Na	2.0		
	Al/Na	0.7		
	Vortex (min)	5		
	Precurado (h)	~48		
	Curado (h)	~3		
	Agregados (%)	0		
Factores variables	NaOH (M)	6.0	4.3	5.5
	liq/sol	0.49	0.69	0.54
	tr (min)	5	10	5
	Tapa precurado	Con tapa	Sin tapa	Con tapa

Tabla 4. Observaciones visuales de la textura superficial, para primera serie de experimentos de las pruebas preliminares.

		
Color irregular Resistencia a la ruptura superior a E2 y E3	Poros y porosidades superficiales Materia sin reaccionar	
Mejoras propuestas	Incremento en el tiempo de reacción	

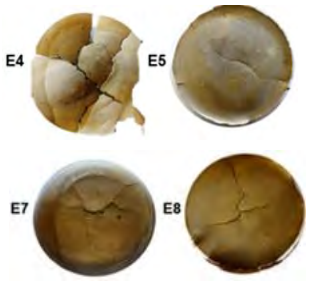
Segunda serie de experimentos

En la síntesis y consolidación de los GPs, de la segunda serie de las pruebas preliminares, se consideraron las condiciones de E1, estableciendo una relación liq/sol, fija en 0.5; junto con, las condiciones de síntesis de la tabla 5. Además, las condiciones para el proceso de precurado se variaron con el molde cerrado o abierto; para preservar la humedad, relacionada a la consolidación de las muestras. En la tabla 6 se ve la textura.

Tabla 5. Condiciones de síntesis para la segunda serie de experimentos de las pruebas preliminares.

	Clave	E4	E5	E6	E7	E8
Factores fijos	liq/sol	0.5				
	Vortex (min)	10				
	Precurado (h)	~48				
	Curado (h)	~4				
	Agregados (%)	0				
Factores variables	Al/ Na	0.49	0.66	0.51	0.40	0.51
	Si/Na	1.46	1.97	1.52	1.18	1.53
	NaOH (M)	8	6	8	10	8
	t_r (min)	7	7	7	8	8
	Tapa precurado	Con tapa	Con tapa	Con tapa	Medio tapar	Medio tapar

Tabla 6. Observaciones visuales de la textura superficial, para segunda serie de experimentos de las pruebas preliminares.

	
Fracturas desde precurado Deformación por liberación de aire ocluído Efluorescencia a 24 horas de precurado	Color no uniforme Efluorecencia a las 48 horas de precurado
Mejoras propuestas	Incrementar humedad durante el proceso de curado

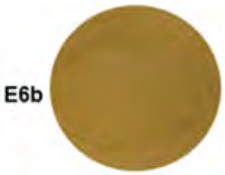
Tercera serie de experimentos

Los GPs en la tercera serie se consideró la muestra E6, al ser la muestra de la segunda serie de experimentos que no presentó fractura. Durante el curado se experimentó con molde abierto y molde cerrado. Se incrementó un minuto el tiempo de reacción para lograr homogeneidad en el color y textura del producto a obtener, como se observa en la tabla 7. En la tabla 8 se ve la textura.

Tabla 7. Condiciones de síntesis para la tercera serie de experimentos de las pruebas preliminares.

	Clave	E6a	E6b	E6c	E6d
Factores fijos	Al/ Na	0.5			
	Si/Na	1.5			
	NaOH (M)	8			
	liq/sol	0.5			
	tr (min)	8			
	Vortex (min)	10			
	Tapa precurado	Si			
	Curado (h)	~72			
	Agregados (%)	0			
Factores variables	Precurado (h)	~24	~48	~48	~24
	T. precurado (°C)	55	~25	~25	~25
	Tapa curado	No	Si	No	No

Tabla 8. Condiciones de síntesis para la tercera serie de experimentos de las pruebas preliminares.

	
Fracturas Pérdida de humedad	Sin fracturas Sin poros Resistencia al tacto superior a E6a, E6c y E6d

La muestra E6b, se analizó por FTIR, previo a proceder con la cuarta serie de experiemntos, para incorporación de agregados. La banda intensa, característica para la vibración de estiramiento en el enlace O-C-O entre 1460-1420 cm^{-1}, presentó una señal intensa relacionadas a la presencia de $CO_3^=$, asociada a los carbonatos presentes en el GP; así mismo las bandas entre 877-850 cm^{-1} se asociaron a las vibraciones de estiramiento simétrico. Ver figura 7.

El aumento en la concentración, de iones libres (OH-) de NaOH, se asoció al aumento en la intensidad de la señal. Para disminuír la concentración de carbonatos se ajustó

la cantidad de NaOH 8M hasta el límite en el que la adición permitiera moldear la muestra, obteniendo el módulo Si/Na:2.17 para una relación liq/sol: 0.34. El espectro FTIR mostró la disminución en la intensidad de la señal característica para carbonatos, en función de la disminución del álcali adicionado.

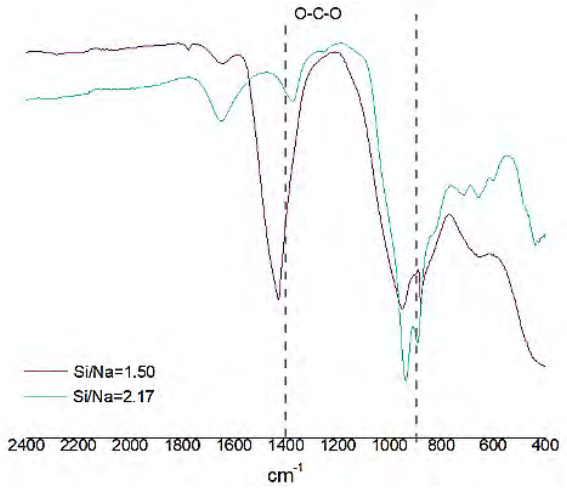
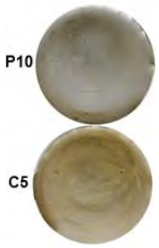


Figura 7. Espectro FTIR para E6b (Si/Na:1.5) y el ajuste del material a Si/Na: 2.17.

Cuarta serie de experimentos

Las pruebas para los GPs de la cuarta serie de experimentos, se realizaron con las condciones de E6b, con un módulo Si/Na: 2.17 y liq/sol: 0.34. En esta serie se sintetizaron, las muestras control con EGAH como precursor y muestras control con agregados de perlita expandida (P) y celulosa (C), en porcentajes entre 5-20% m/m, ver tabla 9. En la tabla 10 se ve la textura.

Tabla 9. Condiciones de síntesis para agregados control, de la cuarta serie de experimentos de las pruebas preliminares.

		
Fracturas Sin facilidad de desmolde	Superficie homogénea Sin fracturas Sin poros	Porsidad

Se experimentó con los residuos con la finalidad de generar GPs con con porcentajes de residuos iguales o mayores a los de las muestras control con P y C.

Los geopolímeros de escoria, con porcentajes de LH entre 5-20%, una vez curados, presentaron grietas; bajo la suposición de que las sales alcalinas del residuo, identificadas por DRX, eran las responsables de la falta de consolidación, se consideró lavar el residuo hasta su eliminación. Así, los GPs con adición del residuo lavado, se ensayaron a compresión, su apareiencia mejoró, sin presentar grietas, ver figura 8.

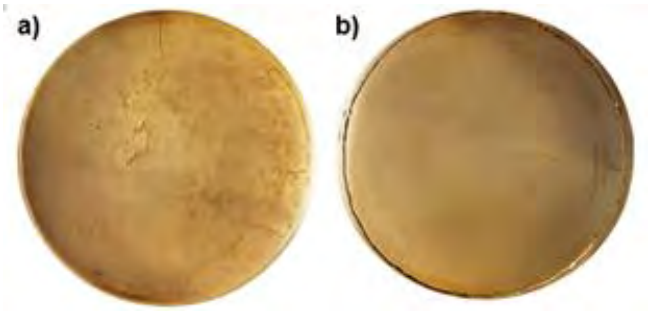


Figura 8. Geopolímeros de escoria de alto horno con **a)** residuo LH sin lavar como agregado y **b)** residuo LH lavado, como agregado, en 50% de reemplazo.

Tabla 10. Condiciones de síntesis para agregados control, de la cuarta serie de experimentos de las pruebas preliminares.

	
Sin fracturas Sin poros visibles Consolidan aún sin tapa durante el curado	Fracturas Porosidad Efluorescencia

Pruebas definitivas

Los GPs, Para las pruebas definitivas, se sintetizaron conforme a los resultados de las pruebas preliminares, con las condiciones de síntesis de la tabla 11.

Tabla 11. Condiciones para la activación de EGAH.

NaOH:	8 M
Al/ Na:	0.73
Si/Na:	2.17
Si/Al:	2.99
liq/sol:	0.34
Tiempo de reacción:	8 min
Vortex:	10 min
Precurado:	48 h, ~26°C
Curado:	7 días, 70% HR, 70°C

Los GPs control de EGAH sin agregados (GP-EGAH) y con agregados de P (GP-P), al someterse al curado en un ambiente sin humedad controlada, no se consolidaron; debido a las generación de fracturas, incluso, en las primeras horas del proceso de curado. Cuando estuvieron en un ambiente a 70% de humedad relativa (%HR), la pérdida de humedad fue lenta, lo que ayudó a su consolidación. En cuanto al control GP-C se consolidó, a pesar de no haberse eliminado el aire oculido ni estar en un ambiente de 70%HR. Así mismo, los resultados para los GP-RCP y GP-RS, fueron satisfactorias, ya que, las probetas se consolidaron de manera adecuada; en un ambiente con humedad no controlada (inferior a 70%HR), aunque presentaron dificultad en la eliminación del aire ocluido.

Pruebas de resistencia a la compresión

Los GPs obtenidos, de las pruebas definitivas, fueron ensayados para a obtener la resistencia a la compresión (RC), ver tabla 12; en probetas de 1.2 cm de diámetro y 2.5 de altura, según la norma ASTM C39.

Tabla 12. Resistencia a la compresión para geopolímeros con RCP, LS y LH como agregados, a 7 días de curado.

Clave	Residuo	Agregado (% m/m)	RC (MPa)
GP-RCP10	Celulosa-perlita (RCP)	10	8.76
GP-RCP20		20	6.52
GP-RCP30		30	1.59
GP-LS10	Lodo de salmuera (LS)	10	13.68
GP-LS20		20	9.21
GP-LS30		30	2.28
GP-LH10	Lodo de hipoclorito (LH)	10	25.97
GP-LH20		20	10.79
GP-LH30		30	8.73
GP-P10 (control)	Perlita (P)	10	8.27
GP-C10 (control)	Celulosa (C)	10	10.73
GP-EGAH	-	0	13.02

Las probetas, tanto de las muestras control (GP-P, GP-C, GP-EGAH), como de los GPs de escoria con agregados, GP-LH, GP-LS y GP-RCP, fueron sometidas a la prueba de compresión mecánica. La falla de cada espécimen se tipificó, con relación al tipo de fractura, según la norma de la ASTM C39, ver figura 9.

Los geopolímeros control, GP-EGAH y GP-P desarrollaron fractura tipo columnar. El tipo de fractura para el GP-C varió entre el tipo cono y separación y el tipo cono y corte, ver figura 10.

En los GPs de EGAH con agregados, para GP-RCP el tipo de fractura varió entre tipo cono y separación y tipo corte; el GP-LS mostró una fractura tipo cono y corte y, en el caso del GP-LH la fractura fue de tipo columnar, ver figura 11.

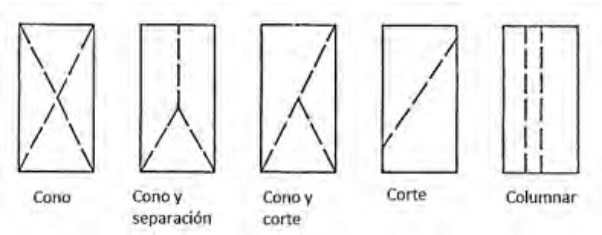


Figura 9. Tipos de fractura (modificada de ASTM C39).

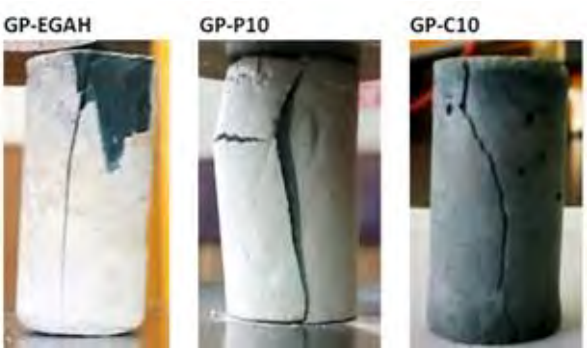


Figura 10. Tipos de fractura para GPs control.

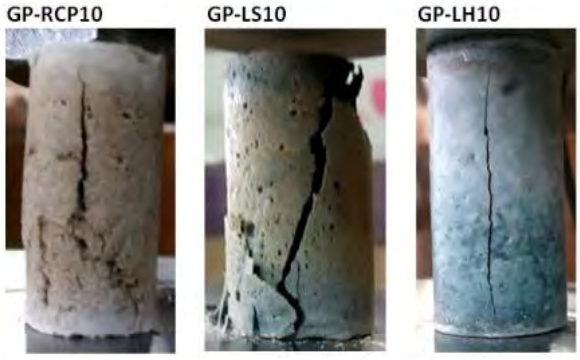


Figura 11. Tipos de fractura para GPs con residuos como agregados.

Debido de fracturas, los geopolímeros GP-C10, GP-RCP10 y GP-LS10 presentaron un comportamiento asociado a materiales dúctiles, materiales en donde la aparición de grietas es aleatoria y permitiendo deformaciones unitarias que deforman el material antes de fracturarse.

En contraste, para GP-P y GP-LH el comportamiento fue de tipo frágil; donde las grietas iniciales se extienden rápidamente, teniendo una resistencia a la compresión mayor a la de los materiales dúctiles. El concreto se clasifica como material frágil (Russell, 2017).

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 12 se muestran los difractograma de DRX para los GPs que presentaron un valor alto de resistencia a la compresión, para cada agregado.

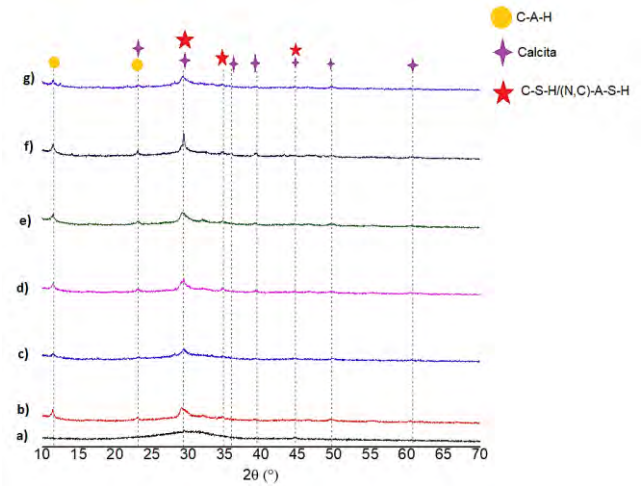


Figura 12. DRX para **a)** EGAH, **b)** GP-EGAH, **c)** GP-P10, **d)** GP-C10, **e)** GP-RCP10, **f)** GP-LS10 y **g)** GP-LH10.

Se identificó en los GPs la señan con intensidad mayor en 29° de 2θ, característica de la señal del C-S-H (PDF 00-003-0649) y a C-A-S-H (PDF-34-0002), al igual que las señales con intensidad menor en 34.6° y 45° de 2θ°. La EGAH no presentó las señales, lo que confirma el desarrollo de las fases C-S-H/C-A-S-H, típicas para el proceso de geopolimerización. Para el GP-LS10, las señales presentaron una intensidad y nitidez mayores en comparación con el resto de los GPs.

En los GPs con agregados se identificaron las señales de la fase (N, C)-A-S-H (PDF 00-025-0777) así como para la fase C-A-H (PDF 11-0203). Adicionalmente se observaron señales con intensidad baja en 23°, 29° y 39° de 2θ identificados al $CaCO_3$ (PDF 99-200-0080).

Espectrocopía de absorción infrarroja (FTIR)

La figura 13 corresponde a los espectros FTIR para los GPs analizados por DRX de la figura 12. La banda entre 3750-3300 cm^{-1}, característica para la vibración de estiramiento perteneciente al enlace O-H; estuvo presente en los GPs.

Sin embargo, en GP-RCP10 y GP-LS10 las bandas fueron intensas y anchas, en comparación con el resto de los GPs. La señal entre 1650-1635 cm^{-1} se asocia a la vibración de flexión para H-O-H, atribuido a la presencia de agua intersticial; dicha señal no se encontró presente en el espectro para EGAH, no así para los GPs, lo que se asoció con el desarrollo de las fases de la geopolimerización.

El ensanchamiento en la banda de 1350 y 850 cm^{-1} característica para el estiramiento asimétrico del enlace T-O-Si (T: Al, Si) en EGAH denotó la naturaleza amorfa de la escoria, como se observó en su difractograma DRX [fig. 1]; en contraste, se tuvo una definición de la banda en los

GPs; el estrechamiento de la banda indica la formación de la fase de silicoaluminato amorfo del C-S-H (Papa et al., 2018).

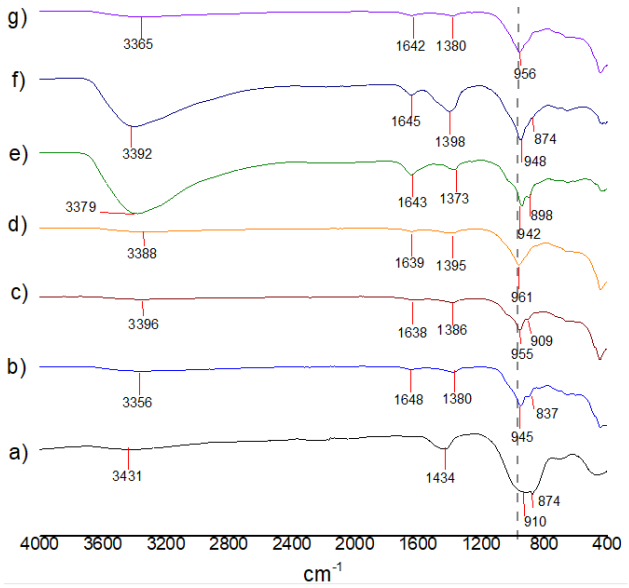


Figura 13. FTIR para **a)** EGAH, **b)** GP-EGAH, **c)** GP-P10, **d)** GP-C10, **e)** GP-RCP10, **f)** GP-LS10 y **g)** GP-LH10.

Las señales alrededor de 1025-1011 cm^{-1} indicaron la vibración característica para Si-O-Si, Si-O-Al en la fase N-A-S-H (Yang et al., 2022), las cuales aparecen con intensidad baja en GP-RCP10 y GP-P10, el resto no las presentó; los desplazamientos hacia números de onda mayores se asociaron a la sustitución de Al en Si-O-Si, en la fase C-S-H, (Li et al., 2017), a su vez, el hombro alrededor de 470-440 cm^{-1} aumentó su intensidad y se desplazó hacia números de onda bajos, con el aumento de la relación Ca/Si; en donde el GP-LH10 fue el GP que presentó una intensidad mayor, hacia números de onda altos lo que se ha interpretado, como una implementación del Al en la fase C-S-H dando paso a la C-A-S-H (Matějková et al., 2022).

Para los GPs se observó una banda espectral más baja de 1056 cm-1 (900-1000 cm^{-1}), siendo característica para el estiramiento asimétrico del grupo AlO_4 en los enlaces Al-O-Si dentro de los geles C-A-S-H (Kamath et al., 2021) dicha señal se asoció, de igual forma, al enlace Si-O; para GP-P10 y GP-LH10, la señal se localizó alrededor de 954 cm^{-1}, el cual es el número de onda característico para la fase C-S-H, en donde, un desplazamiento hacia números de onda más bajos, indican un menor grado de polimerización para esta fase (Matějková et al., 2022). La señal alrededor de 963 cm^{-1} [fig. 19], se identificó en GP-LH10, GP-C10 y GP-10 fase C-A-S-H se al desplazarse hacia números de onda menores indicó un contenido de Calcio mayor (Puligilla et al., 2019).

Las señales de 1470-1450 cm^{-1} se asociaron a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace O-C-O asociada al $CO_3^{=}$, presente en los carbonatos; su desplazamiento hacia números de onda inferiores se asoció con la liberación de CO_3^{2-}.

El difractograma DRX de la figura 5 mostró en los residuos la presencia de perlita expandida. Se observó mayor intensidad para los halos característicos para celulosa, en el residuo RCP, en comparación con LS; LH no presenta dichas señales. Lo anterior, implica contenido de celulosa más alto en RCP que en LS, y ausencia de celulosa en LH.

En este trabajo, los geopolímeros de EGAH con la adición de 10% de agregados de LH y LS, aumentó la resistencia a la compresión (RC) de 13.02 MPa de GP-EGAH a 25.97 MPa en GP-LH10 y 13.68 MPa en GP-LS10; mientras que, con el 20% y 30% de adición de LH y LS, la resistencia no superó a la de GP-EGAH. Para los GPs con RCP, ningún porcentaje del superó los 13.02 MPa de GP-EGAH.

Al comparar con la resistencia de GP-EGAH, la adición de 10, 20 y 30 %m/m, de RCP, generó con RC de 8.76, 6.52 y 1.59 MPa, lo que se traduce en una disminución del 33, 50 y 88 %, respectivamente. Para los geopolímeros de escoria con un 10% LH, genera 26.97 MPa de RC, un aumento del 99%; mientras que con el 20 y 30% m/m las resistencias son de 10.79 y 8.73 MPa, lo que significa una disminución del 17 y 33%, respectivamente. Con un 10 %m/m de LS, se obtuvo un incremento del 5% de la RC de 13.68 MPa; y, para el 20 y 30 %m/m de LS la RC disminuye un 29 y 82%, con resistencias de 9.21 y 2.28 MPa, respectivamente.

La retención de humedad en la preparación de los geopolímeros de EGAH con los agregados, a excepción de GP-LH, fue mayor que en los geopolímeros control de EGAH con perlita (GP-P10) y con celulosa (GP-C10); lo cual fue confirmado con espectro FTIR de la figura 7.

Esto sugiere que la humedad está relacionada al contenido de la celulosa en combinación de la perlita. La pérdida de humedad, se ha observado, produce contracción por secado en la escoria (Yurt, 2020); aunque los resultados de este trabajo, sugieren que la retención de humedad incide en una eficiencia en la geopolimerización; corroborado por los análisis de FTIR, con la banda alrededor de 1640 cm^{-1}, relacionada al H-O-H molecular; la que en los geopolímeros con GP-C y GP-LS., presenta una intensidad alta; mientras que en la EGAH, no se encuentra presente.

El proceso de geopolimerización de EGAH, con 10% m/m de RCP y LS, presentaron valores de RC máximos de 8.76 y 13.68 MPa, respectivamente, mejores en comparación con el comportamiento al de los geopolímeros con agregados control GP-C10 con 7.53 MPa y GP-P10 (GP-C10) con 8.27 MPa; lo cual se corrobora con el desplazamiento de sus señales del FTIR, entre 1000-900 cm^{-1}, hacia frecuencias bajas entre 948-946 cm^{-1}, en comparación con los GPs con agregados control de 961-955 cm^{-1}.

Para GP-RCP10 y GP-P10 se observa alrededor de 1000 cm^{-1} el hombro asociado a la vibración Si-O- T (T: Si, Al) en la fase N-A-S-H. La señal entre 470-440 cm^{-1} fue más intensa para GP-LH10 lo que sugiere un aumento en el módulo Ca/Si (Matějková et al., 2022). El los GPs, la banda entre 900-1000 cm^{-1} indica la presencia de C-A-S-H (Kamath et al., 2021). En el caso de GP-P10 y GP-LH10, la señal alrededor de 954 cm^{-1} revela la formación de C-S-H, lo cual sugiere la coexistencia de estas fases.

En el caso de GP-RCP10 la fase C-S-H coexiste con (C, N)-A-S-H; así mismo los análisis por los DRX confirma. Estos resultados están de acuerdo con los de otros autores en donde mencionan que, las señales DRX para N-A-S-H y C-A-S-H coexisten con la fase C-S-H, aunque su identificación independiente les ha resultado complicada (Amhad et al., 2021). Mientras que las fases C-A-S-H y C-S-H se ha publicado que, aportan incrementos a la resistencia (Kamath et al., 2021); lo que significa para este trabajo que las RC de los geopolímros de escoria con los agregados, muestra la existencia y el aumento de estas fases en GP-LH10, comparado con GP-LS10 y GP-RCP10.

Conclusiones

Los geopolímeros con base en EGAH (Si/Al: 2.99), como precursor, con la adición de 10, 20 y 30% de residuos con contenido de perlita y celulosa, como agregados, se sintetizaron y probaron sus resistencias de compresión a los 7 días de curado.

El geopolímero de EGAH con 10% de LH genera resistencia a la compresión de 25.97 MPa valor superior a la del cemento Portland ordinario de 19 MPa (ASTM C150).

Los geopolímero de EGAH los agregados de RCP y LS, presentaron resistencias menores a los 19 MPa, lo que sugiere un comportamiento flexible, para su aplicación en concreto ligero no estructural (ASTM C331).

Los estudios de DRX y FTIR, de los geopolímeros compuestos de EGAH en presencia de los agregados, soportaron los resultados experimentales.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Proyecto PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM.

Se agradece a la Q. Gutiérrez Franco y a la M. en C. Salcedo Luna, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), de la Facultad de Química, UNAM. Y, al Q. Lozano Santa Cruz (Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Dpto. de Procesos Líticos) del Instituto de Geología de la UNAM.

Al I.Q. Héctor Méndez por la donación de la perlita y de la celulosa de Filprosa, S. A. de C.V., así como los residuos utilizados como agregado en esta investigación.

Al técnico Alberto Huerta Delfino del Laboratorio C-2 de la Facultad de Química de la UNAM.

Al I.Q.M. Yang Vázquez Soto, por su apoyo en la realización del trabajo presente.

Referencias

Ahmad, M. R.; Chen, B.; Ali Shah, S. F. (2021) Mechanical and Microstructural Characterization of Bio-Concrete Prepared with Optimized Alternative Green Binders. Construction and Building Materials, 281, 122533. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122533.

ASTM C31, C39, C150 y C331 (2018). Annual book of ASTM standards, Volume 04.01, 04.02. ASTM International, West Conshocken, PA.

Davidovits, J. (2008). Geopolymer Chemistry and Applications; Geopolymer Institute. pp. 389.

Kamath, M.; Prashant, S.; Kumar, M. (2021). Micro-Characterisation of Alkali Activated Paste with Fly Ash-GGBS-Metakaolin Binder System with Ambient Setting Characteristics. *Construction and Building Materials*, 277, 122323. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat. 2021.122323.

Khedmati, M., Kim, Y. R. y Turner, J. A. (2019). Investigation of the interphase between recycled aggregates and cementitious binding materials using integrated microstructural-nanomechanical-chemical characterization, Composites Part B: *Engineering*, 158, 218-229. Doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb. 2018.09.041.

Lei, J., Law, W. W. y Yang, E. H. (2021). Effect of calcium hydroxide on the alkali-silica reaction of alkali-activated

slag mortars activated by sodium hydroxide, *Construction and Building Materials*, 272, 121868. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121868

Li, N.; Shi, C.; Wang, Q.; Zhang, Z.; Ou, Z. (2017). Composition Design and Performance of Alkali-Activated Cements. *Materials and Structures*, *50*(3). DOI: 10.1617/s11527-017-1048-0.

Mastali, M.; Shaad, K. M.; Abdollahnejad, Z.; Falah, M.; Kinnunen, P.; Illikainen, M. (2020). Towards Sustainable Bricks Made with Fiber-Reinforced Alkali-Activated Desulfurization Slag Mortars Incorporating Carbonated Basic Oxygen Furnace Aggregates. *Construction and Building Materials*, *232*, 117258. DOI: 10.1016/j. conbuildmat.2019.117258.

Matějková, P.; Matějka, V.; Sabovčík, T.; Gryžbon, L.; Vlček, J. (2022). Alkali Activation of Ground Granulated Blast Furnace Slag and Low Calcium Fly Ash Using "One-Part" Approach. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *8* (1), 511–521. DOI: 10.1007/s40831-022-00513-z.

Nawaz, M.; Heitor, A. y Sivakumar, M. (2020). Geopolymers in Construction - Recent Developments. *Construction and Building Materials*, 260, 120472. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120472.

Panizza, M.; Natali, M.; Garbin, E.; Ducman, V.; Tamburini, S. (2020). Optimization and Mechanical-Physical Characterization of Geopolymers with Construction and Demolition Waste (CDW) Aggregates for Construction Products. *Construction and Building Materials*, *264*, 120158. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120158.

Papa, E.; Medri, V.; Natali Murri, A.; Laghi, L.; De Aloysio, G.; Bandini, S.; Landi, E. (2018). Characterization of Alkali Bonded Expanded Perlite. *Construction and Building Materials*, *191*, 1139–1147. DOI: 10.1016/j.conbuildmat. 2018.10.086.

Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, *114*, 40-48. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.

Puligilla, S., Chen, X. & Mondal, P. (2019). Does synthesized C-S-H seed promote nucleation in alkali activated fly ash-slag geopolymer binder. *Mater Struct* 52, (65) DOI:10.1617/s11527-019-1368-3

Ren, B., Zhao, Y., Bai, H., Kang, S., Zhang, T. y Song, S. (2021). Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review, *Chemosphere*, 267. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128900.

Rocha Ferreira, S.; Ukrainczyk, N.; Defáveri do Carmo e Silva, K.; Eduardo Silva, L.; Koenders, E. (2021). Effect of Microcrystalline Cellulose on Geopolymer and Portland Cement Pastes Mechanical Performance. *Construction and Building Materials*, *288*, 123053. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123053.

Russell, C. H. (2017). Mecánica de materiales (9a ed.). Pearson. pp. 91-93.

Shubbar, A. A.; Sadique, M.; Shanbara, H. K. y Hashim, K. (2019). The Development of a New Low Carbon Binder for Construction as an Alternative to Cement. Lecture Notes in *Civil Engineering*, 205–213. DOI: 10.1007/978-981-13-7480-7_18.

Xue, L., Zhang, Z. y Wang, H. (2021). Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review, *Construction and Building Materials Part A*, 266, 121039. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121039.

Yan, Y.; Yang, S.-Y.; Miron, G. D.; Collings, I. E.; L'Hôpital, E.; Skibsted, J.; Winnefeld, F.; Scrivener, K.; Lothenbach, B. (2022). Effect of Alkali Hydroxide on Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, *151*, 106636. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.

106636.

Yang, M.; Zheng, Y.; Li, X.; Yang, X.; Rao, F.; Zhong, L. (2022). Durability of Alkali-Activated Materials with Different C–S–H and N-A-S-H Gels in Acid and Alkaline Environment. Journal of Materials Research and Technology, 16, 619–630. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021. 12.031

Electroquímica

Líquidos iónicos con imidazolio como inhibidores de corrosión ácida para acero al carbono

Gómez Sánchez Giselle Guadalupe[1*], Arellanes Lozada Paulina[1], Olivares-Xometl Octavio[1], Arriola Morales Janette[1], López Rodríguez Josué[2], Díaz Jiménez Víctor Miguel De Jesús[1]

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Pue., México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Zacatenco, Av. Luis Enrique Erro S/N, Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: giselle.gomezs@alumno.buap.mx ORCID *: 0000-0002-5119-5501

Recibido:
16/ junio/2022

Aceptado:
16/octubre/2022

Palabras clave:
Lí quido ionico, inhibidor de corrosion, mediciones electroquí micas

Keywords:
Ionic liquids, corrosion inhibitor, electrochemical measurements

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades inhibidoras de dos líquidos iónicos: Cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio [Im^+ Cl^-] y acetato de 1-butil-3-bencilimidazolio [Im^+ Ac^-]. Los análisis electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica sugirieron su comportamiento como inhibidores de corrosión tipo mixto, donde en presencia de éstos se disminuyó el ataque del medio de H_2SO_4 1 M a la superficie metálica, siendo [Im^+ Cl^-] el más eficiente obteniendo 60% a 100 ppm. Este resultado fue soportado por el análisis DFT bajo el nivel de teoría B3LYP/6–311G++. Los análisis computacionales indican que [Im^+ Cl^-] presentó una preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica a partir del anillo imidazolio e ion cloruro. El proceso de adsorción de ambos compuestos obedeció a la isoterma de Temkin, mediante adsorción tanto física como química.

ABSTRACT

In the present work, the inhibitory properties of two ionic liquids were evaluated: 1-methyl-3-benzylimidazolium chloride [Im^+ Cl^-] and 1-butyl-3-benzylimidazolium acetate [Im^+ Ac^-]. The electrochemical analyzes of resistance to linear polarization and potentiodynamic polarization suggested their behavior as mixed-type corrosion inhibitors, where in their presence the attack of the 1 M H_2SO_4 medium on the metal surface decreased, being with [Im^+ Cl^-] the most efficient obtaining 60% at 100 ppm. This result was supported by DFT analysis under the B3LYP/6–311G++ level of theory. Computational analyzes indicate that [Im^+ Cl^-] presented a preference to be adsorbed on the metal surface from the imidazolium ring and chloride ion. The adsorption process of both compounds obeyed the Temkin isotherm, through both physical and chemical adsorption.

Introducción

En la industria petrolera, el acero es utilizado por su fuerza estructural. Sin embargo, es un material altamente susceptible a la corrosión debido al importante conteniendo de hierro y su inestabilidad termodinámica frente a medios abrasivos (Choi et al., 2011; Rivera-Grau et al., 2012).

Se considera a la corrosión un factor que impacta la economía, agotando los recursos y causando fallas costosas e inoportunas en los equipos y componentes que forman parte de las plantas industriales (Ahmad, 2006), cuyas consecuencias pueden provocar pérdidas humanas y desastres ambientales, originadas por accidentes durante los procesos químicos y/o petroleros (de Sampaio et al., 2021).

La corrosión ácida es muy común debido a que las soluciones ácidas son frecuentemente utilizadas en diversos procesos industriales, tales como la acidificación de pozos petroleros, el decapado y la limpieza ácida, lo que conduce a la corrosión de la estructura metálica en los equipos y sistemas de tuberías de acero (El Bakri et al., 2019; Flores et al., 2011).

La corrosión ácida se puede propiciar en entornos de ácidos fuertes con valores bajos de pH, como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre otros. Es por ello que la acidez de un ambiente, en combinación con las características oxidación/reducción, resulta crítica para el comportamiento de corrosión de varios materiales, en especial los metálicos (ASM International, 2000).

Otro factor determinante en la aceleración del proceso de corrosión es la temperatura (Obot et al., 2009). Un aumento de la temperatura en la mayoría de las reacciones químicas viene acompañado de un aumento en la velocidad de reacción. Es importante tener en cuenta la influencia de la temperatura al analizar por qué los materiales fallan (Roberge et al., 2008).

Por lo cual resulta necesario la implementación de métodos adecuados de prevención para la protección del acero al carbono, siendo muy utilizados los inhibidores de corrosión (ICs) (Barmatov et al., 2012; Guzmán-Lucero et al., 2011). Su uso comprende una de las formas más económicas de retardar la velocidad de corrosión y proteger los materiales metálicos, preservando las instalaciones industriales, especialmente cuando están expuestos a medios ácidos (Godínez et al., 2003).

En los últimos años, los investigadores han realizado grandes esfuerzos en esta área para desarrollar nuevos ICs más amigables con el ambiente (Muthukumar et al., 2007); destacándose compuestos químicos como los líquidos iónicos (LIs).

Los LIs son sales orgánicas a temperatura ambiente que se forman a partir de componentes iónicos (Valdez-Rodríguez et al., 2017), básicamente un catión orgánico y un anión (orgánico o inorgánico), que le aportan propiedades termodinámicas y termofísicas únicas (Pérez de Los Ríos et al., 2013).

El interés de los LIs se atribuye a sus características como buena estabilidad química y electroquímica, no flamabilidad, presión de vapor despreciable, alta conductividad iónica, alta capacidad calorífica y, generalmente, baja toxicidad (Torriero, 2015).

Se han realizado diferentes investigaciones de LIs con catión imidazolio y han ganado auge como ICs debido que han demostrado retardar eficientemente el proceso de corrosión del acero al carbono expuesto en medios ácidos, obteniendo eficiencias del 82 al 94% a temperatura ambiente (Yousefi et al., 2015; Zheng et al., 2014). No obstante, se han analizado su comportamiento a temperaturas más altas, obteniendo eficiencias cercanas al 90% a 50 °C (Ma et al., 2016).

Su proceso de inhibición ocurre a partir de la formación de una película protectora en la superficie metálica, a través de la adsorción física y/o química, la cual se favorece con la presencia de heteroátomos de nitrógeno, oxígeno, dobles y triples enlaces y anillos aromáticos (Guo et al., 2017), así como la contribución de aniones orgánicos o inorgánicos como haluros que mejoren el proceso adsorción, permitiendo que en la mayoría de los casos, el LI se comporte como IC tipo mixto, actuando en la zona catódica y anódica simultáneamente (Khamis et al., 2013; Likhanova et al., 2019).

Para el presente trabajo, los LIs con catión imidazolio son objeto de estudio debido que este catión ha contribuido en la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, considerándose la necesidad de evaluar ICs para la protección del acero AISI 1018 expuesto en soluciones de ácido sulfúrico.

Metodología

Preparación de las probetas metálicas y medio ácido – IC

El acero seleccionado para la experimentación fue el Acero AISI 1018, con el cual se elaboraron diferentes electrodos de trabajo con tubos de teflón, encapsulados y curados con resina epóxica, dejando un área expuesta de 0.2865 cm^2.La muestra fue acondicionada antes de cada evaluación electroquímica, mediante el desbastado de la superficie del electrodo de trabajo con hojas de carburo

de silicio n°600 a 1200; posteriormente, se realizó un proceso de limpieza con agua destilada y etanol (ASTM G1-03, 2017; ASTM G31-72, 2004).

Se utilizó H_2SO_4 1.0 M como medio electrolítico en ausencia y presencia de 10, 30, 50 y 100 ppm de los LIs a 45°C. Los LIs evaluados fueron: Cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio [Im^+ Cl^-] y Acetato de 1-butil-3-bencilimidazolio [Im^+ Ac^-].

Técnicas electroquímicas

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda con tres electrodos: electrodo de trabajo (acero AISI 1018), contraelectrodo de platino de alta pureza y electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE). Las pruebas de Polarización Potenciodinámica (PDP) se desarrollaron en el intervalo de ± 250 mV con respecto al valor de potencial de circuito abierto (E_{OCP}) a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1}. Mientras que el intervalo para las pruebas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) fueron de ± 25 mV a la misma velocidad de barrido. Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo en un equipo potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N de la marca Autolab controlado por el software NOVA 2.1.1.5 (ASTM G5-94, 2011; ASTM G59-97, 2014)

La eficiencia de inhibición (EI, %) de cada LI se calculó a partir de las ecuaciones (1 y 2) para las pruebas de LPR y de PDP, respectivamente (Ma et al., 2016).

$$\%EI_{LPR} = \left[\frac{Rp^{IC} - Rp^{0}}{Rp^{IC}}\right] * 100 \qquad (1)$$

$$\%EI_{PDP} = \left[\frac{j^{0}_{corr} - j^{IC}_{corr}}{j^{0}_{corr}}\right] * 100 \qquad (2)$$

De las ecuaciones anteriores, Rp es la resistencia a la polarización en Ωcm^2 y j_{corr} es la densidad de corriente en μAcm^{-2}, evaluadas en presencia y ausencia de los LIs.

Detalles computacionales

Las propiedades inhibidoras de los LIs se analizaron utilizando la teoría DFT. Antes de los cálculos de las propiedades de LI, se optimizaron estructuralmente los diferentes cationes. También se analizaron varias posiciones de cada anión para encontrar la configuración del estado fundamental. Todos los cálculos se desarrollaron implementando el paquete GAUSSIAN 09 en el nivel de teoría B3LYP/6-311G++ (Losetty et al., 2016).

Resultados y discusión

Comportamiento electroquímico

Las figuras 1 y 2 muestran el comportamiento de la densidad de corriente (j_{corr}, Acm^{-2}) vs el potencial (E, V)/ sobrepotencial (η, mV) en función de la concentración de los ICs. En la Fig. 1 se observa que la pendiente de la respuesta (j_{corr}) vs (η) disminuye conforme se incrementa la concentración del IC (C_{INH}), debido que la resistencia a la polarización (Rp) es una variable inversamente proporcional a la pendiente. De modo que mayores valores de Rp, conllevan a la disminución de la densidad de corriente eléctrica sobre la superficie del acero a causa de la adsorción de moléculas de IC (Finšgar et al., 2009). Este comportamiento confirma que los LIs [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-] contribuyen a mitigar la corrosión del acero, por sus propiedades de adsorción y al bloqueo de los sitios activos de la superficie expuesta al medio corrosivo (Mobin et al., 2019; Pourghasemi Hanza et al., 2016).

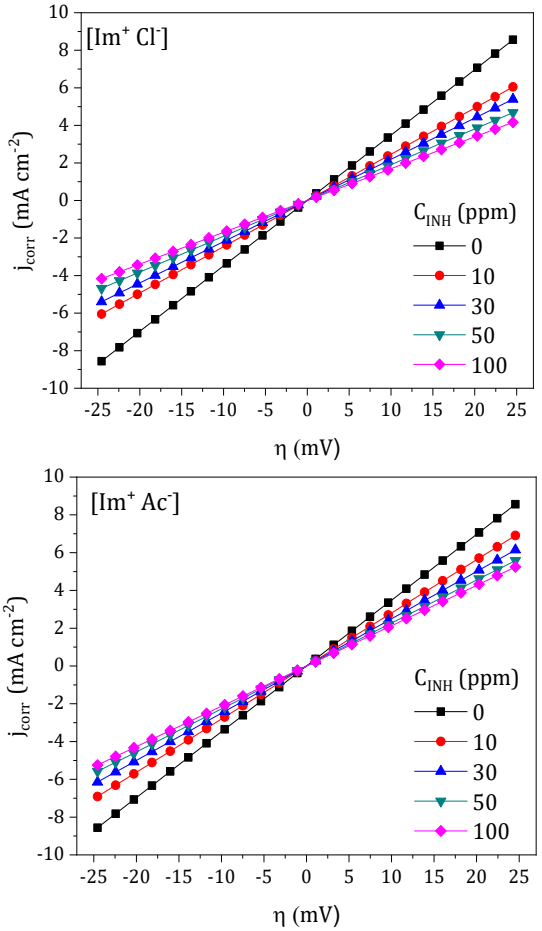


Figura 1. Comportamiento de LPR del acero AISI 1018 en H_2SO_4 1M a diferentes concentraciones de [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-] a 45 °C.

Asimismo, la figura 2 presenta el comportamiento de log(j_{corr}) vs (E), donde se observa la disminución de log(j_{corr}) en presencia de los inhibidores [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-] en medio ácido a 45°C, presentando un efecto sobre la protección de la superficie del acero conforme la concentración de IC aumenta, principalmente en la rama catódica, sugiriendo que la adición de los LIs favorece la disminución de la evolución del hidrógeno en la zona catódica (Zhang et al., 2018). La presencia de los ICs contribuye a la disminución de j_{corr} conforme la concentración aumenta, donde generalmente una mayor C_{INH} implica que la velocidad de corrosión disminuya y se propicie una mayor fracción protegida de la superficie metálica (Chevalier et al., 2014).

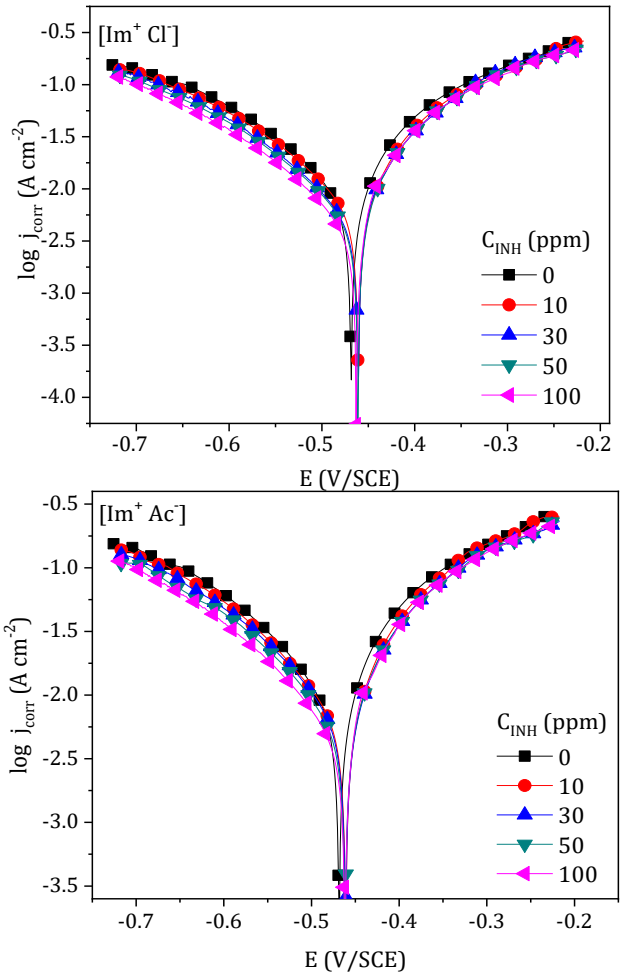


Figura 2. Curvas de PDP del acero AISI 1018 en H_2SO_4 1 M a diferentes concentraciones de [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-] a 45 °C.

Los comportamientos anteriores indican que la adición de los LIs retarda el proceso de corrosión en la superficie del acero mediante el bloqueo de sitos activos, impidiendo su interacción con los iones agresivos presentes en el medio ácido (Döner et al., 2011; Obot & Madhankumar, 2016). Por otro lado, la presencia de los ICs también ocasiona un desplazamiento del potencial (ΔE_{corr}) a una C_{INH} dada. Algunos autores (Arellanes-Lozada et al., 2018; Cao, 1996) indican que este efecto viene expresado bajo la ecuación (3).

$$\Delta E_{corr} = E_{corr}^{inh} - E_{corr}^{0} \quad (3)$$

Su interpretación queda condicionada bajo la siguiente desigualdad (Wang et al., 2011): $-85\ mV < E_{corr} < +85\ mV$. Los ΔE_{corr} fueron de 7 a 10 mV, no presentando un cambio significativo con respecto al blanco (>85 mV hacia el lado catódico ó <85 mV en la zona anódica), confirmando que [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-] actúan como ICs tipo mixto (Kumar Singh et al., 2011), es decir, poseen la característica de intervenir tanto en las reacciones catódicas (evolución del hidrógeno) como en las anódicas (disolución del hierro en el medio ácido) (Obot & Madhankumar, 2016). La parte hidrófoba del LI constituida por las cadenas alquílicas funciona como una barrera entre el medio acuoso y la superficie; mientras que la parte hidrofílica (grupo funcional) se orienta a la superficie (Ropital, 2010), debido a la rica densidad electrónica de los heteroátomos de nitrógeno del anillo imidazolio capaces de donar electrones (Zhou et al., 2017) y bloquear los sitios activos del acero a través de una película de moléculas adsorbidas (Vastag et al., 2018), que evitan su interacción con iones hidronio (H_3O^+), sulfato (SO_4^{2-}) y/o moléculas de H_2O, que causan el aumento de la velocidad de corrosión de la superficie (Pehkonen & Yuan, 2019; Srivastava et al., 2017).

Las EI_{LPR} y EI_{PDP} de los LIs evaluados presentan un comportamiento directamente proporcional respecto a C_{INH}, obteniéndose la máxima eficiencia de 60 y 57% a 100 ppm de [Im^+ Cl^-] y [Im^+ Ac^-], respectivamente. El porcentaje del área de superficie metálica que no fue protegida, se atribuye a un mayor ataque de los iones SO_4^{2-} y H_3O^+, formando una capa de productos de corrosión, tales como las especies goethita, akagenita, lepidocrocita y/o rozenita (Likhanova et al., 2010), que pudieron limitar la adecuada adsorción de los ICs. De acuerdo con las EI obtenidas, el [Im^+ Ac^-] presentó una menor EI que el [Im^+ Cl^-], esto atribuido a la diferencia en sus aniones CH_3COO^- y Cl^-, respectivamente. La alta electronegatividad de los iones Cl^- favoreció que las moléculas de [Im^+ Cl^-] fueran atraídas a la superficie del acero mediante fuerzas electrostáticas, principalmente (Wang et al., 2011).

Adsorción de los ICs

La inhibición a la corrosión del acero ocurre a través de las interacciones entre la superficie metálica y las moléculas de LI, basada en el fenómeno de adsorción

sólido–líquido. Pueden estudiarse a partir de modelos teórico-matemático como son las isotermas de adsorción. La figura 3 muestra que los sistemas evaluados obedecieron a la isoterma de adsorción de Temkin (Ecuación 4).

$$e^{f\theta} = K_{ads}C_{INH} \quad (4)$$

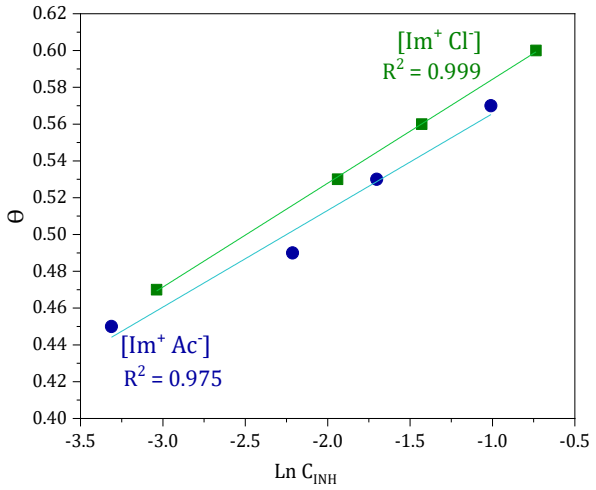


Figura 3. Isotermas de adsorción de Temkin de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻] para el acero AISI 1018 en H_2SO_4 1 M a 45 °C.

Este modelo sugiere que la superficie corresponde a un sistema heterogéneo, donde la formación de multicapas pudo deberse a complejos de hierro depositados sobre la superficie del acero, así como la adsorción de moléculas de los LIs (El-Shafei et al., 2001; Mori & Maksimov, 1999).

A partir de la ordenada de la regresión lineal de la isoterma de Temkin se obtuvo la constante de adsorción K_{ads}. Los valores obtenidos de 8.5×10^5 y 1.0×10^5 mol^{-1} para [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], respectivamente, representan la fuerza de adsorción entre el adsorbato (LIs) y la especie adsorbente (acero AISI 1018) (Papavinasam, 2011), donde [Im⁺ Cl⁻] fue el que más se adsorbió en la superficie metálica.

Con la K_{ads} se calculó el cambio de la energía de Gibbs estándar de adsorción ($\Delta G°_{ads}$) a partir de la ecuación (5) (Yadav et al., 2010).

$$\Delta G°_{ads} = -RTln(55.5K_{ads}) \quad (5)$$

Los valores negativos de $\Delta G°_{ads}$ de los LIs fueron próximos a -40 kJ/mol. Sugieren que la adsorción de los LIs fue un proceso espontáneo que favoreció la interacción metal – IC (Bouklah et al., 2006) y, de acuerdo a la literatura, corresponden con un proceso de quimisorción (Rugmini Ammal et al., 2018). Sin embargo, las EI obtenidas denotan que su proceso de adsorción fue predominantemente físico.

Análisis computacional

En la figura 4 se reportan las estructuras óptimas y potencial electrostático molecular (MEP) de los LIs [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻].
Para llevar a la molécula al estado fundamental se empleó carga neutra y multiplicidad 1 (singlete).

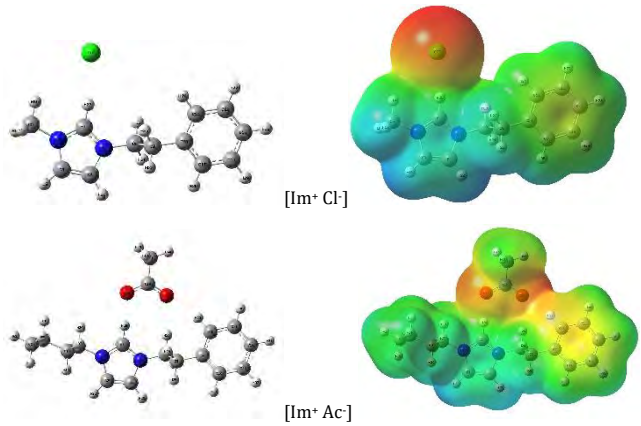
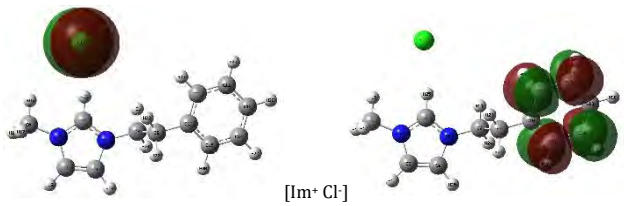


Figura 4. Estructura optimizada (izquierda) y MEP (derecha) de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], bajo el nivel de teoría B3LYP/6-311G en agua.

En la estructura optimizada para cada LI se presentó una conformación planar del anillo imidazolio. Por otro lado, el análisis de MEP sugiere que los aniones cloruro (Cl^-) y acetato ($C_2H_3O_2^-$) funcionan como donantes de electrones, mientras que los cationes alquil/bencil imidazolio permiten que la molécula acepte electrones.

De acuerdo con la teoría DFT, los Orbitales Moleculares (MOs) funcionan como índices de reactividad, donde el orbital molecular ocupado más alto, HOMO, funciona como donante de electrones debido a que es el orbital externo ocupado. En la Fig. 5 se observa que se localiza HOMO en el anión cloruro [Cl^-] y catión imidazolio de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], respectivamente.



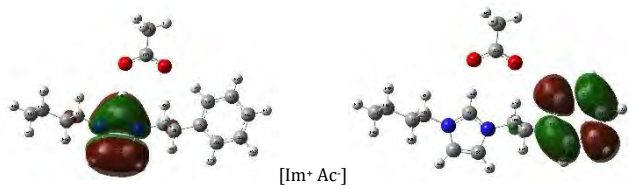


Figura 5. Representación de los Orbitales Moleculares HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de [Im+ Cl-] y [Im+ Ac-] bajo el nivel de teoría B3LYP/6-311G en agua.

Mientras tanto el orbital molecular desocupado más bajo, LUMO, funciona como aceptante de electrones al ser el orbital interno vacío, distribuido en el anillo bencil para ambos LIs (Losetty et al., 2016; Shukla et al., 2011; Zuriaga-Monroy et al., 2016). Posteriormente, se calculó la energía de cada orbital (E_{HOMO} y E_{LUMO}) para determinar la brecha energética (ΔE_{L-H}), un parámetro considerado como un descriptor de actividad molecular.

En la tabla 1 se muestra que el momento dipolar de [Im+ Cl-] es mayor que [Im+ Ac-], lo que confirma su mejor comportamiento como IC(Haque et al., 2017; Yilmaz et al., 2016). Por otro lado, se observa que el valor de ΔE_{L-H} para [Im+ Cl-] es menor en comparación con [Im+ Ac-], indicando una mayor polarizabilidad de la molécula (Khalil, 2003) y sugiriendo un mayor comportamiento donante – aceptor, es decir, presenta preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica y/o formar complejos con los productos de corrosión (Zarrouk et al., 2012).

Tabla 1. Parámetros cuánticos obtenidos de [Im+ Cl-] y [Im+ Ac-] a nivel B3LYP/6-311G++ en agua.

Especie	μ (Debye)	$-E_{HOMO}$ (eV)	$-E_{LUMO}$ (eV)	ΔE_{L-H} (eV)
[Im+ Cl-]	19.19	8.30	4.97	3.34
[Im+ Ac-]	14.39	9.13	4.99	4.14

Conclusiones

El comportamiento electroquímico demuestra que la presencia de los LIs [Im+ Cl-] y [Im+ Ac-] retardó el proceso de corrosión del acero AISI 1018 en H_2SO_4 1.0 M, mostrando una mayor resistencia a la polarización y menor densidad de corriente. De acuerdo a la teoría DFT, los LIs presentan sitios reactivos localizados en el anillo bencil del catión imidazolio, así como en el Cl- y anillo imidazolio para el [Im+ Cl-] y [Im+ Ac-], respectivamente. Estos sitios propiciaron su adsorción sobre la superficie metálica.

Agradecimientos

Gómez Sánchez agradece a BUAP y CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado.

Referencias

Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (1st ed., Vol. 136, Issue 1). Elsevier.

Arellanes-Lozada, P., Olivares-Xometl, O., Likhanova, N. V., Vargas-García, J. R., & Lijanova, I. V. (2018). Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. *Journal of Molecular Liquids*, *265*, 151–163.

ASM International. (2000). *CORROSION: Understanding the Basics* (J. . Davis (ed.); 1st ed.). ASM International.
ASTM G1-03. (2017). *Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test Specimens* (pp. 1–9). ASTM International.

ASTM G31-72. (2004). *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* (pp. 1–8). ASTM International.

ASTM G5-94. (2011). *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements* (pp. 1–12). ASTM International.

ASTM G59-97. (2014). *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* (pp. 1–4). ASTM International.

Barmatov, E., Hughes, T., Geddes, J., & Nagl, M. (2012). *Research on Corrosion Inhibitors for Acid Stimulation* (Issue March 2012). NACE International Corrosion Conference Series.

Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenée, M., & Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, *48*(9), 2831–2842.

Cao, C. (1996). On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science*, *38*(12), 2073–2082.

Chevalier, M., Robert, F., Amusant, N., Traisnel, M., Roos, C., & Lebrini, M. (2014). Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, *131*, 96–105.

Choi, Y.-S., Nesic, S., & Ling, S. (2011). Effect of H2S on the CO2 corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochimica Acta*, *56*(4), 1752–1760.

de Sampaio, M. T. G., Fernandes, C. M., de Souza, G. G. P., Carvalho, E. S., Velasco, J. A. C., Silva, J. C. M., Alves, O. C., & Ponzio, E. A. (2021). Evaluation of Aqueous Extract of Mandevilla fragrans Leaves as Environmental-Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. *J. Bio Tribo Corros.*, *7*(14), 1–11.

Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., & Kardaş, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, *53*(9), 2902–2913.

El-Shafei, A. A., Moussa, M. N. H., & El-Far, A. A. (2001). Corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, *70*(2), 175–180.

El Bakri, Y., Guo, L., Anouar, E. H., & Essassi, E. M. (2019). Electrochemical, DFT and MD simulation of newly synthesized triazolotriazepine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, *274*, 759–769.

Finšgar, M., Fassbender, S., Nicolini, F., & Milošev, I. (2009). Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media. *Corrosion Science*, *51*(3), 525–533.

Flores, E. A., Olivares, O., Likhanova, N. V., Domínguez-aguilar, M. A., Nava, N., Guzman-lucero, D., & Corrales, M. (2011). Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, *53*(12), 3899–3913.

Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión. *Revista de Metalurgia*, *39*(2), 140–158.

Guo, Y., Xu, B., Liu, Y., Yang, W., Yin, X., Chen, Y., Le, J., & Chen, Z. (2017). Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *56*, 234–247.

Guzmán-Lucero, D., Olivares-Xometl, O., Martínez-Palou, R., Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., & Garibay-Febles, V. (2011). Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*, 7129–7140.

Haque, J., Srivastava, V., Verma, C., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride as a novel and green corrosion inhibitor for mild steel in an acid chloride medium: electrochemical, DFT and MD studies. *New Journal of Chemistry*, *41*, 13647–13662.

Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, *48*(18), 2635–2640.

Khamis, A., Saleh, M. M., & Awad, M. I. (2013). Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5M H2SO4. *Corrosion Science*, *66*, 343–349.

Kumar Singh, A., Kumar Shukla, S., & Quraishi, M. A. (2011). Corrosion Behaviour of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution in Presence of Ceftazidime. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, *6*(11), 5802–5814.

Likhanova, N. V., Arellanes-lozada, P., Olivares-xometl, O., Hernández-Cocoletzi, H., Lijanova, I. V., Arriola-Morales, J., & Castellanos-Aguila, J. E. (2019). Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, *279*, 267–278.

Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., & Dorantes, H. (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science*, *52*(6), 2088–2097.

Losetty, V., Wilfred, C. D., & Shekar, M. C. (2016). Synthesis and study of ionic interactions by volumetric, transport, FT-IR and computational methods of alkyl imidazolium acetate ionic liquid with molecular solvents (DMSO, DMF & EG) at T = (293.15–363.15) K. *Journal of Molecular Liquids*, *224*, 480–491.

Ma, Y., Han, F., Li, Z., & Xia, C. (2016). Acidic-Functionalized Ionic Liquid as Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Steel in Aqueous Sulfuric Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(9), 5046–5052.

Mobin, M., Basik, M., & Aslam, J. (2019). *Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl*. *134*, 595–605.

Mori, A., & Maksimov, I. L. (1999). On the Temkin model of solid-liquid interface. *Journal of Crystal Growth*, *200*(1–2), 297–304.

Muthukumar, N., Maruthamuthu, S., & Palaniswamy, N. (2007). Green Inhibitors for Petroleum Product Pipelines. *Electrochemestry*, *75*(1), 50–53.

Obot, I. B., & Madhankumar, A. (2016). Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol. *Mater. Chem. Phys.*, *177*, 266–275.

Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., & Umoren, S. A. (2009). Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminium corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, *4*(6), 863–877.

Papavinasam, S. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc.

Pehkonen, S. O., & Yuan, S. (2019). Superhydrophobic Film Coatings for Corrosion Inhibition. In *Interface Science and Technology* (Academic P, Vol. 23, pp. 133–184). Academic Press.

Pérez de Los Ríos, A., Irabien, A., Hollmann, F., & Fernández Hernández, J. (2013). Ionic Liquids : Green Solvents for Chemical Processing. *Journal of Chemistry*, 2–4.

Pourghasemi Hanza, A., Naderi, R., Kowsari, E., & Sayebani, M. (2016). Corrosion behavior of mild steel in H_2SO_4 solution with 1,4-di [1′-methylene-3′-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid. *Corrosion Science*, *107*, 96–106. 6.02.023

Rivera-Grau, L. M., Casales, M., Regla, I., Cuervo, D., Asencio, J., González-Rodríguez, J. G., & Martine-Gómez, L. (2012). Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO_2 and H_2S. *International Journal of Electrochemical Science*, *7*, 12610–12620.

Roberge, P. R., Brown, M. E., & Gallagher, P. K. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice* (1st ed., Vol. 1). Mc Graw Hill.

Ropital, F. (2010). *Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of phenomena and applications in petroleum and process industries*. Editions Technip.

Rugmini Ammal, P., Prajila, M., & Joseph, A. (2018). Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, *6*(1), 1072–1085.

Shukla, M., Srivastava, N., & Saha, S. (2011). Interactions and Transitions in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids. In *Ionic Liquids* (pp. 153–170).

Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. *Journal of Molecular Liquids*, *244*, 340–352.

Torriero, A. A. J. (2015). *Electrochemistry in Ionic Liquids Volume 1: Fundamentals* (A. A. J. Torriero (ed.); 1st ed., Vol. 1). Springer.

Valdez-Rodríguez, S., González-Sosa, J. V., Robles, S., & Pech-Canul, M. I. (2017). *Estudio electroquímico de un líquido ionico anfífilo sobre acero grado API* (pp. 16–19). Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica.

Vastag, G., Shaban, A., Vraneš, M., Tot, A., Belić, S., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion. *Journal of Molecular Liquids*, *264*, 526–533.

Wang, X., Yang, H., & Wang, F. (2011). An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. *Corrosion Science*, *53*(1), 113–121.

Yadav, D. K., Maiti, B., & Quraishi, M. A. (2010). Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, *52*(11), 3586–3598.

Yilmaz, N., Fitoz, A., Ergun, Ü., & Emregül, K. C. (2016). A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2- ((thiazole-2-ylimino) methyl) phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment. *Corrosion Science*, *111*, 110–120.

Yousefi, A., Javadian, S., Dalir, N., Kakemam, J., & Akbari, J. (2015). Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions : experimental and theoretical studies. *RSC Advances*, *5*(16), 11697–11713.

Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Touzani, R., & Bouachrine, M. (2012). *A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution*. *7*, 6353–6364.

Zhang, J., Zhang, L., Tao, G., & Chen, N. (2018). Inhibition Effect and Adsorption Behavior of Two Imidazolium-based Ionic Liquids on X70 Steel in Sulfuric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, *13*(9), 8645–8656.

Zheng, X., Zhang, S., Li, W., Yin, L., He, J., & Wu, J. (2014). Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H -benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, *80*, 383–392.

Zhou, Y., Guo, L., Zhang, S., Kaya, S., Luo, X., & Xiang, B. (2017). Corrosion control of mild steel in 0.1 M H2SO4 solution by benzimidazole and its derivatives: An experimental and theoretical study. *RSC Advances*, *7*(39),

Zuriaga-Monroy, C., Oviedo-roa, R., & Montiel, L. (2016). Theoretical study of the aliphatic-chain length electronic effect on the corrosion inhibition activity of methylimidazole-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *55*(12), 3506 – 3516.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Propiedades inhibidoras de líquidos iónicos a base de yoduro para acero API 5L X52 en medio ácido

Díaz Jiménez Víctor Miguel De Jesús, Olivares Xometl Octavio, Arellanes Lozada Paulina, Mendoza Hernández José Carlos, Castillo Morales Maribel, Gómez Sánchez Giselle Guadalupe

Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Quí mica, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria. Col. San Manuel, 72570 Puebla, Pue, Mexico.

*Autor para correspondencia: victor.diazj@alumno.buap.mx ORCID *: 0000-0001-8730-4717

Recibido:
16/junio/2022

Aceptado:
30/septiembre/2022

Palabras clave:
Inhibidor de corrosion,
imidazolio,
DFT

Keywords:
Corrosion inhibitor,
imidazolium,
DFT

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron las propiedades inhibidoras de dos LIs, yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio [3Im$^+$I$^-$] y yoduro de 1,2-dimetil-3-butil-imidazolio [4Im$^+$I$^-$] en HCl 1.0 M para el acero API 5L X52 mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (Rp) y polarización potenciodinámica (PDP), isotermas de adsorción y análisis computacional (DFT). Se determinó que el comportamiento inhibidor fue en el siguiente orden: [4Im$^+$I$^-$]>[3Im$^+$I$^-$], esto atribuido a la mayor longitud de cadena alquílica. Se observó la dependencia de la eficiencia de inhibición (*EI*) en función de la concentración del LI. Mediante Rp y PDP se sugiere la formación de una película inhibidora mediante procesos de adsorción que bloquean los sitios activos de la superficie y disminuyen el daño. Por otro lado, DFT sugiere que tanto el yoduro como el nitrógeno del imidazolio actúan sitios reactivos que interactúan con la superficie metálica.

ABSTRACT

In the present work, the inhibitory properties of two LIs, 1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolium iodide [3Im$^+$I$^-$] and 1,2-dimethyl-3-butyl-imidazolium iodide [4Im$^+$I$^-$] were analyzed in 1.0 M HCl for API 5L X52 steel using electrochemical techniques of resistance to polarization (Rp) and potentiodynamic polarization (PDP), adsorption isotherms and computational analysis (DFT). It will be produced that the inhibitory behavior was in the following order: [4Im$^+$I$^-$]>[3Im$^+$I$^-$], this attributed to the greater length of the alkyl chain. The dependence of the inhibition efficiency (*EI*) as a function of the concentration of the LI was exhausted. Rp and PDP suggest the formation of an inhibitory film through adsorption processes that block the active sites on the surface and reduce damage. On the other hand, DFT suggests that both the iodide and the imidazolium nitrogen act as reactive sites that interact with the metal surface.

Introducción

El acero es el material más empleado para la fabricación de instalaciones y equipos de procesos unitarios en diferentes sectores industriales, debido a que ofrece la mejor relación costo - resistencia mecánica. Sin embargo, es susceptible al fenómeno de la corrosión bajo diferentes condiciones de operación, ocasionando pérdidas materiales y económicas, incluso humanas (Mindyuk, 1975).

Con la finalidad de minimizar las consecuencias de la corrosión a nivel mundial, el sector industrial y organismos internacionales como la Organización Mundial contra la Corrosión (WCO) (B. Valdez-Salas & Schorr, 2012), buscan implementar sistemas adecuados de control y gestión de la corrosión. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de inhibidores de corrosión (ICs) conocidos, existen algunos factores que limitan su uso en México como son alta toxicidad, no biodegradabilidad y baja disponibilidad nacional (L. A. Godínez et al., 2003; M. Matzke et al., 2013). Por lo cual, una solución a esta problemática es el uso de líquidos iónicos (LIs) como ICs que, por sus propiedades fisicoquímicas, cumplen con los requerimientos solicitados ante las normativas ambientales (A. Pérez-de-los-Ríos et al., 2013; M. Cvjetko Bubalo et al., 2014; P. Wasserscheid & T. Welton, 2008).

Existe una variedad de LIs que contienen imidazolio, con diferentes grupos funcionales como sustituyentes, evaluados en medio de HCl, los cuales presentan eficiencias de inhibición (EI) máximas de 77.6 a 99.2% en función de la concentración. Algunos autores reportan un proceso de adsorción de moléculas de IC en la superficie metálica de tipo física, tal es el caso de Deyab y col. (Deyab et al., 2017), Zarrouk y col. (A. Zarrouk et al., 2012) y Guo y col. (Guo et al., 2017): los primeros evaluaron cuatro LIs de tetrafluoroborato de 3-aquil-1,2-dimetil-1H-imidazol-3-io como ICs para acero al carbono. Realizaron la caracterización de los LIs, y comprobaron la EI mediante mediciones de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) reportando valores desde 49 a 92.8% a diferentes concentraciones, presentando la máxima EI a 200 ppm.

Por otra parte, Zarrouk y col. emplearon dos LIs de bromuro de 3-(n-fenil-aquil)-1-propil-1H-imidazol-3-io como ICs del acero C38 haciendo uso de técnicas de pérdida de peso, así como impedancia electroquímica y curvas de polarización. Concluyendo que la variación en la EI depende principalmente del tipo y la naturaleza de los sustituyentes presentes en la molécula inhibidora [36]. Otro estudio realizado fue hecho por Guo y col. (Guo et al., 2017), quienes evaluaron LIs a base de Hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-vinil-3-aminopropilimidazolio ([VAIM][PF6] y [VAIM][BF4]) como ICs del acero al carbono Q235 reportando EI para [VAIM][PF6] y [VAIM][BF4] del 90% y 54% a 45°C, respectivamente. Los autores sugieren que los LIs evaluados son del tipo mixto y forman complejos Fe/LI adsorbidos en la superficie metálica.

Metodología

Materiales

El material empleado para las pruebas electroquímicas fue acero API 5L X52. Antes de cada prueba, el sustrato metálico fue desbastado con lija de papel de SiC del número 320, 600 y 1200, posteriormente se realizó un proceso de enjuagado con agua destilada y etanol, y finalmente secado con aire a temperatura ambiente (ASTMG1-03(2017), 2017; NRF-194-PEMEX-2013, 2013). El medio corrosivo fue una solución de HCl 1M preparada con ácido clorhídrico grado reactivo y agua desionizada. Los LIs evaluados como ICs fueron Yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio [3Im$^+$I-] y Yoduro de 1,2-dimetil-3-butil-imidazolio [4Im$^+$I-], los cuales se adicionaron a la solución ácida para obtener soluciones de 25, 50, 75 y 100 ppm del inhibidor.

Pruebas electroquímicas

Para los experimentos electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos (Contraelectrodo de Platino 99%, Electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) y Electrodo de Trabajo de Acero API 5L X52) y un Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT302N marca Metrohm acoplado a un equipo de cómputo portátil empleando el software NOVA 2.1.3. Previo cada experimento, el electrodo de trabajo fue inmerso en la solución electrolítica hasta alcanzar el Potencial de Circuito Abierto (EOCP).

Posteriormente, las mediciones de Resistencia a la Polarización (RP) se realizaron en un rango de potencial respecto al EOCP de ±25 mV (ASTMG59-97-(2002), 2002), mientras que para la Polarización Potenciodinámica (PDP) el rango fue de ±250 mV (ASTMG3-89-(1999), 1999) aplicando la velocidad de barrido de 0.1666 mV/seg y 1 mV/seg, respectivamente.

El cálculo de las EI se determinó con resultados obtenidos de las técnicas de RP y curvas Tafel, de acuerdo a las siguientes ecuaciones 1 y 2 (Papavinasam et al., 2004; Sastri et al., 2007):

$$EI_{Rp}(\%) = \frac{Rp^{IC} - Rp^{0}}{Rp^{IC}} x100 \qquad (1)$$

$$EI_{PDP}(\%) = \frac{I_{corr}^{0} - I_{corr}^{IC}}{I_{corr}^{0}} x100 \qquad (2)$$

donde, $Rp°$ es la resistencia a la polarización en ausencia y presencia de LI, respectivamente. Mientras que $I°_{corr}$ y I^{IC}_{corr} es la velocidad de corrosión en ausencia y presencia de LI, respectivamente.

Cálculos computacionales

Las propiedades inhibidoras de los LIs se analizaron utilizando la teoría DFT. Antes de los cálculos de las propiedades de LI, se optimizaron estructuralmente los cationes.

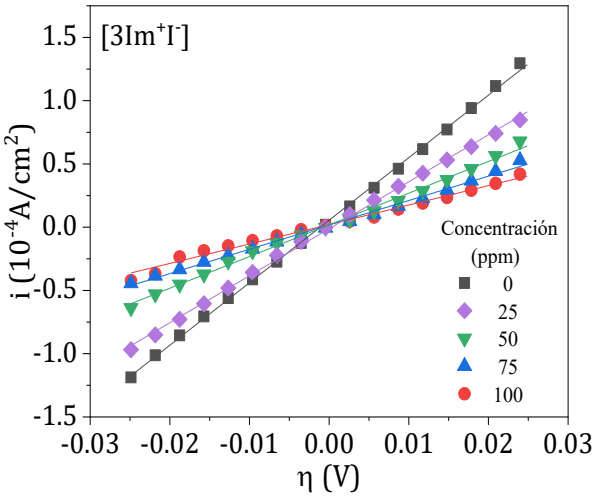
Además, se analizaron varias posiciones del anión (I^-) para encontrar la configuración del estado fundamental. Todos los cálculos se desarrollaron con el paquete GAUSSIAN 09 (M. J. Frisch et al., 2013) en el nivel de teoría B3LYP/MIDIX (Easton et al., 1996).

Resultados y discusión

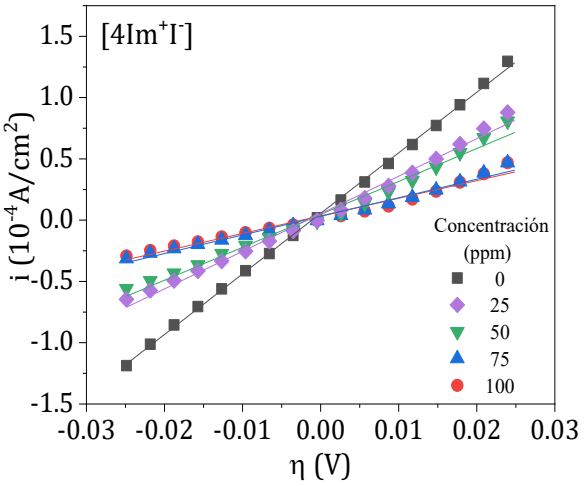
Pruebas electroquímicas

En la figura 1 se muestran las curvas de Rp para el acero API 5L X52 expuesto a HCl 1.0 M y diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻]. Se observa que ambos LIs propiciaron la disminución de la densidad de corrosión (i_{corr}) conforme se incrementa la concentración del IC, sugiriendo la formación de una película inhibidora que disminuye la interacción de la superficie metálica con el medio ácido y, por lo tanto, menor daño superficial.

En general, [4Im⁺I⁻] a sus diferentes concentraciones exhibe valores de i_{corr} menores en comparación con los obtenidos con [3Im⁺I⁻], es decir, un mayor efecto inhibidor de la corrosión. Las figuras 1(a) y 1(b) muestran la resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻].



(a) Concentración de [3Im⁺I⁻].



(b) Concentración de [4Im⁺I⁻].

Figuras 1 (a) y 1 (b). Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻].

Por otro lado, en la tabla 1 se presentan los datos electroquímicos obtenidos por la técnica de Rp del acero API X52 en solución de HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻]. Se observa que los valores de Rp en presencia de LI son mayores que los obtenidos en ausencia de IC, sugiriendo mayor resistencia a la transferencia de electrones desde la superficie hacia el medio y, por lo tanto, la disminución del daño superficial. Adicionalmente, los valores de EI_{Rp} muestran el mismo comportamiento, es decir, una dependencia a la concentración del IC. Sin embargo, los valores obtenidos con el [4Im⁺I⁻] fue ligeramente mayor a [3Im⁺I⁻], atribuido al incremento de un C en la cadena alquílica.

Tabla 1. Datos electroquímicos obtenidos por la técnica de Rp del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de LI.

LI	Conc. (ppm)	Rp (Ω cm²)	EI_{Rp} (%)
-	0	223	-
[3Im⁺I⁻]	25	284	22
	50	486	54
	75	559	60
	100	596	63
[4Im⁺I⁻]	25	323	31
	50	324	31
	75	707	68
	100	669	67

La figura 2 muestra las curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 expuesto a HCl 1.0 M y diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻]. Se observa que las curvas potenciodinámicas presentan un desplazamiento hacia valores más bajos de log(i_{corr}) conforme se incrementa la concentración del IC, confirmando el efecto inhibidor de los LIs evaluados. El LI [4Im⁺I⁻] presentó valores ligeramente más bajos de log(i_{corr}) que los presentados por [3Im⁺I⁻]. Por otro lado, se observa el cambio en el potencial de corrosión (ΔE_{corr}), originado por la adición del LI en la solución corrosiva.

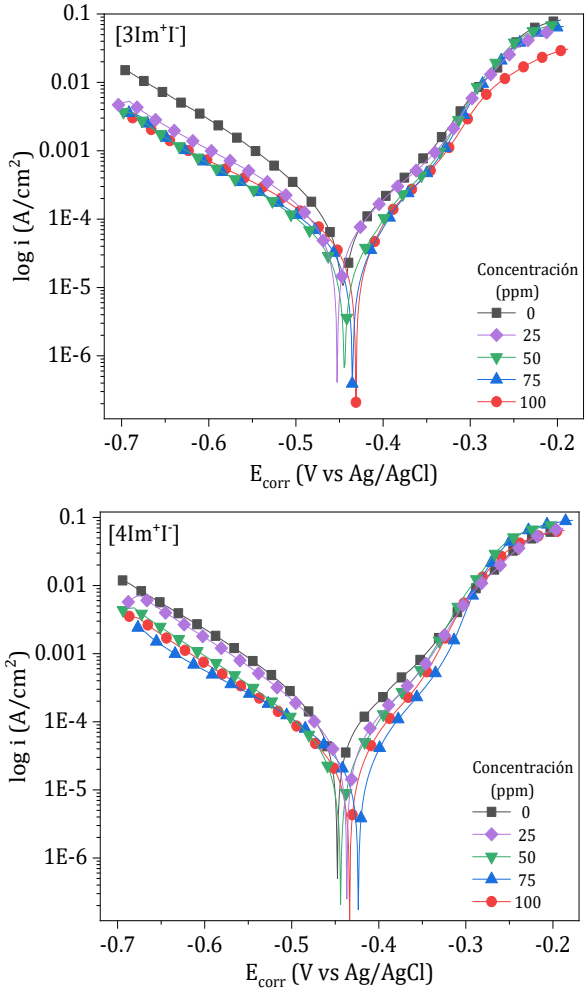


Figura 2. Polarización potenciodinámica del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻].

En la tabla 2 se reportan los parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica PDP. Los ΔE_{corr} observados para cada LI no superan los 22 mV, sugiriendo que los LIs actúan como inhibidores de corrosión del tipo mixto con predominancia anódica (Wang et al., 2011) mediante el bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica (Morales-Gil et al., 2015; Scendo & Uznanska, 2011).

Por otro lado, los valores de I_{corr} en presencia de LI fueron más bajos que en ausencia de IC, confirmando su efecto inhibidor, sugiriendo la disminución del daño superficial. De igual modo, la velocidad de corrosión (V_{corr}) presentó el mismo comportamiento que la I_{corr}. La EI_{PDP} mostró la misma tendencia a los obtenidos en Rp, es decir, la dependencia a la concentración del IC y un ligero incremento en el efecto inhibidor por parte del [4Im⁺I⁻].

Tabla 2. Datos electroquímicos obtenidos por la técnica de PDP del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de LI.

LI	Conc. (ppm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (µA/cm²)	V_{corr} (mm/año)	EI_{PDP} (%)
-	0	446	79	0.92	-
[3Im⁺I⁻]	25	453	65	0.76	18
	50	442	56	0.66	29
	75	433	48	0.55	40
	100	436	43	0.5	46
[4Im⁺I⁻]	25	436	61	0.71	23
	50	448	51	0.60	35
	75	424	29	0.34	63
	100	434	24	0.28	70

Isotermas de adsorción

Se analizaron los resultados experimentales con modelos de isotermas de Langmuir, Frumkin, Temkin y Freundlich (Ayawei et al., 2017; Foo & Hameed, 2010) con el fin de estudiar la naturaleza del enlace entre las moléculas inhibidoras y la superficie del metal durante el proceso de adsorción.

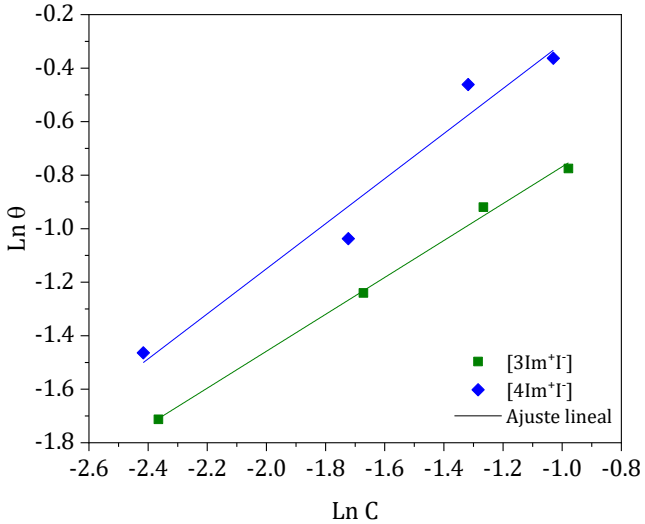


Figura 3. Ajuste lineal de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich.

El modelo de isoterma que presentó el mejor ajuste lineal (R^2>0.94) para ambos LIs fue Freundlich (Ln C vs Ln θ), donde θ=EI_{PDP}/100. Este modelo sugiere la formación de multicapas de IC en una superficie metálica heterogénea, siendo un modelo característico de fisisorción. Se determinaron los valores de las constantes de adsorción (K_{ads}) para cada LI por medio de la regresión lineal de los datos experimentales empleando el modelo de isoterma de adsorción anteriormente mencionado (Figura 3), reportando valores de 924 y 1706 mol^{-1} para [$3Im^+I^-$] y [$4Im^+I^-$], respectivamente.

Estos valores confirman la capacidad de adsorción sobre la superficie del acero que presentan ambos LIs, siendo atribuida a la presencia de heteroátomos como N (Abbasov et al., 2013; Vastag et al., 2018; Wang et al., 2011). Se ha reportado que la facilidad de adsorción entre los aniones evaluados presenta el siguiente orden: [I^-]>[Cl^-] (Bentiss et al., 2009; Okafor & Zheng, 2009; Umoren et al., 2007), sugiriendo la preferencia hacia la adsorción del [I^-]. También se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs de adsorción mediante la siguiente fórmula (Kowsari et al., 2014):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \cdot Ln(55.5 \cdot K_{ads})$$

donde, R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol·K), T es la temperatura del sistema corrosivo (K) y 55.5 la concentración del agua en la solución. Se obtuvieron valores de $\Delta G°_{ads}$ de -26.8 y -28.4 kJ/mol para [$3Im^+I^-$] y [$4Im^+I^-$], respectivamente. El signo negativo de $\Delta G°_{ads}$, sugiere la adsorción espontánea del LI sobre la superficie del metal, mientras que los valores (-20>$\Delta G°_{ads}$>-40kJ/mol) representan un proceso combinado de adsorción física y química (Okafor & Zheng, 2009; Olvera-Martinez et al., 2013).

Análisis computacional

En la figura 4 se reportan las estructuras optimizadas y potencial electrostático molecular (MEP) de los LIs [$3Im^+I^-$] y [$4Im^+I^-$].

La ausencia de frecuencias imaginarias confirma la estabilidad del sistema. Para llevar a la molécula al estado fundamental se empleó carga neutra y la multiplicidad 1 (singlete). Se observó que el imidazolio presentó una conformación planar característica del anillo (Kurnia et al., 2015; Zuriaga-Monroy et al., 2016).

Por otro lado, el análisis de MEP sugiere que tanto el yoduro como los átomos de nitrógeno del anillo imidazolio funcionan como sitios de anclaje de la molécula, debido a que presentan carga negativa y positiva, respectivamente.

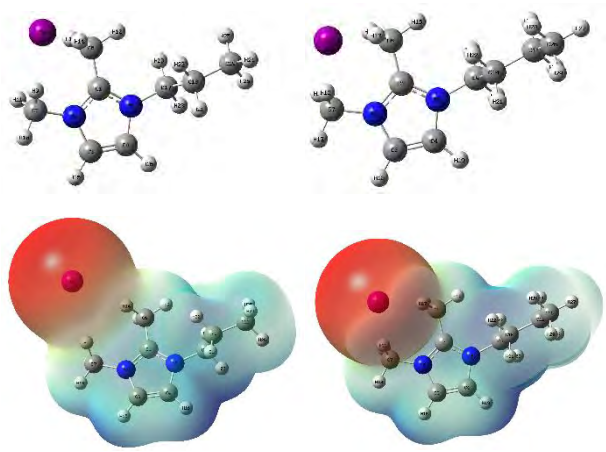


Figura 4. Estructura optimizada (↑) y potencial electrostático molecular (↓) de [$3Im^+I^-$](←) y [$4Im^+I^-$](→) bajo el nivel de teoría B3LYP/MIDIX en agua.

De acuerdo con la teoría los Orbitales Moleculares (MOs) en DFT aplicada a ICs, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) funciona como donante de electrones debido a que es el orbital externo ocupado, y como se observa en la figura 5 se encuentra localizado en [I^-] para ambos LIs. Mientras que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) funciona como aceptante de electrones al ser el orbital interno vacío, distribuido en el catión, principalmente en el anillo, y en menor grado hacia la cadena alquílica (propil/butil) como se observa en la figura 5 (Zuriaga-Monroy et al., 2016).

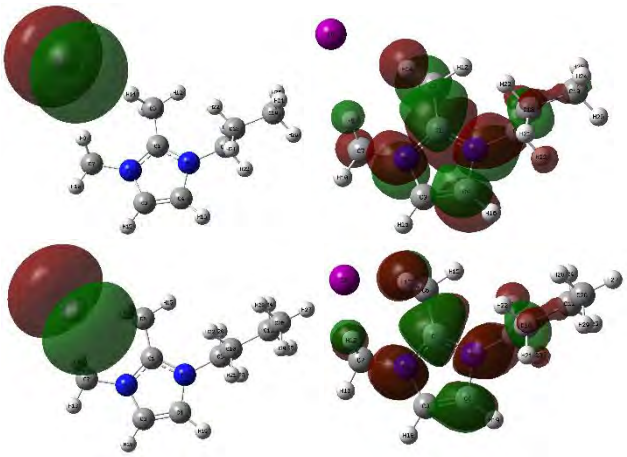


Figura 5. Representación de los Orbitales Moleculares HOMO (←) y LUMO (→) de [$3Im^+I^-$](↑) y [$4Im^+I^-$](↓) bajo el nivel de teoría B3LYP/MIDIX en agua.

Posteriormente, se calculó la energía de cada orbital (E_{HOMO} y E_{LUMO}) para determinar la brecha energética (ΔE_{L-H}), un parámetro considerado como un descriptor de actividad molecular.

En la tabla 3 se observa que el momento dipolar del LI es alto, lo que sugiere que la acumulación del IC sobre la superficie metálica se favorece, es decir, mejor comportamiento inhibidor (Haque et al., 2017; Yilmaz et al., 2016).

Tabla 3. Parámetros cuánticos obtenidos de [3Im$^+$I$^-$] y [4Im$^+$I$^-$] a nivel B3LYP/MidiX.

Especie	μ (Debye)	$-E_{HOMO}$ (eV)	$-E_{LUMO}$ (eV)	ΔE_{L-H} (eV)
[3Im$^+$I$^-$]	22.83	5.854	2.997	2.857
[4Im$^+$I$^-$]	21.99	5.853	2.993	2.860

Por otro lado, se observa una mínima diferencia entre los valores de ΔE_{L-H} para ambos LIs debido a la similitud de las estructuras analizadas. Los valores de ΔE_{L-H} son relativamente bajos e indican una mayor polarizabilidad de la molécula (Khalil, 2003), sugiriendo una mayor probabilidad de comportamiento donante-aceptor, es decir, presenta preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica y/o para formar complejos con los productos de corrosión (Zarrouk et al., 2012).

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante pruebas electroquímicas, ambos LIs presentaron efecto inhibidor de la corrosión para el acero API 5L X52 en medio de HCl 1.0 M por la formación de una película inhibidora sobre la superficie, que disminuye la transferencia de electrones y, por lo tanto, la disminución del daño superficial. Mediante PDP se observó que los LIs se comportaron como ICs del tipo mixto con predominancia anódica. Además, el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich sugiere que ambos LIs actúan como ICs por un proceso de fisisorción, así como la formación de multicapas de IC. Los resultados del análisis DFT de los MOs y MEP sugiere que los LIs presentan el HOMO y LUMO en su carga negativa [I$^-$] y distribuido en el anillo imidazolio [Im$^+$], respectivamente, sitios donde ocurre la adsorción del LI sobre la superficie metálica.

Agradecimientos

Díaz-Jiménez agradece a BUAP y CONACYT por la beca para sus estudios de posgrado.

Referencias

A. Pérez-de-los-Ríos, A. Irabien, F. Hollmann, & F. J. H. Fernández. (2013). Ionic liquids: Green solvents for chemical processing. *J. Chem.*, 2013, 2-3. https://doi.org/10.1155/2013/402172

A. Zarrouk, M. Messali, H. Zarrok, A. A.-S. Ali, B. Hammouti, S. Al-Salem, & F. Bentiss. (2012). Synthesis, characterization and comparative study of new functionalized imidazolium-based ionic liquids derivatives towards corrosion of C38 steel in molar hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci., 7*, 6998-7015.

Abbasov, V. M., Abd El-Lateef, H. M., Aliyeva, L. I., Qasimov, E. E., Ismayilov, I. T., & Khalaf, M. M. (2013). A study of the corrosion inhibition of mild steel C1018 in CO2-saturated brine using some novel surfactants based on corn oil. *Egypt. J. Pet., 22,* 451-470. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2013.11.002

ASTMG1-03(2017). (2017). Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. *In: ASTM International.* http://doi.org/10.1520/G0001 - 03R17E01

ASTMG3-89-(1999). (1999). Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. *In. West Conshohocken, PA*: ASTM International.

ASTMG59-97-(2002). (2002). Conducting Potentio dynamic Polarization Resistance Measurements. *In. West Conshohocken,* PA: ASTM International.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry, 2017*, 1-11. https://doi.org/10.1155/2017/3039817

B. Valdez-Salas, & Schorr, M. (2012). Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects. IntechOpen.

Bentiss, F., Lebrini, M., Traisnel, M., & Lagrenée, M. (2009). Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. *J. Appl. Electrochem., 39*, 1399-1407. https://doi.org/10.1007/s10800-009-9810-9

Deyab, M. A., Zaky, M. T., & Nessim, M. I. (2017). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using four imidazolium tetrafluoroborates ionic liquids. *J. Mol. Liq., 229*, 396-404. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.092

Easton, R. E., Giesen, D. J., Welch, A., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (1996). The MIDI! basis set for quantum mechanical calculations of molecular geometries and partial charges. *Theor. Chim. Acta, 93*(32), 281-301. https://doi.org/10.1007/BF01127507

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J., 156*(1), 2-10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Guo, Y., Xu, B., Liu, Y., Yang, W., Yin, X., Chen, Y., . . . Chen, Z. (2017). Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluoro phosphate anions in acid medium. *J. Ind. Eng. Chem., 56*. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.016

Haque, J., Srivastava, V., Verma, C., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride as a novel and green corrosion inhibitor for mild steel in an acid chloride medium: electrochemical, DFT and MD studies. New *Journal of Chemistry, 41*, 13647-13662. https://doi.org /10.1039/C7NJ02254A

Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. Electrochim. *Acta, 48*, 2635-2640. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00307-4

Kowsari, E., Payami, M., Amini, R., Ramezanzadeh, B., & Javanbakht, M. (2014). Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion. *Appl. Surf. Sci., 289*, 478-486. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013. 11.017

Kurnia, K. A., Neves, C. M. S. S., Freire, M. G., Santos, L. M. N. B. F., & Coutinho, J. A. P. (2015). Comprehensive Study on the Impact of the Cation Alkyl Side Chain Length on the Solubility of Water in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq., 210,* 264–271. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.040

L. A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, & A. Corona. (2003). Los inhibidores de la corrosión. *Revista de Metalurgia*, 140-158.

M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, & V. Gaurina Srček. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. Ecotoxicol. *Environ. Saf., 99*, 1-12. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, . . . Fox, D. J. (2013). Gaussian 09, Revision D.01. In. Wallingford CT: Gaussian, Inc.

M. Matzke, J. Arning, J. Ranke, B. Jastorff, & S. Stolte. (2013). Design of Inherently Safer Ionic Liquids: Toxicology and Biodegradation. *In Handbook of Green Chemistry.* Wiley.

Mindyuk, A. K. (1975). Economic effect of the inhibition of the sulfuric acid corrosion of steel. *Mater. Sci., 9*, 326-327. https://doi.org/10.1007/BF00722558

Morales-Gil, P., Walczak, M. S., Camargo, C. R., Cottis, R. A., Romero, J. M., & Lindsay, R. (2015). Corrosion inhibition of carbon-steel with 2-mercaptobenzimidazole in hydrochloric acid. *Corros. Sci., 101*, 47-55. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.032

NRF-194-PEMEX-2013. (2013). TESTIGOS Y PROBETAS CORROSIMÉTRICAS.

Okafor, P. C., & Zheng, Y. (2009). Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H_2SO_4 solutions. *Corr. Sci., 51*(4), 850-859. https://doi.org /10.1016/j.corsci.2009.01.027

Olvera-Martinez, M. E., Mendoza-Flores, J., Rodriguez-Gomez, F. J., Palomar-Pardave, M. E., & Genesca, J. (2013). Effects of turbulent flow on the corrosion inhibition properties of 2-mercaptobenzimidazole. *Mater. Corros., 64*, 522-529. https://doi.org/10.1002/maco.201106323

P. Wasserscheid, & T. Welton. (2008). Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Papavinasam, S., Doiron, A., Shen, G., & Revie, R. W. (2004). Prediction of Inhibitor Behaviour in the Field From Data in the Laboratory [Paper]. NACE International, 1-13.

Sastri, V. S., Ghali, E., & Elboujdaini, M. (2007). Corrosion Prevention and Protection Practical *Solutions* (1 ed.). John Wiley & Sons Ltd.

Scendo, M., & Uznanska, J. (2011). The Effect of Ionic Liquids on the Corrosion Inhibition of Copper in Acidic Chloride Solutions. *Int. J. Corros., 2011*, 1-13. https://doi.org/10.1155/2011/718626

Umoren, S. A., Ebenso, E. E., Okafor, P. C., Ekpe, U. J., & Ogbobe, O. (2007). Effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in alkaline medium using polyvinyl alcohol. *J. Appl. Polym. Sci., 103*, 2810-2816. https://doi.org/10.1002/app.25446

Vastag, G., Shaban, A., Vraneš, M., Tot, A., Belić, S., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion. *J. Mol. Liq., 264*, 526-533. https://doi.org/10.1016/j.molliq. 2018.05.086

Wang, X., Yang, H., & Wang, F. (2011). An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. *Corr. Sci., 53,* 113-121. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029

Yilmaz, N., Fitoz, A., Ergun, Ü., & Emregül, K. C. (2016). A Combined Electrochemical and Theoretical Study into the Effect of 2-((thiazole-2-ylimino) methyl) phenol as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in a Highly Acidic Environment. *Corr. Sci., 111*, 110-120. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.002

Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Touzani, R., . . . Hadda, T. B. (2012). A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci., 7*, 6353-6364.

Zuriaga-Monroy, C., Oviedo-Roa, R., Montiel-Sánchez, L. E., Vega-Paz, A., Marín-Cruz, J., & Martínez-Magadán, J. M. (2016). Theoretical Study of the Aliphatic-Chain Length's Electronic Effect on the Corrosion Inhibition Activity of Methylimidazole-Based Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res., 55*, 3506-3516. https://doi.org/10.1021/acs.iecr. 5b03884

Desarrollo de una metodología voltamperométrica para la determinación de Aflatoxina B1 usando un electrodo de carbón vítreo modificado con una película de bismuto y nanopartículas de oro

González Aguilar Luis Ángel[1], Álvarez Romero Giaan Arturo[1], Castañeda Ovando Araceli[1], Chávez Flores Benito[2], Hernández León Sergio[2], Franco Guzmán Miriam[2*]

[1]Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo, Area Academica de Quí mica. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184. Mexico.
[2]Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo, Area Academica de Ciencias Agrí colas y Forestales. Avenida Universidad Km 1 s/n Exhacienda Aquetzalpa, Tulancingo de Bravo, Hidalgo, C.P. 43600. Mexico.

*Autor para correspondencia: miriam_franco@uaeh.edu.mx ORCID *: 0000-0002-8149-2419

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Aflatoxina B1,
voltamperometrí ade onda cuadrada,
nanopartí culas de oro

Keywords:
Aflatoxin B1,
square wave voltammetry,
gold nanoparticles

RESUMEN

La Aflatoxina B1 es una micotoxina altamente cancerígena que se encuentra en una gran variedad de alimentos y piensos, por lo tanto, su cuantificación es importante para la industria de los alimentos. En este trabajo de investigación se describe el desarrollo de una metodología electroanalítica utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado superficialmente con una película de bismuto y nanopartículas de oro para la cuantificación de Aflatoxina B1, por las ventajas que presenta frente a otras metodologías que ya se han estudiado y validado para la cuantificación de esta sustancia. Los límites de detección y de cuantificación que se obtuvieron después de la de la optimización de la Voltamperometría de Onda Cuadrada mediante un diseño Box-Behnken fueron 11.19 y 37.31 ng L^{-1}, respectivamente. Estos parámetros nos indican que es posible cuantificar la aflatoxina B1 en un intervalo de concentraciones a nivel traza, tal como se encuentra en alimentos.

ABSTRACT

Aflatoxin B1 is a highly carcinogenic mycotoxin found in a wide variety of foods and feeds, therefore, its quantification is important for the food industry. This research paper describes the development of an electroanalytical methodology using a glassy carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for quantification of Aflatoxin B1, due to the advantages it presents over other methodologies that have already been studied and validated for the quantification of this substance. The detection and quantification limits obtained after optimization of Square Wave Voltammetry using a Box-Behnken design were 11.19 and 37.31 ng L^{-1}, respectively. These parameters indicated that it is possible to quantify the Aflatoxin B1 in a wide concentration range at trace levels, as expected in food.

Introducción

Las aflatoxinas B1 (AFB1) son un grupo de micotoxinas naturales producidas por los hongos Aspergillus flavus y Aspergillus parasiticus, que pueden encontrarse en una extensa variedad de alimentos y piensos (Feng et al., 2020; Tan et al., 2009). En la naturaleza existen diferentes aflatoxinas, incluidas las B1, B2, G1 y G2. Estas sustancias exhiben una amplia gama de efectos biológicos, y las micotoxinas individuales pueden ser mutagénicas, cancerígenas, embriotóxicas, teratogénicas, estrogénicas o inmunosupresoras (Paniel et al., 2010). Sin embargo, la AFB1 es la más abundante y cancerígena (Feng et al., 2020; Tan et al., 2009), por lo que fue clasificada como sustancia cancerígena del grupo 1 por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) (Kolosova et al., 2006).

Estos hongos crecen en una gran variedad de productos alimenticios bajo una variedad de condiciones de temperatura y humedad (Paniel et al., 2010), y mediante la contaminación de los materiales de alimentación animal. Dentro de los productos alimenticios se incluyen el maíz, el maní, los frijoles, el arroz, la semilla de algodón, los cultivos de cereales, ya sea antes o después de la cosecha (Tan et al., 2009; Radoi et al., 2008; Creppy, 2002; Ellis et al., 1991). Por esto, los humanos están expuestos a las aflatoxinas ya sea directamente al comer granos contaminados o indirectamente a través de productos animales (Tan et al., 2009). Debido a que las aflatoxinas son relativamente estables al calor, es difícil destruirlas una vez que se forman; por lo que la contaminación de los cultivos por aflatoxinas es inevitable en la mayoría de los casos. Esto las convierte en un tema muy importante para la seguridad alimentaria global (Paniel et al., 2010), por ejemplo, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de EE. UU. ha establecido el límite máximo de 20 g/kg de aflatoxinas en todos los alimentos, y los niveles máximos de AFB1 y la suma de aflatoxinas (AFB1, AFB2, AFG1 y AFG2) estrictamente establecidos por la Comisión Europea son, respectivamente, 2 µg/kg y 4 µg/kg en algunos tipos de cereales y los productos derivados de estos cereales (Ma et al., 2016).

La importante amenaza que representa para la salud humana la contaminación de los alimentos ha motivado a una extensa investigación sobre esta toxina (Feng et al., 2020; Paniel et al., 2010; Tan et al., 2009), en donde se incluye identificar las fuentes de contaminación mediante ensayos rápidos, selectivos y sensibles para minimizar la aparición de AFB1 en los alimentos (Paniel et al., 2010).

A lo largo del tiempo se han establecido varios métodos para la detección de AFB1, incluida la cromatografía en capa fina (TLC) (Var et al., 2007; Trucksess et al., 1984), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Andrade et al., 2013; Campone et al., 2013; Jaimez et al., 2000) y el ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas (ELISA) (Christoforidou et al., 2015; Lee et al., 2004; Stroka et al., 2000). TLC es un método relativamente económico que requiere poco equipo, pero no nos permite hacer un análisis cuantitativo; la HPLC suele combinarse con diferentes procedimientos de limpieza, como la extracción en fase sólida, la extracción con fluidos supercríticos, la cromatografía de inmunoafinidad y la dispersión en fase sólida de la matriz; lo que implica que el análisis sea más largo, complicado, costoso y menos amigable con el ambiente.

Finalmente, están los ensayos inmunoquímicos, que son rápidos, simples, específicos, sensibles e incluso portátiles (Magliulo et al., 2005; Thirumala-Devi et al., 2002). Sin embargo, el complejo proceso de preparación de anticuerpos y enzimas bloquea la aplicación de ELISA. Por lo tanto, es una tarea apremiante desarrollar una tecnología simple para monitorear AFB1 en productos agrícolas (Wang et al., 2019). Recientemente, el método electroquímico atrajo más la atención para detectar trazas de AFB1, debido a sus ventajas de fácil operación, rapidez, alta sensibilidad y selectividad, bajo consumo de reactivos, amplio rango dinámico, bajo límite de detección y bajo costo (Feng et al., 2020).

En la última década, los electrodos de película de bismuto (BFEs) han demostrado ser una alternativa verde para los electrodos de mercurio, debido a su baja toxicidad y con propiedades electroquímicas similares a las del mercurio.

Se ha reportado en la literatura su uso para la determinación y cuantificación exitosa de metales en cantidades traza y en el análisis de diferentes compuestos orgánicos (Nigović et al., 2009).

Los BFEs, sin embargo, no han sido utilizados para el análisis de aflatoxinas lo que representaría un avance importante en el análisis cuantitativo y limpio de estas micotoxinas.

Más allá de los BFEs, en años recientes los electrodos basados en nanoestructuras han causado una revolución en el análisis de moléculas orgánicas al aumentar los parámetros analíticos de los métodos y técnicas electroquímicas logrando mejorar su sensibilidad, límites de detección, de cuantificación, y la selectividad.

Además de este material, el uso de nanopartículas de ciertos metales u óxidos de hierro, han demostrado tener afinidad a la adsorción de ciertas moléculas orgánicas cuando se utilizan para modificar electrodos; beneficiando con esto las reacciones REDOX en su superficie (Tiwari y Turner, 2014).

Es por esto, que en este manuscrito se describe el desarrollo de una metodología voltamperométrica optimizada mediante un diseño Box-Behnken para la cuantificación de AFB1 utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado superficialmente con una película de bismuto y nanopartículas de oro (ECVBiAu), aprovechando las ventajas que estos materiales tienen.

Metodología

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Se utilizaron una barra de grafito de 6 mm de diámetro como electrodo auxiliar, uno de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia y el ECVBiAu como electrodo de trabajo. Todas las soluciones se prepararon utilizando reactivos grado analítico y agua desionizada. Además, se sometieron a una atmósfera de nitrógeno antes de usarlas.

Construcción del ECVBiAu

Estudio del potencial de deposición de bismuto sobre el electrodo de carbón vítreo

El potencial de deposición del bismuto se determinó aplicando voltamperometría cíclica (VC) a una solución de bismuto con una concentración de 200 mgL^{-1} en HNO_3 al 5%, en una ventana de potencial de -1000 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y aplicando un ciclo en sentido catódico.

Electrosíntesis de las nanopartículas de Au sobre el electrodo de carbón vítreo con la película de bismuto

Para la síntesis de las nanopartículas de Au se aplicó VC a una solución de $HAuCl_4$ 2 mM con KNO_3 0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó una ventana de potencial de -300 a -650 mV para evitar reducir y oxidar al bismuto que está depositado sobre la superficie del electrodo, con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} y aplicando 35 ciclos en sentido catódico.

Comportamiento electroquímico de AFB1 sobre el ECVBiAu

El perfil electroquímico de la AFB1 se estudió aplicando VC a una solución de AFB1 con una concentración de 160 ngL^{-1} en buffer Britton-Robinson 0.1 M a pH 9.

Se utilizó una ventana de potencial de -200 a -900 mV para evitar reducir y oxidar al bismuto que está depositado sobre la superficie del electrodo, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y aplicando un ciclo en sentido catódico.

Optimización de la Voltamperometría de Onda Cuadrada (VOC)

Con la finalidad de resolver e incrementar la corriente de la señal electroanalítica de la AFB1 se decidió utilizar la VOC y realizar su optimización para el análisis cuantitativo. La optimización de sus parámetros, que son: el potencial de paso, la amplitud de pulso y la frecuencia se realizaron utilizando un diseño Box-Behnken. Los valores de los niveles máximo, intermedio y mínimo de los parámetros o factores que se utilizaron para la construcción de la matriz experimental fueron los que se muestran en la tabla 1.

El diseño es una matriz de 27 experimentos (ya que se realizaron los experimentos por triplicado) y dentro de estos se incluyen 3 puntos centrales. Todos los experimentos se realizaron utilizando una solución de AFB1 con una concentración de 160 ngL^{-1} en buffer Britton-Robinson 0.1 M a pH 9.

Tabla 1. Valores de los paramétros o factores de la VOC.

Parámetro o factor	Mínimo	Intermedio	Máximo
Potencial de paso (mV)	1	10	19
Amplitud de pulso (mV)	1	10	19
Frecuencia (Hz)	1	10	19

Caracterización analítica de la metodología propuesta

Parámetros analíticos de la metodología propuesta

Bajo los parámetros óptimos de la VOC se realizaron medidas por triplicado de soluciones estándar de AFB1 en un rango de concentraciones de 1 a 200 ngL^{-1} en buffer Britton-Robinson 0.1 M a pH 9.

Posteriormente se construyó una curva de calibración y se obtuvieron los parámetros analíticos mediante un análisis estadístico.

La sensibilidad, el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) se determinaron siguiendo las recomendaciones de la IUPAC.

Repetibilidad

El estudio se realizó haciendo 9 mediciones consecutivas a una solución de AFB1 con una concentración de 160 ngL^{-1} en buffer Britton-Robinson 0.1 M a pH 9, empleando la VOC previamente a la optimización de sus parámetros con el ECVBiAu. La repetibilidad del método se midió por medio del %DER.

Resultados y discusión

Estudio del potencial de deposición de bismuto sobre el electrodo de carbón vítreo

El voltamperograma de la figura 1, obtenido mediante VC y bajo las condiciones descritas en el apartado de la metodología, muestra una onda anódica en un potencial de 0 mV y una onda catódica en -120 mV aproximadamente, que se asocian a los procesos de oxidación y reducción del bismuto respectivamente. Por lo que se decidió utilizar un potencial de -120 mV para depositar el bismuto sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo para los estudios posteriores.

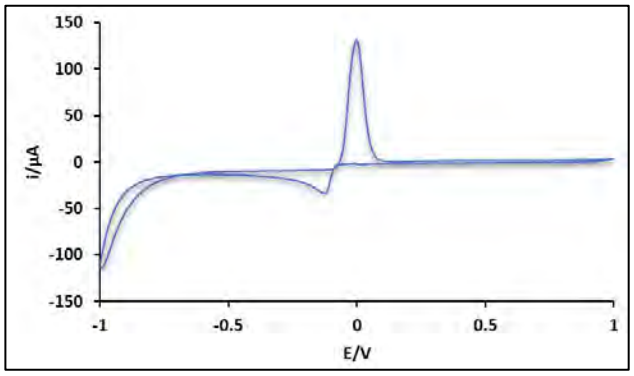


Figura 1. VC de una solución de bismuto con una concentración de 200 mgL^{-1} en HNO_3 al 5% en una ventana de potencial de -1000 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y aplicando un ciclo en sentido catódico.

Electrosíntesis de las nanopartículas de Au sobre el electrodo de carbón vítreo con la película de bismuto

La síntesis de las nanopartículas de oro sobre la superficie del electrodo de carbón vitreo con la película de bismuto se realizó siguiendo la metodología descrita por Wan et al., en 2016 con algunos cambios, como se describió también en la sección de la metodología. La figura 2 muestra los 35 ciclos del VC que si impusieron en el sistema electroquímico para la electrodepositación de las partículas de Au.

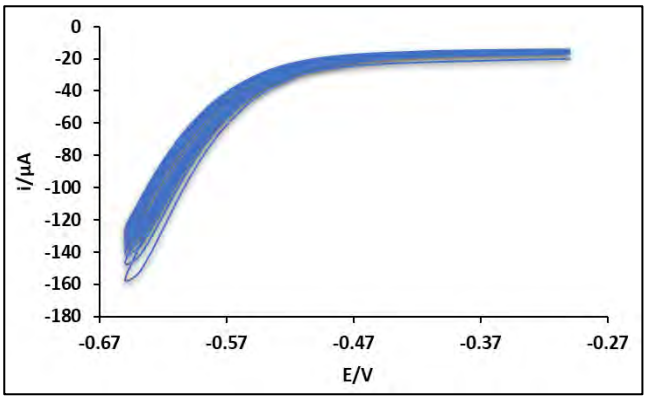


Figura 2. VC a una solución de $HAuCl_4$ 2 mM con KNO_3 0.1 M como electrolito soporte, en una ventana de potencial de -300 a -650 mV con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} y aplicando 35 ciclos en sentido catódico.

Comportamiento electroquímico de AFB1 sobre el ECVBiAu

El voltamperograma de la figura 3 muestra el perfil electroquímico de la AFB1 sobre el ECVBiAu (línea roja). En este se observan dos ondas catódicas con la máxima corriente en los potenciales de -420 y -750 mV aproximadamente, y una onda anódica con la máxima corriente en un potencial de -500 mV.

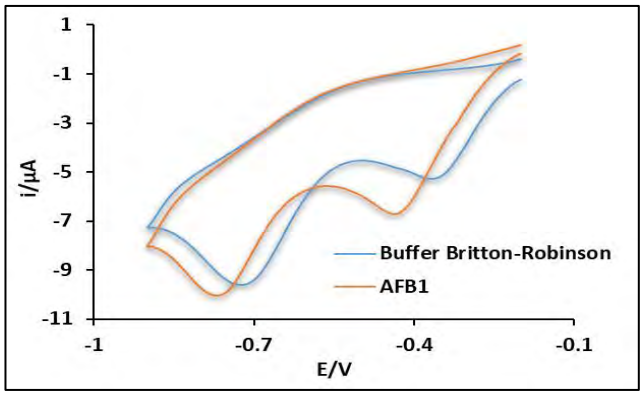


Figura 3. VC a una solución de AFB1 con una concentración de 160 ngL^{-1} en buffer Britton-Robinson 0.1 M a pH 9, en una ventana de potencial de -200 a -900 mV con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y aplicando un ciclo en sentido catódico.

Si se comparan las máximas intensidades de corriente de las ondas catódicas de los voltamperogramas con y sin AFB1 se puede observar que la de la onda ubicada en el potencial de -420 mV en donde está presente la AFB1 incrementa considerablemente con respecto a la del sistema que únicamente contiene al buffer Britton-Robinson (línea azul).

Este hecho hizo suponer que la AFB1 se está reduciendo en este potencial y su corriente catódica se superpone con la del blanco, dando como resultado el incremento considerable. Por lo tanto, se decidió considerar esta onda como la señal electroanalítica para llevar a cabo el análisis cuantitativo de la AFB1.

Optimización de la VOC

La optimización de la técnica voltamperométrica se realizó utilizando un diseño Box Behenken como se describió anteriormente. Los resultados del análisis estadístico que se obtuvieron usando Minitab 17 se describen a continuación.

La ecuación de orden cuadrático que se obtuvo es la siguiente:

$$i\ (uA) = -2.978 + 0.1740\ A + 0.1250\ B + 0.4110\ C + 0.01210\ A*A + 0.01090\ B*B - 0.00063\ C*C - 0.03412\ A*B - 0.01453\ A*C - 0.03856\ B*C$$

Donde A es el potencial de paso, B es la amplitud de pulso y C es la frecuencia.

De acuerdo con la ecuación se puede ver que los tres parámetros tienen un efecto positivo sobre la respuesta electroanalítica de la AFB1. El coeficiente de correlación resultante (R^2) fue de 0. 951, lo que demuestra que existe un buen ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales.

Los valores de los parámetros óptimos y las respuestas teórica y experimental encontradas se reportan en la tabla 2. La respuesta teórica fue comparada con la respuesta experimental para confirmar la predicción del modelo cuadrático. Los experimentos de confirmatorios se realizaron por triplicado.

Tabla 2. Valores de los paramétros optimos encontrados de la VOC.

Parámetro	Valor
Potencial de paso (mV)	19
Potencial de amplitud (mV)	19
Frecuencia (Hz)	19
Respuesta teórica (µA)	-12.89
Respuesta experimental (µA)	-11.75

Caracterización analítica de la metodología propuesta

Bajo los parámetros óptimos de la VOC, se obtuvo una curva de calibración con estándares de AFB1 con diferentes concentraciones.

La Figura 4 muestra la curva de calibración y el análisis de ajuste lineal. La ecuación de regresión encontrada fue i (µA) = 0.0337 [AFB1] (ng L^{-1}) - 7.4781 con una R^2 de 0.992. Los datos estadísticos LD y LC encontrados fueron 11.19 ng L^{-1} y 37.31 ng L^{-1} respectivamente.

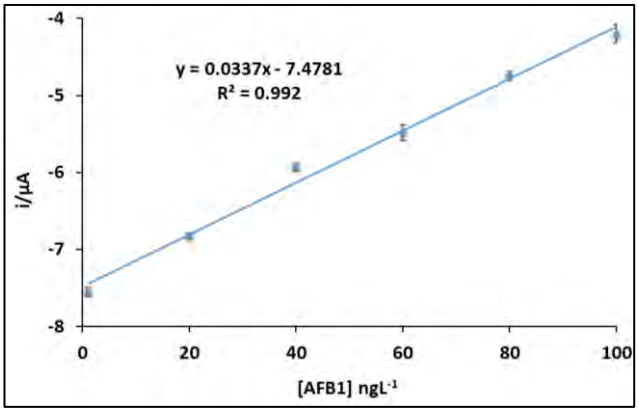


Figura 4. Curva de calibración (intensidad de corriente de onda anodica vs diferentes concentraciones de AFB1) obtenidas con los parametros optimos de la VOC.

En el estudio de repetibilidad de la metodología propuesta se obtuvo un %DER de 4.28, al ser un porcentaje menor al 5% se puede considerar que esta metodología es repetible.

Conclusiones

Los resultados de los análisis realizados empleando la metodología desarrollada demostraron que ésta puede utilizarse como una alternativa para el monitoreo de AFB1, ya que el método es altamente repetible, reproducible y presenta límites de detección y cuantificación competitivos. Además, es importante mencionar que la metodología tiene las ventajas de ser rápida, precisa, amigable con el ambiente y de menor costo en comparación con otras metodologías utilizadas para la cuantificación de AFB1.

Finalmente se debe hacer hincapié en que este trabajo de investigación da pauta para realizar otros trabajos en un futuro que permitan realizar el análisis cuantitativo de AFB1 en productos agrícolas y otros que la contengan, de una manera eficiente y que permitan realizar la validación de la metodología propuesta mediante un analisis estaditicos al comparar los resultados obtenidos con los de una metodología oficial.

Agradecimientos

MFG agradece a BCF y SHL del Instituto de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el espacio experimental otorgado para realizar este trabajo de investigación.

GAAR y ACO agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Sistema Nacional de Investigadores por el reconocimiento y apoyo económico otorgado.

Referencias

Andrade, P.D., da Silva, J.L. G., y Caldas, E.D. (2013). Simultaneous analysis of aflatoxins B1, B2, G1, G2, M1 and ochratoxin A in breast milk by high-performance liquid chromatography/fluorescence after liquid–liquid extraction with low temperature purification (LLE–LTP). *Journal of Chromatography A*, *1304*, 61-68.

Campone, L., Piccinelli, A.L., Celano, R., Russo, M., y Rastrelli, L. (2013). Rapid analysis of aflatoxin M 1 in milk using dispersive liquid–liquid microextraction coupled with ultrahigh pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *405*(26), 8645-8652.

Christoforidou, S., Malissiova, E., Gortzi, O., y Hadjichristodoulou, C. (2015). Comparative evaluation of ELISA kits' reliability for the aflatoxin M 1 determination in goat milk. *European Food Research and Technology*, *240*(4), 701-706.

Creppy, E. E. (2002). Update of survey, regulation and toxic effects of mycotoxins in Europe. *Toxicology letters*, *127*(1-3), 19-28.

Ellis, W. O., Smith, J. P., Simpson, B. K., Oldham, J. H., y Scott, P. M. (1991). Aflatoxins in food: occurrence, biosynthesis, effects on organisms, detection, and methods of control. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, *30*(4), 403-439.

Feng, Z., Gao, N., Liu, J., y Li, H. (2020). Boron-doped diamond electrochemical aptasensors for trace aflatoxin B1 detection. *Analytica Chimica Acta*, *1122*, 70-75.

Jaimez, J., Fente, C. A., Vazquez, B. I., Franco, C. M., Cepeda, A., Mahuzier, G., y Prognon, P. (2000). Application of the assay of aflatoxins by liquid chromatography with fluorescence detection in food analysis. *Journal of Chromatography A*, *882*(1-2), 1-10.

Kolosova, A. Y., Shim, W. B., Yang, Z. Y., Eremin, S. A., y Chung, D. H. (2006). Direct competitive ELISA based on a monoclonal antibody for detection of aflatoxin B 1. Stabilization of ELISA kit components and application to grain samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *384*(1), 286-294.

Lee, N. A., Wang, S., Allan, R. D., y Kennedy, I. R. (2004). A rapid aflatoxin B1 ELISA: Development and validation with reduced matrix effects for peanuts, corn, pistachio, and soybeans. *Journal of agricultural and food chemistry*, *52*(10), 2746-2755.

Ma, H., Sun, J., Zhang, Y., y Xia, S. (2016). Disposable amperometric immunosensor for simple and sensitive determination of aflatoxin B1 in wheat. *Biochemical Engineering Journal*, *115*, 38-46.

Magliulo, M., Mirasoli, M., Simoni, P., Lelli, R., Portanti, O., y Roda, A. (2005). Development and validation of an ultrasensitive chemiluminescent enzyme immunoassay for aflatoxin M1 in milk. *Journal of agricultural and food chemistry*, *53*(9), 3300-3305.

Nigović, B., Šimunić, B., y Hocevar, S. (2009). Voltammetric measurements of aminosalicylate drugs using bismuth film electrode. Electrochimica Acta, 5678-5683.

Paniel, N., Radoi, A., y Marty, J. L. (2010). Development of an electrochemical biosensor for the detection of aflatoxin M1 in milk. *Sensors*, *10*(10), 9439-9448.

Radoi, A., Targa, M., Prieto-Simon, B., y Marty, J. L. (2008). Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) based on superparamagnetic nanoparticles for aflatoxin M1 detection. *Talanta*, *77*(1), 138-143.

Stroka, J., Van Otterdijk, R., y Anklam, E. (2000). Immunoaffinity column clean-up prior to thin-layer chromatography for the determination of aflatoxins in various food matrices. *Journal of chromatography A*, *904*(2), 251-256.

Tan, Y., Chu, X., Shen, G. L., y Yu, R. Q. (2009). A signal-amplified electrochemical immunosensor for aflatoxin B1 determination in rice. *Analytical biochemistry*, *387*(1), 82-86.

Thirumala-Devi, K., Mayo, M. A., Hall, A. J., Craufurd, P. Q., Wheeler, T. R., Waliyar, F., ... y Reddy, D. V. R. (2002). Development and application of an indirect competitive enzyme-linked immunoassay for aflatoxin M1 in milk and milk-based confectionery. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(4), 933-937.

Tiwari, A., y P F Turner, A. (2014). Biosensors nanotechnology. Estados Unidos de América: Wiley.

Trucksess, M. W., Brumley, W. C., y Nesheim, S. (1984). Rapid quantitation and confirmation of aflatoxins in corn and peanut butter, using a disposable silica gel column, thin layer chromatography, and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, *67*(5), 973-975.

Var, I., Kabak, B., y Gök, F. (2007). Survey of aflatoxin B1 in helva, a traditional Turkish food, by TLC. *Food Control*, *18*(1), 59-62.

Wan, Y., Zheng, Y.F., Yin, H.Y., y Song, X.C. (2016). Au nanoparticle modified carbon paper electrode for an electrocatalytic oxidation nitrite sensor. *New Journal of Chemistry, 40*(4), 3635-3641.

Wang, C., Qian, J., An, K., Lu, X., y Huang, X. (2019). A semiconductor quantum dot-based ratiometric electrochemical aptasensor for the selective and reliable determination of aflatoxin B1. *Analyst*, *144*(16), 4772-4780.

DHPM-OH como inhibidor de la corrosión en un acero API 5L X70 inmerso en un medio de NaCl al 3% saturado con CO_2

Sánchez Betancourt Carla Estefania[1], Espinoza Vázquez Araceli[1], González Olvera Rodrigo[3], Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Galván Martínez Ricardo[6], Orozco Cruz Ricardo[1]

[1]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, C.P. 94292, México.
[2]Departamento de Ciencias Basicas, Universidad Autonoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de Mexico, C.P. 02200, Mexico.
[3]Unidad Multidisciplinaria de Investigacion Experimental, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Batalla 5 de mayo s/n esquina Fuerte de Loreto, Ciudad de Mexico, C.P. 09230, Mexico.

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *: 0000-0002-2408-6027

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
28/agosto/2022

Palabras clave:
Corrosion,
inhibidor,
acero

Keywords:
Corrosion,
Inhibitor,
steel

RESUMEN

La DHPM-OH fue evaluada como inhibidor de corrosion a diferentes concentraciones e inmerso en una solucion de NaCl al 3% saturado con CO_2. Las pruebas electroquí micas empleando la espectroscopia de Impedancia electroquí mica (EIS) demostraron que la mejor concentracion para proteger la superficie metalica fue a 50 ppm alcanzando un 85% de eficiencia de inhibicion. Por otro lado, el analisis termodinamico demuestra que el proceso de adsorcion que sigue el inhibidor organico es del tipo fisisorcion modelo de adsorcion de Langmuir.

ABSTRACT

DMPH-OH was evaluated as a corrosion inhibitor at different concentrations and immersed in a 3% NaCl solution saturated with CO_2. Electrochemical tests using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that the best concentration to protect the metal surface was at 50 ppm reaching 85% inhibition efficiency. On the other hand, the thermodynamic analysis shows that the adsorption process followed by the organic inhibitor using the Langmuir adsorption model is physisorption type.

Introducción

En la industria hidrocarburifera el fenómeno de la corrosión cuesta millones de dólares sobre todo en gastos de reemplazo de materiales de acero, mantenimiento a las líneas de conducción de hidrocarburos y a la aplicación de sistemas para mitigar los efectos inevitables de la corrosión, se sabe que en Estados Unidos el costo por corrosión llega a $276,000 millones de dólares, esto representa aproximadamente un 3.1% del producto interno bruto del país, esto sin incluir los costos derivados por pérdidas de producción y fugas (Gerhardus, Michiel, Neil, Paul, & Payer, 2002),

Como se mencionó antes el factor económico y las perdidas por los efectos negativos del proceso corrosión en varias industrias son significativas por eso se evidencia la necesidad de controlarla y prevenirla (Kannan, 2022). Actualmente se ha investigado y desarrollado diferentes tipos de métodos para el control de este fenómeno, entre ellos encontramos a los inhibidores de corrosión. (Schweitzer, 2010).

Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio (Raja, 2008).

Los inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno, y azufre, así como electrones π asociados con enlaces triples, enlaces dobles conjugados o anillos aromáticos (Pradhan, 2022) han mostrado una buena actividad inhibitoria de la corrosión en diversos metales.

Las 3,4-dihidropirimidinonas son compuestos de gran interés en química orgánica y medicinal debido a su gran diversidad en propiedades biológicas y a su síntesis multicomponente, que involucra selectividad, economía atómica, convergencia, versatilidad y complejidad molecular (Suresh, 2012).

Recientemente, se reportó la síntesis y evaluación de la actividad inhibitoria de la corrosión de compuestos heterocíclicos que contienen los fragmentos estructurales de 3,4-dihidropirimidinona y 1,2,3-triazol, tales compuestos presentaron una buena actividad inhibitoria de la corrosión para el acero API 5L X52 (González-Olvera, 2016).

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo evaluar al heterociclo 3,4-dihidropiridinona (DHPM-OH) como inhibidor ante el fenómeno de corrosión aplicado a un acero API 5L X70, mismo en el que se verá su desempeño estando inmerso en una solución de NaCl 3% saturado con CO_2.

Metodología

Procedimiento de síntesis

***4-(4-hidroxifenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato de etilo* (1)**

En un matraz redondo de 50 mL provisto de una barra magnética se colocaron 1.22 g (10 mmol) de *p*-hidroxibenzaldehído, 0.721 g (12 mmol) de urea y 0.38 g (2 mmol) de ácido *p*-toluensulfónico monohidrato, los cuales se disolvieron en 10 mL de etanol. Posteriormente, se adicionaron 1.26 mL (1.3 g, 10 mmol) de acetoacetato de etilo, agitando la reacción a temperatura ambiente durante 3 días. El sólido formado se filtró a vacío y se lavó con agua (10 mL). El sólido se secó a vacío, obteniendo 1.96 g (71%) de un sólido ligeramente amarillo con p.f. = 223 °C [p.f. = 225-227 °C en Jin, 2002]. RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.09 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.97 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, $OC\underline{H}_2CH_3$), 5.04 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H, CH), 6.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.60 (s, 1H, NH), 9.09 (s, 1H, NH), 9.31 (s, 1H, OH). RMN ^{13}C (100.5 MHz, DMSO-d_6): δ = 14.5 ($OCH_2\underline{C}H_3$), 18.2 (CH_3), 53.9 (CH), 59.5 ($O\underline{C}H_2CH_3$), 100.2 (=$\underline{C}$CH), 115.4 (2xArCH), 127.8 (2xArCH), 135.9 (C_{ipso}), 148.2 (=$\underline{C}CH_3$), 152.6 (NC=ON), 157.0 (HO-C_{ipso}), 165.9 (OC=O).

Preparación de la superficie metálica

Las superficies de las muestras de acero (API 5L X70) se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio de diferentes grados. Posteriormente, se lavaron con agua destilada y acetona para finalmente pasar por un proceso de secado.

Preparación del inhibidor

Para preparar una solución del inhibidor 0.01M, se utiliza 0.013gr de DHPM-OH en 5mL de etanol o metanol.

Preparación del medio corrosivo

Como medio electrolítico se utilizó una solución de cloruro de sodio (NaCl al 3%) saturado con dióxido de carbono, hasta alcanzar un pH de 4.

Preparación del arreglo experimental

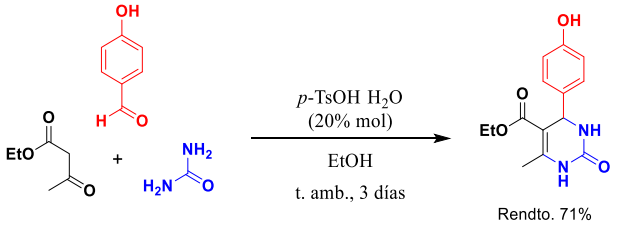
Las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato Gamry interface 1000 y un arreglo experimental típico de tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET), que consistió en muestras de acero API 5L X70, el electrodo de referencia (ER) se usó un electrodo saturado de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar (EA) una barra de grafito.

Mediciones electroquímicas

Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones fueron: a) Potencial a circuito abierto (OCP), mismas que fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos. b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) donde se utilizó un rango de frecuencia de 10,000-0.01 Hz y tomando 10 puntos/década. La amplitud del potencial fue de 10mV Interface 1000E fueron realizadas aplicando un sobrepotencial de -300 mV a +300 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente, y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Resultados y discusión

La síntesis de la 3,4-dihidropirimidinona **1** (DHMP) se llevó a cabo mediante una reacción multicomponente conocida como la reacción de Biginelli. Con base en una modificación de la metodología reportada por Jin y colaboradores, la DHPM **1** se sintetizó a partir de acetoacetato de etilo, *p*-hidroxibenzaldehído y urea en presencia de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador (Esquema 1). Después de 24 horas a temperatura ambiente fue evidente la formación del producto deseado, ya que se observó un sólido en suspensión. A los 3 días se procedió a aislar el sólido formado por una filtración a vacío, lavando con agua y secando a vacío. Una purificación por cristalización o por cromatografía en columna no fue necesaria, debido a que la DHPM **1** se obtuvo con una buena pureza, confirmado por cromatografía en capa fina. (Jin, 2002).



Esquema 1. Representación esquemática de la estructura quimica de una dihidropirimidinona.

La estructura de la DHPM **1** se confirmó mediante resonancia magnética nuclear (RMN). El espectro de RMN ^{1}H presenta las señales correspondientes para el compuesto deseado **1** (Figura 1). Algunas señales representativas son la señal triple en 1.096 ppm con una constante de acoplamiento (*J*) de 7.1 Hz, correspondiente al CH_3 del grupo OCH_2CH_3, mientras que la señal para el CH_2 aparece como un cuarteto en 3.97 ppm con una *J* de 7.1 Hz. La señal doble en 5.04 ppm corresponde al CH, mientras que los NH y OH aparecen como señales simples en 7.60 ppm, 9.09 ppm y 9.31 ppm, respectivamente.

En la figura 2 se muestra el espectro de RMN ^{13}C donde se observan las señales correspondientes para los 14 carbonos que constituyen a la DHPM **1** (Figura 2). Algunas señales representativas que se observan al lado izquierdo del espectro son la señal en 165.9 ppm correspondiente al carbonilo del éster etílico y la señal en 157 ppm correspondiente al carbono del anillo aromático que esta enlazado directamente con el grupo hidroxilo. Por otro lado, las señales para los carbonos cuaternarios que conforman el heterociclo aparecen en 100.2 ppm (=$\underline{C}CH$) y 148.2 ppm (=$\underline{C}CH_3$). En la región de los carbonos alifáticos se puede observar la señal correspondiente al grupo metilo en 18.2 ppm, mientras que la señal en 53.9 ppm corresponde al CH.

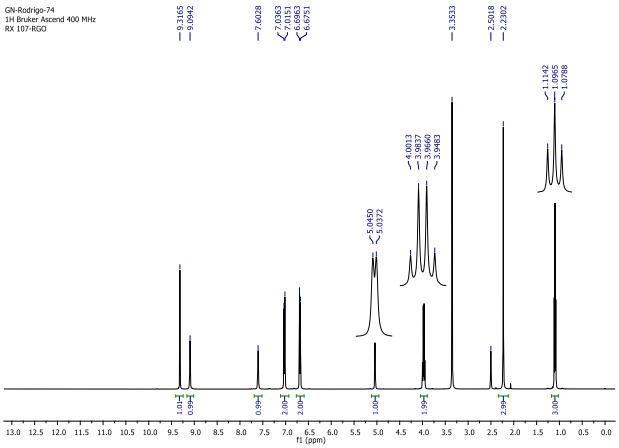


Figura 1. Espectro de RMN ^{1}H para la DHPM **1**.

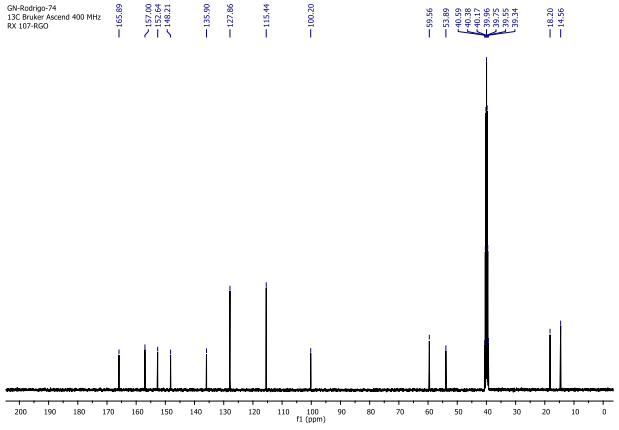


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C para la DHPM **1**.

Efecto de la concentración mediante EIS

A continuación, en las figuras 3 y 4 en los diagramas de potencial a circuito abierto (OCP) y Nyquist respectivamente, se puede evidenciar el efecto de la

DHPM **1** a diferentes concentraciones en las muestras de acero API 5L X70 sometidas a temperatura de 25 °C.

Por otro lado, se observó que el sistema alcanzó el estado estacionario desde los 1000 segundos (Figura 3).

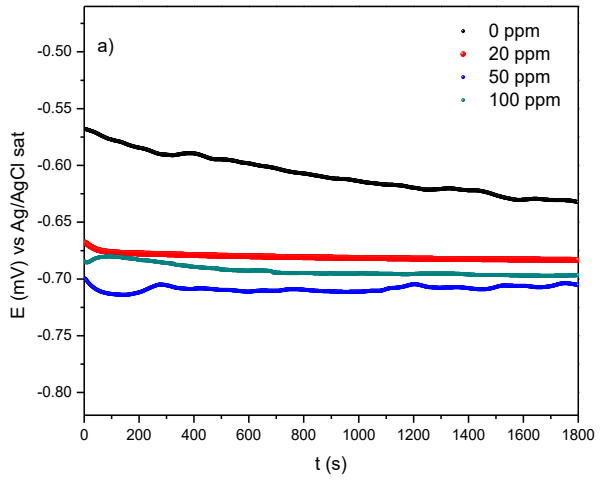


Figura 3. Potencial de circuito abierto a diferentes concentraciones del DMPH-OH en el acero API 5L X70 inmerso en un medio dulce 25 °C.

Diagramas de nyquist

En los diagramas de Nyquist de la figura 4, presenta semicírculos casi perfectos, atribuido a la no homogeneidad de la superficie metálica (Kamal, 2012). A partir de los espectros de impedancia, se puede observar que la respuesta de impedancia del acero X70 aumenta con la adición del inhibidor, siendo la concentración de 20 ppm la que otorgó una mayor resistencia a la transferencia de carga.

Para un sistema de corrosión, la formación de una doble capa en la interfaz metal/solución puede representarse mediante el empleo de un circuito eléctrico equivalente (CEE).

En el sistema del metal desnudo se describe un modelo de una sola constante de tiempo mientras que los sistemas en los que se adiciona el inhibidor se describieron utilizando el modelo de dos constantes de tiempo que constan de R_s, R_{ct} y CPE que son elementos que representan la resistencia de la solución, la resistencia de transferencia de carga y el elemento de fase constante, respectivamente, adicionalmente en la tabla se tiene la resistencia de la película del inhibidor adsorbido (Rf).

El elemento de fase constante de impedancia (Z_{CPE}) se puede expresar como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(jw)^n} \qquad \text{(ec.1)}$$

donde:

Y_0 = cantidad de CPE
j = unidad imaginaria (j2 = -1)
n = parámetro de fase de desplazamiento (n = 2a/(p))
w = frecuencia angular (Das, 2017).

Los componentes del CPE Y0 y n se utilizaron en el cálculo de la doble capa y capacitancia (C_{dl}) de la película adsorbida mediante la ecuación 2:

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{n-1})^{1/n} \qquad \text{(ec.2)}$$

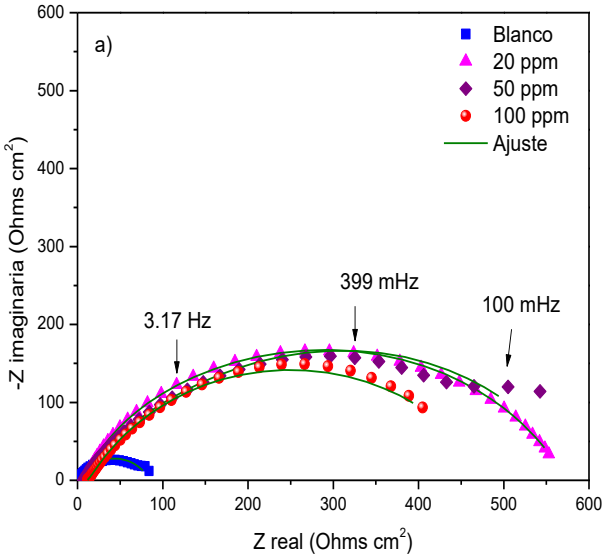


Figura 4. Diagramas de Nyquist del DMPH-OH en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl saturado con CO_2 a 25 °C.

Los parámetros del CEE calculados para el acero X70 en una solución de NaCl al 3% saturado con CO_2 a 25 C en presencia de 20, 50 y 100 ppm del inhibidor se presentan en la tabla 1. De los datos de la tabla 1, se observa claramente que el valor de R_{tc} aumenta con la concentración del inhibidor, lo que indica que la velocidad de corrosión disminuye en presencia del inhibidor (Yadav, 2016).

También es evidente que el valor de C_{dc} disminuye con la adición del inhibidor, lo que indica una disminución de la constante dieléctrica local y/o un aumento del espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que las moléculas inhibidoras de la DHPM **1** actúan mediante la formación de la capa protectora en la superficie del metal (Wang, 2022). Se observa que la eficiencia del inhibidor aumenta en las concentraciones de 20 y 50 ppm, y a pesar que en la última concentración probada de 100 ppm disminuye

a comparación de las anteriores se considera aceptable ya que se encuentra en un rango superior al 80%.

Tabla 1: Parámetros electroquímicos obtenidos por CEE.

C (ppm)	R_s (Ωcm2)	n	C_{dc} (μF/cm²)	R_{tc} (Ωcm²)	R_f (Ωcm²)	R_{total} (Ωcm²)	E (%)
0	1.0	0.8	6502.3	83.2	2.7	85.9	
20	33.4	0.8	1211.9	314.3	251.0	565.3	84.8
50	33.3	0.7	1417.2	302.9	275.8	578.7	85.2
100	11.6	0.7	1587.1	460.7	13.1	473.8	81.9

La información de la isoterma de adsorción se puede utilizar para estimar la fuerza de la interacción entre las especies adsorbida y la superficie del metal así como la espontaneidad del proceso de adsorción. Para explicar la adsorción de moléculas de la DHPM **1** sobre la superficie del acero API 5L X70 en el entorno estudiado, los valores se ajustaron en el modelo de isoterma de Langmuir que asume la forma general:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \qquad \text{(ec.3)}$$

donde:

K_{ads} es la constante de equilibrio adsorción-desorción y define la fuerza del enlace entre el adsorbente y el adsorbato.

C_{inh} es la concentración de DHPM 1.

En este caso una gráfica de Cinh/h en función de C_{inh} dio como resultado una función lineal dado en la figura 5 con coeficiente de correlacion de 0.9945.

Esto muestra que la adsorción de las moleculas de la DHPM **1** en la superficie de acero obedecieron a la adsorción con el modelo de Langmuir dando como resultado el valor de la pendiente es 1.1735. El valor de K_{ads} se calculó a partir de la intersección del gráfico y corresponde al valor de 2361.70. El valor de K_{ads} indica un fuerte enlace de adsorción entre las moléculas del inhibidor y superficie de acero API 5L X70, se utilizó en el cálculo de la energía libre de Gibbs estándar de adsorción de la siguiente manera:

$$\Delta G^0_{ads} = -RTln(K_{ads}) \qquad \text{(ec. 4)}$$

donde:

R y T son la constante del gas molar (8.3144598 J/mol K) y la temperatura absoluta respectivamente (Gerengi, 2018).

El valor calculado de ΔG^0_{ads} es de -17.63 KJ/mol lo que corresponde a un proceso de adsorción físico.

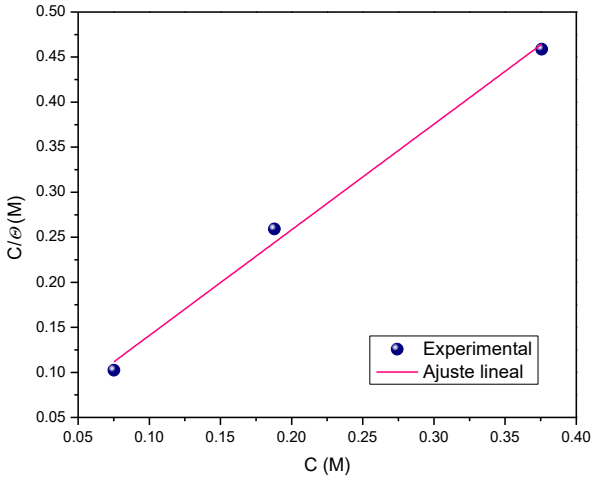


Figura 5. Diagrama isotérmico de Langmuir para DHPM-OH en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl saturado con CO_2.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el trabajo de investigación se puede concluir que el inhibidor sintetizado (DHPM-OH) mostró protección contra la corrosión desde bajas concentraciones. Además, de acuerdo al gráfico de la isoterma de Langmuir corresponde a un proceso de adsorción físico.

Agradecimientos

CESB agradece al CONACyT por la beca de maestría otorgada. CESB y AEV expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. GENS agradece al proyecto CB012-19 UAM-A por el apoyo económico. Finalmente, AEV, RGO, GENS, ROC y RGM agradecen al Sistema Nacional de Investigadores por la distinción y apoyo económico recibido.

Referencias

Das, M. B. (2017). Targeted synthesis of cadmium (II) Schiff base complexes towards corrosion inhibition on mild steel. . *RSC Advances*, 48569-48585.

Gerengi, H. S. (2018). Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitrone against St37 steel corrosion in acidic medium: experimental and theoretical approaches. *Materials Science and Engineering*, 539-553.

Gerhardus, H. K., Michiel, P. H., Neil, G. T., Paul, V., & Payer, J. H. (2002). Corrosion costs and preventive strategies in the United States. *Summ. Shute. Inst,* 1-12.

González-Olvera, R., Román-Rodríguez, V., Negrón-Silva, G. E., Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez-Gómez, F. J., Santillan, R. (2016). Multicomponent Synthesis and Evaluation of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Dihydropyrimidinones as Acidic Corrosion Inhibitors for Steel. *Molecules,* 21, 250.

Jin, T. Z. (2002). p-Toluenesulfonic acid-catalyzed efficient syntesis of dihydropyrimidines: improved high yielding protocol for the Biginelli reaction. *Synth. Commun.,* 1847-1851.

Kamal, C. &. (2012). Spirulina platensis–A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Arabian Journal of Chemistry,* 155-161.

Kannan, M. B. (2022). Antipsychotic drug waste: A potential corrosion inhibitor for mild steel in the oil and gas industry. *Waste Management,* 38-47.

Pradhan, B. (2022). A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: A review. *Materials Today: Proceedings.*

Raja, P. B. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials letters,* 2977-2979.

Schweitzer. (2010). Fundamentals of Corrosion – Mechanisms, Causes and Preventive Methods. USA: Taylor & Francis Group.

Suresh, Sandhu, J. S. (2012). Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective. *Arkivoc, (i),* 66-133.

Wang, Q. L. (2022). Insight into the anti–corrosion performance of Artemisia argyi leaves extract as eco–friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy, 27,* 100710.

Yadav, M. B. (2016). Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Arabian Journal of Chemistry,* S1487-S1495.

Evaluación electroquímica de un recubrimiento de hidrotalcita Mg/Al impregnado con minociclina en la aleación AZ31 con aplicaciones biomédicas

Rosete Gómez Jean Paul[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Espinoza Vázquez Araceli[2*], Orozco Cruz Ricardo[2]

[1]Departamento de Ciencias Basicas, Universidad Autonoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de Mexico, C.P. 02200, Mexico.
[2]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, C.P. 94292, México.

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *: 0000-0002-2408-6027

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Corrosion, hidrotalcita, magnesio

Keywords:
Corrosion, hidrotalcite, magnesium

RESUMEN

Las aleaciones de Magnesio han cobrado relevancia por sus propiedades de biocompatibilidad, lo que permite su uso en implantes para el cuerpo humano. El desarrollo de medios de protección para dichas partes mediante técnicas electroquímicas, es objeto de interés y si se trata de recubrimientos cerámicos, los materiales del tipo hidrotalcita figuran entre los más prometedores. En este trabajo se impregnó minociclina en una hidrotalcita Mg/Al comercial y calcinada y se caracterizó por DRX, FT-IR y SEM-EDS. Con el material impregnado se generó una película de recubrimiento sobre una aleación de magnesio AZ31, se evaluó mediante EIS como protección ante el ataque por inmersión en una solución de Hank. Se observó que el recubrimiento cerámico resultó una buena protección contra la corrosión de la aleación con un 94% de eficiencia de inhibición.

ABSTRACT

It is known that Magnesium alloys have become relevant for their biocompatibility properties, which allows their use in implants for the human body. The development of protection layers for those parts by means of electrochemical techniques is an object of interest, and in the case of ceramic coatings, hydrotalcite-type materials are promising. In this work, minocycline was impregnated in a commercial and calcined Mg/Al hydrotalcite, then it was characterized by XRD, FT-IR and SEM-EDS. Then the protective film on magnesium AZ31 was evaluated by EIS as protection against attack by immersion a Hank solution. The hydrotalcite film resulted in good protection against corrosion with 94% inhibition efficiency.

Introducción

La corrosión de metales es un tema de gran interés por la problemática que genera debido a que propicia grandes pérdidas económicas y una alta contaminación ambiental causada por este fenómeno químico.

Las aleaciones de magnesio han cobrado relevancia debido a que dicho elemento se encuentra en el cuerpo humano de manera natural y participa en diferentes reacciones metabólicas y en algunas funciones biológicas, por lo anterior se considera biocompatible y no tóxico, lo cual permite el desarrollo de implantes bioabsorbibles a los cuales es posible regular el tiempo de permanencia en el cuerpo con el propósito de cumplir una cierta función como lo es la recuperación de un tejido y posteriormente degradarse naturalmente (Berrio-Betancur, 2017).

Una aleación de interés con aplicaciones biomédicas es la AZ31 (Lida Wang, 2015). La aleación AZ31 se propuso para uso ortopédico en placas, tornillos y juntas artificiales (osteosíntesis), debido a la combinación de dureza, resistencia a la fatiga y capacidad de carga que posee.

De las distintas formas de protección de metales y aleaciones de la corrosión, el uso de recubrimientos cerámicos ha ganado interés creciente.

Recientemente, se han empleado recubrimientos tipo hidrotalcita (Figura 1), que son materiales mesoporosos que consisten en un tipo brucita con láminas formadas por unidades octaédricas, en los cuales el ion Mg^{2+} es sustituido por Al^{3+}, estos materiales laminares actúan como portadores de compuestos orgánicos con propiedades farmacológicas o anticorrosivas, como se ha documentado (J. Tedim, 2014).

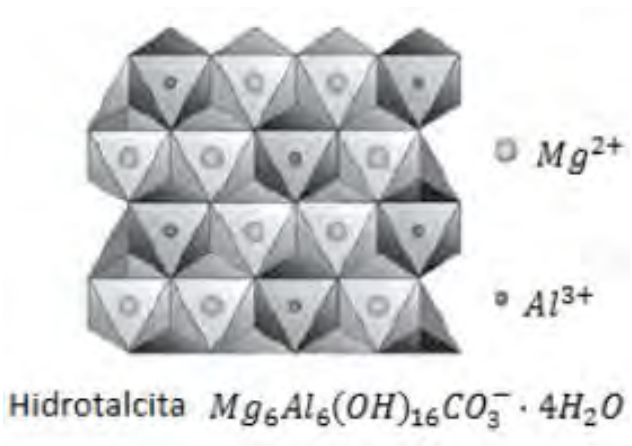


Figura 1. Estructura de la hidrotalcita (Antonio Fernández, 2017).

Los inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno, y azufre, así como electrones π asociados con enlaces triples, enlaces dobles conjugados o anillos aromáticos (Pradhan, 2022) han mostrado una buena actividad inhibitoria de la corrosión en diversos metales.

Dentro de la gama de compuestos orgánicos que se han evaluado como inhibidores de corrosión están los medicamentos principalmente los antibióticos, ya que, contienen heteroátomos de N, O, S y P y pueden exhibir propiedades similares a los inhibidores de corrosión orgánicos. Los inhibidores orgánicos se absorben en la superficie del metal, formando una capa o película protectora.

Además, los medicamentos caducos son utilizados para la inhibición de la corrosión de metales lo que resuelve el problema de recuperación y tratamiento de desechos farmacéuticos (J. Tedim, 2014).

Un medicamento que resulta interesante para probarlo como un inhibidor de corrosión es la minociclina (Figura 2) uno de los derivados de la tetraciclina (Garner, 2022). Este actúa para tratar el acné eliminando las bacterias que infectan los poros de la piel y disminuyendo cierta sustancia oleosa natural que causa el acné.

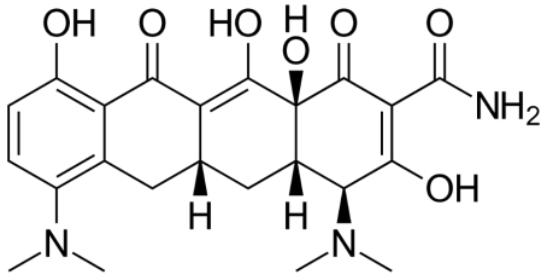


Figura 2. Estructura química de la minociclina.

Con lo anteriormente discutido, el objetivo de este trabajo de investigación fue obtener una película protectora a base de hidróxido doble laminar Mg/Al funcionalizado con el compuesto orgánico minociclina sobre una aleación de magnesio llamada AZ31.

Metodología

Obtención de la película de minociclina-HDL Mg/Al

Se utilizó hidrotalcita Mg/Al comercial de la marca Sigma-Aldrich y se procedió de la siguiente manera: Para hacer la impregnación del antibiótico en la hidrotalcita ésta previamente se calcinó a 10°C/min hasta 450°C, por 8 h en atmósfera de nitrógeno, el cual se mantuvo hasta que la mufla se enfrió a temperatura ambiente.

Una vez calcinada se trituró con un mortero de ágata hasta obtener un material fino. Posteriormente, se colocaron 100 mg de hidrotalcita comercial calcinada (óxido mixto) en distintos vasos de precipitados de 50 mL y se le añadieron por separado 50 ppm de minociclina disuelta en alcohol etílico.

Posteriormente, la solución con el inhibidor se colocó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. La hidrotalcita comercial, el óxido mixto obtenido con la calcinación y el material impregnado con minociclina, fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

Recubrimiento de aleación AZ31

Se cortaron placas de 5 mm x 20 mm x 30 mm de la aleación AZ31, cuya composición nominal es Al: 2,20, Si: 0,98, Zn: <0,01, Mn: 0,16, Fe: <0,01, Cu: <0,001, Be: < 0,001 (E. F. Hernández Molina, 2020). Las placas se fabricaron mediante fundición a presión y se lijaron con papeles abrasivos de carburo de silicio de tamaños de grano 200, 320, 480, 600, 900 y 1200.

Posteriormente, se utilizó alúmina (Al_2O_3) de 0,1 µm como abrasivo y desengrasante. Este proceso se realizó con alcohol etílico al 98% en un baño ultrasónico 2 durante 30 minutos. Las placas se sumergieron en la suspensión de hidrotalcita (HT) con el inhibidor orgánico durante 30 minutos a una temperatura de 77 ± 3°C, después se secaron a 70°C para las correspondientes pruebas electroquímicas. Se utilizó una placa sin recubrimiento y una placa recubierta con sólo la hidrotalcitas como testigos. Las muestras metálicas se caracterizaron por SEM-EDS.

Evaluación electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato Gamry interface 1000 y un arreglo experimental típico de tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET), que consistió en muestras de la aleación AZ31, el electrodo de referencia (ER) se usó un electrodo saturado de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar (EA) una barra de grafito.

Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones fueron: (a) Potencial a circuito abierto (OCP), mismas que fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos. (b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) donde se utilizó un rango de frecuencia de 10,000-0.01 Hz y tomando 10 puntos/década.

Resultados y discusión

Caracterización de la hidrotalcita Mg/Al comercial, antes y después de la impregnación con minociclina

Por el difractograma de la hidrotalcita comercial (Figura 3), se pudo comprobar que el material coincide con la información reportada con el código de referencia 00-070-2151 en la base de datos de la literatura, pues presenta picos afinados e intensos correspondientes las reflexiones de los planos (003), (006), (009), (110) y (113) y picos anchos asignados a las reflexiones de los planos (015) y (018) de la hidrotalcita.

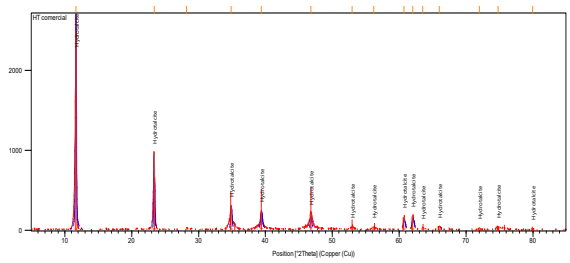


Figura 3. Difractograma de la Hidrotalcita Mg/Al comercial.

En la micrografía de la hidrotalcita Mg/Al comercial (Figura 4), se aprecian cristales de tamaño uniforme. Así como el espectro de emisión con los elementos Mg, Al, O y C presentes en el material comercial.

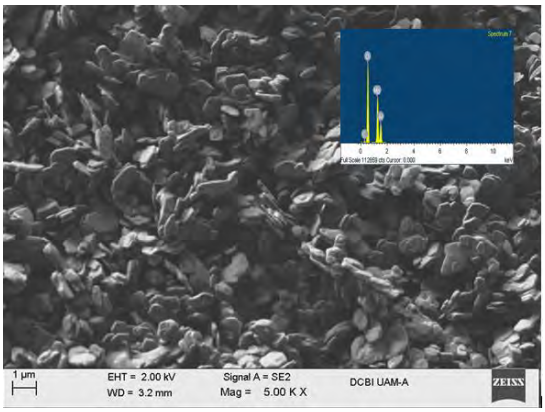


Figura 4. Micrografía de la Hidrotalcita Mg/Al comercial.

Por otra parte, el espectro de FT-IR de la hidrotalcita comercial, presenta las bandas propias de las vibraciones de observar las bandas características de los compuestos tipo hidrotalcita seca. La banda que aparece 3300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} corresponde al enlace (O-H) que se encuentra en la zona interlaminar de la estructura de la hidrotalcita, la banda que aparece en 1100 cm^{-1} corresponde a la banda característica a C-O, la banda que aparece en 1397.25 cm^{-1} corresponde a la banda de estiramiento de los carbonatos. Ver figura 5.

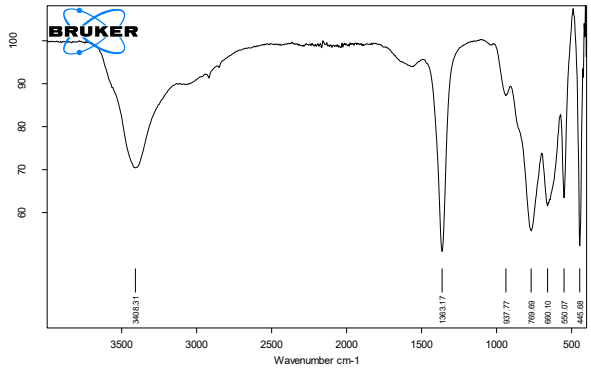


Figura 5. Espectro de FT-IR de la Hidrotalcita Mg/Al comercial.

Después de la impregnación con la solución de minociclina el sólido de coloración amarilla, se volvió a caracterizar por las mismas técnicas y se obtuvo la siguiente información: en el difractograma de la figura 6, se observa que la estructura de la hidrotalcita se modificó con la impregnación con el antibiótico.

Se observa la presencia de los picos principales del material laminar en 2θ=11, 23, 35, 38 y 61, pero con intensidades muy bajas, lo cual es evidencia de que al poner el material calcinado con la solución alcohólica de minociclina la reconstrucción de óxido mixto a material laminar sucedió de manera parcial o incompleta, pues los picos aparecen en la misma posición, pero menos intensos que en el material de origen.

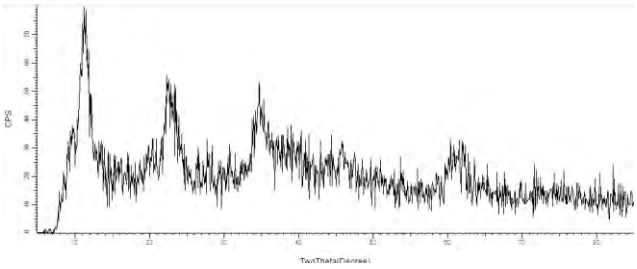


Figura 6. Difractograma de la hidrotalcita Mg/Al impregnada con minociclina.

En la micrografía de la hidrotalcita impregnada con minociclina (Figura 7), no se observaron cambios significativos en la morfología del material con respecto al de origen comercial.

El espectro de EDS presenta los mismos elementos contenidos en la hidrotalcita Mg/Al pero, además se observó la presencia de Nitrógeno del antibiótico.

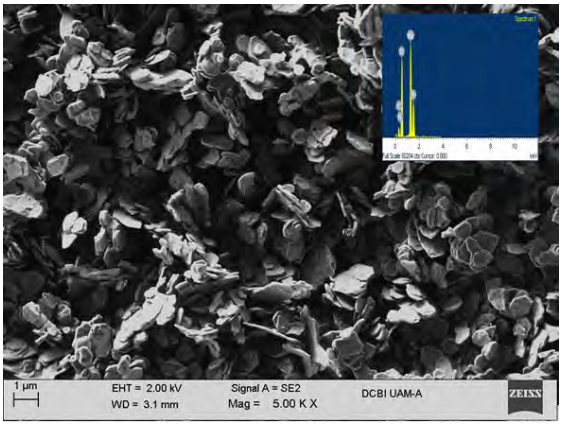


Figura 7. Micrografía de la Hidrotalcita Mg/Al impregnada con minociclina.

En el espectro de FT-IR de la hidrotalcita comercial impregnada con minociclina (Figura 8), se observa la banda que aparece de 3300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} la cual corresponde al enlace (O-H) que se encuentra en la zona interlaminar, ya no aparecen las bandas de los grupos carbonato pues con la calcinación se descompusieron, sí se aprecian las bandas debidas a interacciones M-O-M en bajos números de onda y se aprecian bandas de la minociclina alrededor de 1419 cm^{-1}.

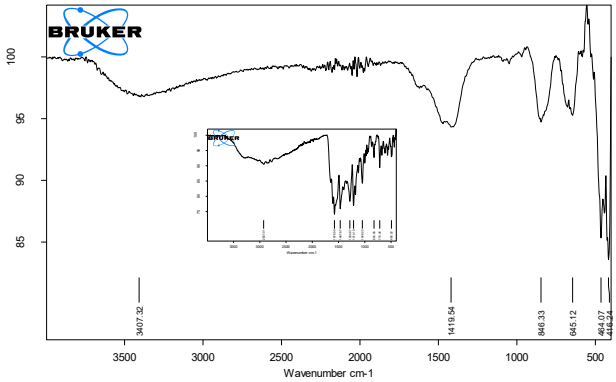


Figura 8. Espectro de FT-IR de la Hidrotalcita Mg/Al impregnada con minociclina (en el recuadro interior el espectro de FT-IR de la minociclina).

Resultados de la evaluación electroquímica del recubrimiento

En la figura 9 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP). Por otro lado, se observó que el sistema alcanzó el estado estacionario desde los 600 segundos.

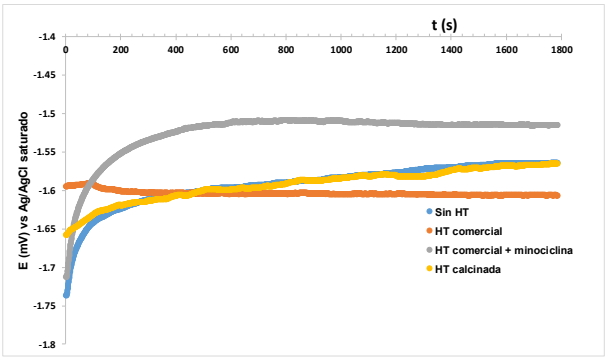
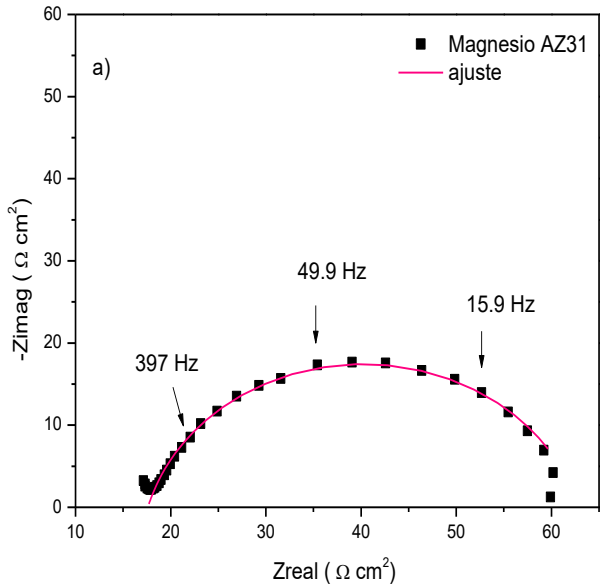


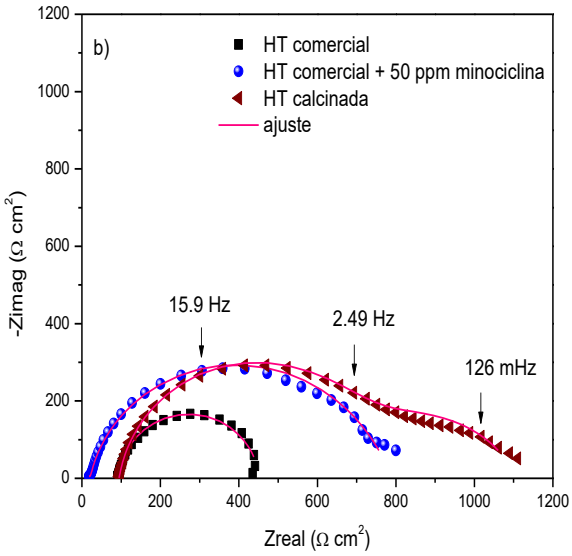
Figura 9. Potencial de circuito abierto a condiciones de HT en la aleación AZ31 inmersa en una solución de Hank.

Efecto del recubrimiento mediante EIS

En la figura 10 se presentan los diagramas de Nyquist a las diferentes condiciones evaluadas. En el diagrama del metal sin recubrimiento (Figura 10 a) se observa que el semicírculo está alargado que presenta dos constantes de tiempo acopladas, una relacionada con la transferencia de carga y la otra relacionada con la película formada por productos de corrosión. En contraparte, el sistema que contiene hidrotalcita comercial sola, con presencia del inhibidor minociclina y calcinada, mostraron un aumento continuo en el valor de Zreal siguiendo el orden antes mencionado. Además, que los diagramas muestran dos constates de tiempo. Finalmente, cabe mencionar que la hidrotalcita comercial calcinada fue la que demuestra mayor protección contra la corrosión, esto se puede atribuir a que, al colapsar la estructura cristalina, el recubrimiento está de forma más compacta generando mayor cobertura en la superficie metálica (Lima, 2004).



(a)



(b)

Figura 10. Diagrama de Nyquist de (a) Sin HT y en presencia del recubrimiento de HT (b) comercial para una aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank.

Basado en las gráficas de impedancia de la figura 11 se propuso un circuito eléctrico equivalente para el ajuste de los datos obtenidos.

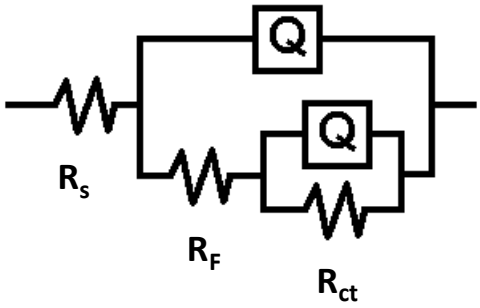


Figura 11. Circuito eléctrico equivalente.

En el circuito equivalente, la resistencia del fluido fisiológico simulado, Rs, está en serie con los elementos de fase y resistencias, correspondientes al recubrimiento en contacto con la solución, RF, que está en paralelo con Q como elemento de fase, Rtc representa la transferencia de carga de la interfase metal/recubrimiento.

Los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) se obtuvieron con la ecuación 1 (Mumtaz A. Quraishi ⇑, 2021).

$$C_{dl} = Y_0^{\,1/n}\left[(1/R_s) + (1/R_{ct})\right]^{(n-1)/n} \quad (1)$$

La eficiencia de inhibición (EI) del sistema que surge de restar las resistencias de transferencias de carga del blanco y del inhibidor con recubrimiento entre el blanco multiplicado por 100 como se muestra en la siguiente ecuación 2.

$$EI\ (\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc}blanco} - \frac{1}{R_{tc}inh}}{\frac{1}{R_{tc}blanco}} \right) * 100 \qquad (2)$$

Para ratificar los datos experimentales de los diagramas de Nyquist se ajustaron con el circuito eléctrico equivalente de la figura 11. La tabla 1 muestra los parámetros electroquímicos del recubrimiento de la comercial sin y con inhibidor y la hidrotalcita calcinada.

Tabla 1: Parámetros electroquímicos del ajuste con el circuito eléctrico equivalente.

Recubrimiento	Cdl ($\mu F/cm^2$)	Rtc ($\Omega\ cm^2$)	RF ($\Omega\ cm^2$)	EI (%)
Sin HT	105.5	40.3	19.3	-
HT comercial	22.3	357.3	94.1	86.8
HT Comercial +minociclina	24.1	768.9	24.4	92.5
HT comercial calcinada	22.7	1000.0	104.7	94.0

Para el caso de condiciones con hidrotalcita comercial, se puede observar que la resistencia total (Rtotal) aumentó con la presencia del recubrimiento siendo la mejor la que fue calcinada.

Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}).

Esta disminución de los valores de C_{dl} es provocada por la presencia del recubrimiento indicando que la superficie expuesta al medio corrosivo disminuyó (Meng Zhou, 2015).

Por otro lado, una disminución en C_{dl}, que puede resultar de una disminución en la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que el recubrimiento actúa por adsorción en la interfase metal-solución y la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo (Danaee et al., 2016).

Finalmente, la eficiencia de inhibición del recubrimiento alcanzó un 91% cuando la HT es impregnada con la minociclina tanto comercial y ligeramente mayor cuando la hidrotalcita fue calcinada en ambas presentaciones con un 92 %.

Caracterización mediante SEM de las placas de AZ31

Para observar el fenómeno de protección y de corrosión en las muestras de la aleación con la protección, se observaron tanto la aleación desnuda como la recubierta y la atacada.

En las figuras 12, 13, 14, 15 y 16 se observan la aleación AZ31 pulida, la aleación recubierta con la hidrotalcita seca, recubierta con la hidrotalcita calcinada, protegida con la hidrotalcita impregnada con minociclina y esta última muestra, pero después de la exposición a la solución corrosiva, respectivamente.

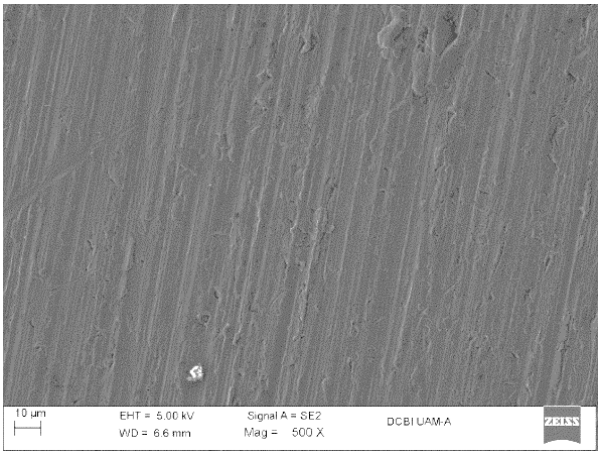


Figura 12. Micrografía de la aleación AZ31sin recubrimiento.

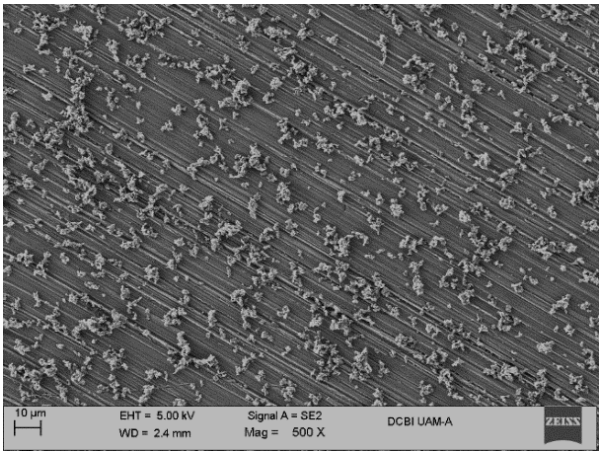


Figura 13. Aleación recubierta con hidrotalcita seca.

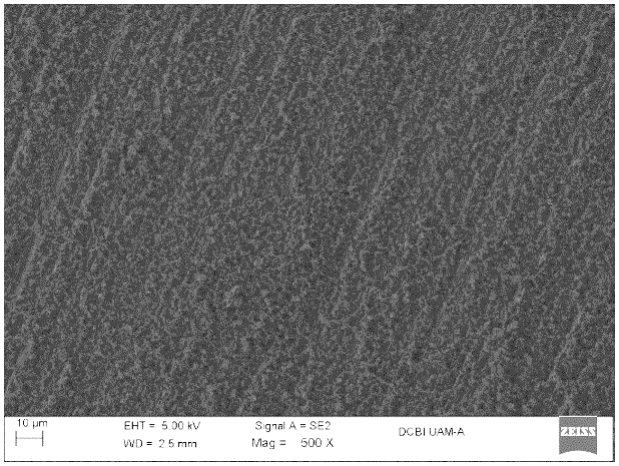


Figura 14. Aleación recubierta con hidrotalcita calcinada.

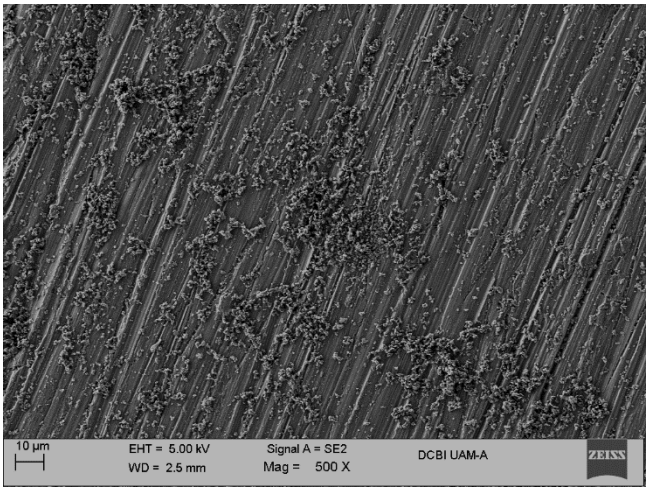


Figura 15. Aleación recubierta con hidrotalcita impregnada con minociclina.

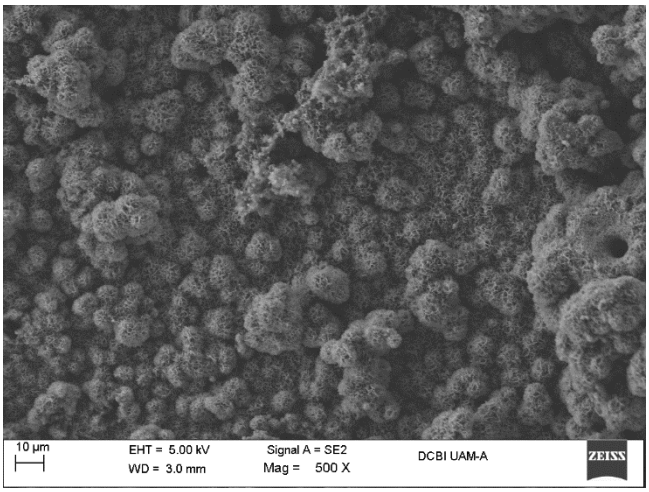


Figura 16. Aleación recubierta con hidrotalcita impregnada después del ataque químico con la solución.

Para la superficie metálica pulida se observó que no presentó ningún daño. Se observó que la película más uniforme es la que se logró con la hidrotalcita calcinada (Figura 14) y que la hidrotalcita impregnada con minociclina formó una película más discontinua (Figura 15), así mismo, se pudo apreciar el fenómeno de la corrosión sobre la película impregnada.

Conclusiones

Mediante DRX se demostró que la estructura cristalina de la HT no sufrió cambios significativos con la impregnación del antibiótico. Por SEM-EDS se demostró la morfología del material con la minociclina sobre la superficie de la aleación AZ31, su análisis químico mostró la presencia del nitrógeno como resultado de la adsorción del antibiótico.

Los resultados de las pruebas electroquímicas demuestran que el recubrimiento cerámico de HT comercial calcinada mejora notablemente la resistencia a la corrosión alcanzando un 94% de eficiencia de inhibición. Finalmente, la HT con minociclina presentó una protección contra la corrosión, ya que obtuvo un 92% de EI.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la UAM-Azc por el uso del microscopio Zeiss SUPRA 55 VP. Al I.Q. Luis Antonio Bello García por el apoyo en la caracterización por FT-IR con el espectrómetro Bruker Alpha II. A la Ing. Diana Salinas de la Cueva por la difracción de rayos X con el equipo Bruker D2 Phaser AEV del Área de Química de Materiales. Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales por la infraestructura para la realización de la investigación. Al Laboratorio de Química de Materiales por el uso del Analizador térmico Thermo SDTQ 600. AEV expresa su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. AEV, DAB y ROC agradecen al Sistema Nacional de Investigadores por la distinción y apoyo económico recibido.

Referencias

E. F. Hernández Molina, A. E.-B. (2020). Corrosion Protection of AS21 Alloy by Coatings Containing Mg/Al Hydrotalcites Impregnated with the Organic Corrosion. *International Journal of Electrochemical Science, 10028* – 10039.

Garner, S. E. (2022). Minociclina para el acné vulgar: eficacia y seguridad. Retrieved from https://www.cochrane.org/es/CD002086/SKIN_minociclina-para-el-acne-vulgar-eficacia-y-seguridad

J. Tedim, M. Z. (2014). Influence of preparation conditions of Layered Double Hydroxideconversion films on corrosion protection. *Electrochimica Acta,* 164-171.

Lida Wang, Q. Z. (2015). Chemical modification of hydrotalcite coating for enhanced corrosion. *Corrosion Science*, 256-266.

Lima, E. (2004). Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria, *Materiales avanzados.* 31-388.

Meng Zhou, X. P. (2015). Insitu grown superhydrophobic Zn–Al layered double hydroxidesfilms on magnesium alloy to improve corrosion propertiesMeng. *Applied Surface Science*, 172-177.

Mumtaz A. Quraishi ⇑, D. S. (2021). Heterocyclic biomolecules as green corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids.*

Pradhan, B. (2022). A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*.

Raja, P. B. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials letters,* 2977-2979.

Wang, Q. L. (2022). Insight into the anti–corrosion performance of Artemisia argyi leaves extract as eco–friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy, 27*, 100710.

Yadav, M. B. (2016). Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Arabian Journal of Chemistry,* S1487-S1495.

Ying Lua, L. Z. (2021). Two common antihistamine drugs as high-efficiency corrosion inhibitors for copper in 0.5M H2SO4. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 11-20.

Ingeniería Química

Correlación y predicción de las viscosidades dinámicas como función de la temperatura de diferentes tipos de biodiésel con los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan

Hernández Galván Miguel Ángel*, Rodríguez Mendoza Iván Alejandro

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-8379-4349

Recibido:
16/ junio/2022

Aceptado:
27/agosto/2022

Palabras clave:
Biodiesel,
viscosidad,
correlacion

Keywords:
Biodiesel,
viscosity,
correlation

RESUMEN

En la actualidad, la búsqueda de combustibles alternativos a los fósiles ha cobrado gran relevancia para tratar de reducir los efectos en el calentamiento y contaminación ambiental. Los motores de diésel se han adaptado para funcionar a base de biodiésel y sus mezclas con combustibles fósiles, sin embargo, una de las principales limitaciones para su uso es la viscosidad y su medición resulta difícil y costosa. En este trabajo se predicen y correlacionan las viscosidades de diversos tipos de biodiésel (palma, coco, canola, soja, etc.), a partir de información reportada en literatura de sus composiciones y viscosidades dinámicas líquidas en el intervalo de temperatura 283 a 373 K, empleando el modelo de Grunberg -Nissan como regla de mezclado y los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan para el cálculo de la viscosidad dinámica de ácidos grasos, obteniendo desviaciones promedio de 3.95, 3.81 y 2.25 % respectivamente para cada modelo.

ABSTRACT

Currently, the search for alternative fuels to fossil fuels has gained great relevance to try to reduce the effects of global warming and environmental pollution. Diesel engines have been adapted to run on biodiesel and its mixtures with fossil fuels, however, one of the main limitations for its use is viscosity, and its measurement is also difficult and expensive. In this work, the viscosities of various types of biodiesel (palm, coconut, canola, soybean, etc.) were predicted and correlated, based on information reported in the literature on their compositions and liquid dynamic viscosities in the temperature range 283 to 373 K, using the Grunberg-Nissan model as a mixing rule and the Ceriani, Krisnangkura and Yuan models to calculate the dynamic viscosity of fatty acids, obtaining average deviations of 3.95, 3.81 and 2.25%, respectively, for each model.

Introducción

Biodiesel

El biodiésel es una de mezcla de ésteres de alquilo de aceites vegetales o grasas animales, donde las concentraciones de cada ácido graso dependen de la fuente de origen del biodiesel (palma, coco, soya, etc.). Actualmente de la producción mundial de biodiésel se encuentra distribuida en un 84% empleando aceite de colza, un 13% aceite de girasol, (1%) aceite de palma y un 2% con aceite de soja y otros (Gui et al., 2008). El proceso de producción más común de biodiésel es a través de la transesterificación discontinua de aceites vegetales con metanol y se encuentran por lo menos 15 compuestos principales de metil esteres de ácidos grasos (FAME), tabla 1.

Tabla 8. Metil esteres de ácidos grasos presentes en los biodiéseles.

Nombre común	Nombre sistemático	Abreviatura	Formula molecular	Peso Molecular
Ácido láurico	Ácido dodecafónico	12:00	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	14:00	$C_{14}H_{28}O_2$	228.38
Ácido miristoleico	Acido cis-9-tetradecenoico	14:01	$C_{14}H_{26}O_2$	226.26
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	16:00	$C_{16}H_{32}O_2$	256.43
Ácido palmitoleico	Ácido cis-9-hexadecanoico	16:01	$C_{16}H_{30}O_2$	254.42
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	18:00	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48
Ácido oleico	Ácido cis-9-octadecenoico	18:01	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47
Ácido linoleico	Ácido cis-9,12-octadecadienoico	18:02	$C_{18}H_{32}O_2$	280.46
Ácido linolénico	Ácido cis-9,12 15-octadecatrienoico	18:03	$C_{18}H_{30}O_2$	278.44
Ácido araquidico	Ácido eicosanoico	20:00	$C_{20}H_{40}O_2$	312.54
Ácido gondoico	Ácido cis-11-eicosenoico	20:01	$C_{20}H_{38}O_2$	310.53
Ácido behénico	Ácido docosanoico	22:00	$C_{22}H_{44}O_2$	340.6
Ácido erúcico	Ácido cis-13-docosenoico	22:01	$C_{22}H_{42}O_2$	338.58
Ácido lignocérico	Ácido tetracosanoico	24:00	$C_{24}H_{48}O_2$	368.63

El biodiésel por sí solo o en mezcla con diversos combustibles, en años recientes ha cobrado relevancia en la industria energética por presentarse como una alternativa a los combustibles fósiles, ya que resulta más amigable con el ambiente que los combustibles fósiles, además de ser adaptable a la tecnología actual. El biodiésel posee características similares al Diésel derivado del petróleo, por ello se puede utilizar en su forma pura (B100) para sustituir el diésel derivado del petróleo en motores de encendido por compresión (realizando modificaciones menores del motor para evitar la disolución de varios sellos) o en mezclas Diésel -Biodiésel, considerando que para mezclas Diésel-Biodiésel en el intervalo de 5- 20% volumen de biodiésel pueden emplearse en motores Diésel no modificados (Hoekman et al., 2012).

Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades con mayor interés industrial debido a su importancia en fenómenos de transporte, la cual define la resistencia de un líquido a las oposiciones tangenciales.

Dicha resistencia no sigue las leyes de rozamiento entre sólidos y su estudio resulta de gran relevancia en el control de procesos químicos y en fenómenos de transferencia, sin embargo, la teoría para la determinación de viscosidades en líquidos no se encuentra plenamente definida, es por ello por lo que existen diversos estudios que buscan correlaciones de dicha propiedad de manera semi empírica tales como los modelos de Grunberg–Nissan, Mc Allister y Wilke. Para la determinación de la viscosidad de componentes puros o mezclas líquidas existen varios modelos reportados en la literatura para su correlación y predicción, en su mayoría solo aplicables a bajas temperaturas. En los que se encuentran aquellos modelos que al predecir la viscosidad se obtienen desviaciones muy grandes, en algunos casos del orden de un 50%, por lo que comúnmente en la literatura se considera aceptable una desviación del 5%. Estas desviaciones altas se deben principalmente a la dificultad en la medición de la viscosidad y a una deficiente descripción teórica de la viscosidad de líquidos, por un pobre entendimiento del mismo estado líquido. De entre las teorías aproximadas para correlacionar la viscosidad de líquidos reportados en la literatura, la Teoría de la Velocidad Absoluta presentada por Eyring, es una de las aproximaciones más exitosas para representar la relación viscosidad-temperatura de un fluido puro, por lo que resulta atractivo aplicarla a sistemas binarios y multicomponentes.

Metodología

El objetivo del presente trabajo es predecir las viscosidades líquidas de diferentes tipos de biodiesel (mezclas de ácidos grasos) en un intervalo amplio de temperatura empleando los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan.

En la literatura se encuentran reportadas diferentes tipos de correlaciones para calcular la viscosidad de mezclas liquidas, la mayoría de estas correlaciones permiten predecir la viscosidad de las mezclas líquidas empleando la viscosidad de los componentes puros y la composición de la mezcla.

En general, la correlación más ampliamente utilizada en la literatura es la reportada por Grunberg y Nissan (Grunberg et al, 1949).

$$\ln(\eta_B) = \sum x_i \ln \eta_i \qquad (1)$$

En el caso del biodiesel, como lo presentado en este trabajo, cuando se conoce la viscosidad de los ésteres de ácidos grasos es posible determinar la viscosidad del biodiésel con la ecuación anterior. La ecuación de Grunberg y Nissan es considerada la más adecuada para calcular la viscosidad de mezclas líquidas (η_B) a partir de la viscosidad de los componentes puros (η_i) y su fracción mol, peso o volumen (x_i) (Freitas et al., 2011).

Para determinar las viscosidades de los metíl esteres de ácidos grasos presentes en los biodiéseles se han propuesto, entre otros, los modelos empíricos de Krisnangkura y Yuan.

Modelo de Krisnangkura

El modelo de Krisnangkura (Krisnangkura et al., 2006) es un modelo empírico utilizado para predecir la viscosidad del biodiesel a diferentes temperaturas, para esto se realiza un ajuste de las viscosidades experimental de los metil esteres de ácidos grasos (FAME), proporcionando un conjunto de parámetros que describen la viscosidad cinemática (μ)de los ésteres metílicos de ácidos grasos puros en el intervalo de temperatura seleccionado.

El modelo se basa en la teoría absoluta de la velocidad de reacción, considerando la viscosidad como la integral de las fuerzas de interacción de las moléculas. El modelo general de Krisnangkura esta dado por la ecuación siguiente:

$$ln(\mu) = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{zd}{T} \qquad (2)$$

Los parámetros a, b, c y d son únicos para cada ácido graso y z representa el número de carbonos de la cadena principal, este modelo también ha sido empleado para el cálculo de viscosidades de mezclas de ácidos grasos (biodiésel) y de mezclas biodiésel- Diésel, donde z representa el %vol. del biodiésel en la mezcla.

Modelo de Yuan

El modelo de Yuan consiste en un reajuste de los parámetros del modelo de Vogel para describir la relación viscosidad-temperatura de FAME puros presentes en biodiésel y posteriormente estimar la viscosidad de los combustibles biodiésel basados en su composición FAME a través del modelo de mezcla:

$$\mathrm{In}(\eta_i) = A + \frac{B}{T(K) - T_0} \qquad (3)$$

$A, B\ y\ T_0$ son parámetros con valores determinados ajustando los datos experimentales de viscosidad disponibles y son reportados por Yuan (Yuan et al., 2009) y reajustados por Freitas (Freitas et al., 2011).

Modelo de Ceriani

El modelo de Ceriani (Ceriani et al., 2007) es un método de contribución de grupos (donde un compuesto o una mezcla de compuestos se consideran como un conjunto de grupos) que permite predecir la viscosidad de cada uno de los ésteres de ácidos grasos presentes en el biodiesel, en este modelo se considera que la propiedad de la mezcla corresponde a la suma de las contribuciones de cada grupo presente en la mezcla. Este modelo se encuentra representado por la ecuación:

$$\mathrm{In}(\eta_i) = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T * K} - C_{1k} In\ \left(\frac{T}{k}\right) - D_{1k} * \frac{T}{\mathrm{K}}\right)$$

$$+M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T*K} - C_{2k} In\ \left(\frac{T}{k}\right) - D_{2k} * \frac{T}{\mathrm{K}}\right) + M_i) + Q \qquad (4)$$

$$Q = (f_0 + N_c f_1)q + (s_0 + N_{cs} s_1) \qquad (5)$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T/K} - \gamma In\left(\frac{T}{K}\right) - \frac{\delta T}{K} \qquad (6)$$

Donde N_k es el numero de grupos k en la molécula i, M es el peso molecular del componente i, $A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, D_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}\ y\ D_{2k}$ son parámetros obtenidos a partir de una regresión de datos experimentales, donde k representa los grupos presentes en el componente i, Q es un término de correlación f_0, f_1 , $s_0\ y\ s_1$ son constantes y $\alpha, \beta, \gamma\ y\ \delta$ son parámetros optimizados de la regresión del banco de datos de viscosidad líquida como un todo, $N_c\ y\ N_{cs}$son el número de átomos de carbono presentes en la molécula y el número de átomos de carbono en la cadena del alcohol. Este modelo presenta una ventaja con respecto a los modelos de Krisnangkura y Yuan y es de que con conocer la estructura del metíl éster del ácido graso, es posible determinar la viscosidad líquida del biodiesel en un amplio intervalo de temperatura.

Se recopilaron alrededor de 200 datos experimentales de viscosidades dinámicas de 37 tipos de biodiésel en el intervalo de temperatura de 273.15 – 373.15 K, en la tabla 1 se indica los biodiéseles empleados para predecir las viscosidades liquidas, se da el nombre del biodiesel a partir de la fuente y se incluye la referencia de donde se obtuvo la viscosidad para cada biodiesel. Los biodiéseles utilizados en el presente trabajo cubren los más importantes aceites utilizados en la producción de biodiesel. La figura 1 representa el comportamiento de la viscosidad de algunos de los biodiéseles presentados en la tabla 2, en la gráfica se aprecia que el biodiesel de palma es el que presenta la mayor viscosidad y el biodiesel obtenido a partir del coco presenta la más baja viscosidad.

Tabla 2. Biodiéseles reportados en la literatura, utilizados para la predicción de la Viscosidad dinámica (mPa s).

Tipo de Biodiesel	T[K]	η[mPas]	Referencia	Tipo de Biodiesel	T[K]	η[mPas]	Referencia
Biodiesel[a]	283.15 - 353.15	1.976 - 9.359	Freitas et al., 2011	GMSME[g]	293.15 - 373.15	1.616 - 6.837	Wenqiao Yuan et al., 2005
Canola[a]	278.15 - 363.15	1.688 - 10.33	Freitas et al., 2011	SMEA[g]	293.15 - 373.15	1.444 - 5.547	Wenqiao Yuan et al., 2005
Girasol[a]	283.15 - 363.15	1.612 - 7.94	Freitas et al., 2011	SMEB[g]	293.15 - 373.15	1.513 - 6.080	Wenqiao Yuan et al., 2005
GP[a]	278.15 - 363.15	1.604 - 9.315	Freitas et al., 2011	YGME[g]	293.15 - 373.15	1.599 - 7.172	Wenqiao Yuan et al., 2005
Palma[a]	288.15 - 363.15	1.669 - 7.814	Freitas et al., 2011	Canola[h]	283.15 - 313.15	3.89 - 8.569	Duncan et al., 2010
Soya A[a]	283.15 - 353.15	1.848 - 8.016	Freitas et al., 2011	Coco[h]	283.15 - 313.15	2.167 - 4.857	Duncan et al., 2010
Soya B[a]	278.15 - 363.15	1.575 - 8.812	Freitas et al., 2011	Frijol[h]	283.15 - 313.15	3.499 - 7.416	Duncan et al., 2010
Semilla de algodón[b]	303.15 - 348.15	2.338 - 5.017	Talavera-Prieto et al., 2019	Soya[h]	283.15 - 313.15	3.571 - 7.767	Duncan et al., 2010
Biodiesel[c]	273.15 - 313.15	3.569 - 10.105	Knothe & Steidley, 2007	Coco[i]	298.15 - 323.15	2.085 - 3.429	Krisnangkura et al., 2006
Canola[d]	293.15 - 373.15	1.35 - 6.19	Yuan et al., 2009	Palma[i]	298.15 - 323.15	3.164 - 5.553	Krisnangkura et al., 2006
Coco[d]	293.15 - 373.15	0.9 - 3.61	Yuan et al., 2009	Cacahuate[j]	313.15	3.510	Allen et al., 1999
Palma[d]	293.15 - 373.15	1.41 - 7.03	Yuan et al., 2009	Canola[j]	313.15	4.700	Allen et al., 1999
Soya[d]	293.15 - 373.15	1.38 - 5.73	Yuan et al., 2009	Coco[j]	313.15	2.150	Allen et al., 1999
YGME[d]	293.15 - 373.15	1.51 - 7.1	Yuan et al., 2009	Frijol[j]	313.15	3.260	Allen et al., 1999
Coco[e]	293.15 - 373.15	0.988 - 3.841	Feitosa et al., 2010	Palma[j]	313.15	3.590	Allen et al., 1999
Babassu[f]	293.15 - 373.15	1.078 - 4.382	Nogueira et al., 2010	Frijol[k]	313.15	3.468	Graboski et al., 1998
Semilla de algodón[f]	293.15 - 373.15	1.393 - 5.944	Nogueira et al., 2010	Palma[k]	313.15	3.783	Graboski et al., 1998

Tabla 3. Viscosidades dinámicas (mPa s) experimentales reportadas en la literatura.

	Temperatura /K																			
Tipo-biodiesel	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15	348.15	353.15	358.15	363.15	373.15
Biodiesel[a]	-	-	9.3590	7.9980	6.8940	6.0000	5.2710	4.6630	4.1540	3.7220	3.3540	3.0370	2.7670	2.5290	2.3210	2.1380	1.9760	-	-	-
Canola[a]	-	10.3300	8.7630	7.5180	6.5170	5.7010	5.0340	4.4670	3.9420	3.5940	3.2170	2.9550	2.6990	2.4750	2.2780	2.1040	1.9330	1.8110	1.6880	-
Girasol[a]	-	-	7.9400	6.8440	5.9650	5.2430	4.6580	4.1430	3.6360	3.3560	2.9880	2.7760	2.5420	2.3370	2.1560	1.9960	1.8310	1.7260	1.6120	-
GP[a]	-	9.3150	7.9580	6.8560	5.9710	5.2440	4.6550	4.1370	3.6300	3.3490	2.9810	2.7690	2.5340	2.3290	2.1480	1.9880	1.8230	1.7180	1.6040	-
Palma[a]	-	-	-	7.8140	6.7480	5.8830	5.1520	4.5500	3.9610	3.6320	3.2140	2.9680	2.7020	2.4710	2.2690	2.0910	1.9110	1.7940	1.6690	-
Soya A[a]	-	-	8.0160	6.9160	6.0210	5.2860	4.6790	4.1700	3.7400	3.3720	3.0570	2.7840	2.5460	2.3380	2.1540	1.9920	1.8480	-	-	-
Soya B[a]	-	8.8120	7.5550	6.5350	5.7110	5.0330	4.4780	3.9950	3.5480	3.2490	2.9220	2.6970	2.4730	2.2760	2.1020	1.9480	1.7940	1.6860	1.5750	-
Semilla de algodón[b]	-	-	-	-	-	-	5.0170	4.4580	3.9980	3.6120	3.2650	2.9760	2.8190	2.4900	2.4790	2.3380	-	-	-	-
Biodiesel[c]	10.1050	9.0042	7.4562	6.4672	5.5298	4.9536	4.4290	3.9904	3.5690	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Canola[d]	-	-	-	-	6.1900	-	-	-	3.8100	-	-	-	2.5600	-	-	-	1.8100	-	-	1.3500
Coco[d]	-	-	-	-	3.6100	-	-	-	2.3500	-	-	-	1.6300	-	-	-	1.1800	-	-	0.9000
Palma[d]	-	-	-	-	7.0300	-	-	-	4.1700	-	-	-	2.7300	-	-	-	1.9100	-	-	1.4100
Soya[d]	-	-	-	-	5.7300	-	-	-	3.5600	-	-	-	2.4300	-	-	-	1.8000	-	-	1.3800
YGME[d]	-	-	-	-	7.1000	-	-	-	4.3100	-	-	-	2.8300	-	-	-	2.0000	-	-	1.5100
Coco[e]	-	-	-	-	3.8417	-	-	-	2.4574	-	-	-	1.7226	-	-	-	1.2816	-	-	0.9880
Babassu[f]	-	-	-	-	4.3823	-	-	-	2.7490	-	-	-	1.9007	-	-	-	1.4052	-	-	1.0786
Semilla de algodón[f]	-	-	-	-	5.9440	-	-	-	3.6653	-	-	-	2.5005	-	-	-	1.8257	-	-	1.3931
GMSME[g]	-	-	-	-	6.8370	-	-	-	4.1882	-	-	-	2.8638	-	-	-	2.1070	-	-	1.6168
SMEA[g]	-	-	-	-	5.5470	-	-	-	3.5260	-	-	-	2.4682	-	-	-	1.8490	-	-	1.4448
SMEB[g]	-	-	-	-	6.0802	-	-	-	3.7926	-	-	-	2.6230	-	-	-	1.9264	-	-	1.5136
YGME[g]	-	-	-	-	7.1724	-	-	-	4.3172	-	-	-	2.8896	-	-	-	2.0812	-	-	1.5996
Canola[h]	-	-	8.5690	-	-	3.8900	-	-	3.8900	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coco[h]	-	-	4.8570	-	-	2.1670	-	-	2.1670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Frijol[h]	-	-	7.4160	-	-	3.4990	-	-	3.4990	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soya[h]	-	-	7.7670	-	-	3.5710	-	-	3.5710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coco[i]	-	-	-	-	-	3.4298	-	-	2.4897	-	2.0851	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Palma[i]	-	-	-	-	-	5.5531	-	-	3.8718	-	3.1646	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cacahuate[j]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Canola[j]	-	-	-	-	-	-	-	-	4.7000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coco[j]	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Frijol[j]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Palma[j]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5900	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Frijol[k]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4680	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Palma[k]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7825	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 4. Composiciones de los tipos de Biodiesel estudiados, en % peso.

	Metil esteres de los ácidos grasos (FAME), %														
Tipo de Biodiesel	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0
Biodiesel[a]	0.000	0.000	0.000	1.800	4.700	4.700	1.900	71.130	9.890	0.000	5.890	0.000	0.000	0.000	0.000
Canola[a]	0.000	0.010	0.040	0.070	5.260	0.200	1.630	62.490	20.940	6.990	0.600	1.230	1.350	0.190	0.000
Girasol[a]	0.000	0.000	0.020	0.070	6.410	0.090	4.230	23.930	64.250	0.120	0.000	0.030	0.770	0.080	0.000
GP[a]	0.000	0.000	0.020	0.130	10.570	0.130	2.660	41.050	36.670	7.100	0.440	0.670	0.450	0.120	0.000
Palma[a]	0.000	0.030	0.250	0.570	42.520	0.130	4.030	41.990	9.810	0.090	0.360	0.150	0.090	0.000	0.000
Soya A[a]	0.000	0.000	0.000	0.000	16.180	0.000	3.820	28.800	50.460	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Soya B[a]	0.000	0.000	0.000	0.070	10.780	0.070	3.950	23.020	53.660	7.030	0.380	0.230	0.800	0.000	0.000
Semilla de algodón[b]	0.000	0.000	0.000	0.930	26.760	0.000	2.810	17.890	51.610	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Biodiesel[c]	0.000	0.000	0.000	0.000	10.790	0.000	4.210	24.410	53.380	7.210	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Canola[d]	0.000	0.000	0.000	0.000	4.200	0.000	1.200	56.800	21.700	15.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Coco[d]	9.200	6.400	48.700	17.000	7.700	0.000	2.200	5.400	2.200	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Palma[d]	0.000	0.000	0.000	0.000	40.600	0.000	5.100	42.800	11.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Soya[d]	0.020	0.000	0.000	0.080	10.610	0.000	4.270	24.200	51.360	7.480	0.360	0.280	0.400	0.070	0.140
YGME[d]	0.000	0.000	0.000	1.700	19.470	0.000	14.380	54.670	7.960	0.690	0.250	0.520	0.210	0.000	0.000
Coco[e]	4.080	3.650	35.350	19.840	13.830	0.000	3.940	14.300	4.730	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Babassu[f]	0.000	5.100	28.110	25.560	15.410	0.000	5.040	20.790	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Semilla de algodón[f]	0.000	0.000	0.000	0.620	24.090	0.000	2.560	15.740	56.990	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
GMSME[g]	0.000	0.000	0.000	0.000	3.970	0.130	2.990	82.540	4.980	0.370	0.300	0.500	0.360	0.000	0.120
SMEA[g]	0.000	0.000	0.000	0.080	10.490	0.120	4.270	24.200	51.360	7.480	0.360	0.280	0.400	0.070	0.140
SMEB[g]	0.000	0.000	0.000	0.000	10.810	0.110	4.540	24.960	50.660	7.270	0.370	0.320	0.420	0.000	0.120
YGME[g]	0.000	0.000	0.000	1.270	13.440	2.030	12.380	54.670	7.960	0.690	0.250	0.520	0.210	0.000	0.000
Canola[h]	0.000	0.000	0.000	0.000	4.420	0.000	1.920	63.480	20.700	8.540	0.500	0.000	0.230	0.000	0.000
Coco[h]	8.870	6.310	49.940	17.910	8.040	0.000	2.190	5.420	1.330	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Frijol[h]	0.000	0.000	0.000	0.200	10.680	0.000	4.050	21.350	55.470	8.030	0.230	0.000	0.000	0.000	0.000
Soya[h]	0.000	0.000	0.000	0.000	10.170	0.000	3.890	23.690	58.840	2.830	0.230	0.000	0.210	0.000	0.000
Coco[i]	4.800	6.200	52.700	17.500	7.400	0.000	2.400	7.600	1.400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Palma[i]	0.000	0.000	0.300	0.900	38.000	0.000	6.100	43.900	10.800	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cacahuate[i]	0.000	0.000	0.000	0.000	10.400	3.300	0.000	52.900	32.700	0.500	0.000	0.000	0.000	0.200	0.120
Canola[j]	0.000	0.000	0.000	0.000	2.900	2.500	0.000	12.800	11.600	8.500	0.000	0.000	0.000	61.700	0.000
Coco[j]	7.800	7.000	46.600	18.200	9.200	2.800	0.000	6.800	1.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.140
Frijol[j]	0.000	0.000	0.000	0.200	10.200	4.600	0.000	22.200	54.600	8.200	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Palma[j]	0.100	0.100	0.900	1.300	44.100	5.100	0.000	38.400	9.500	0.400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Frijol[k]	0.000	0.000	0.000	0.300	11.000	0.000	6.000	22.000	50.000	1.000	10.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Palma[k]	0.000	0.000	0.000	6.000	47.000	0.000	6.000	40.000	2.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

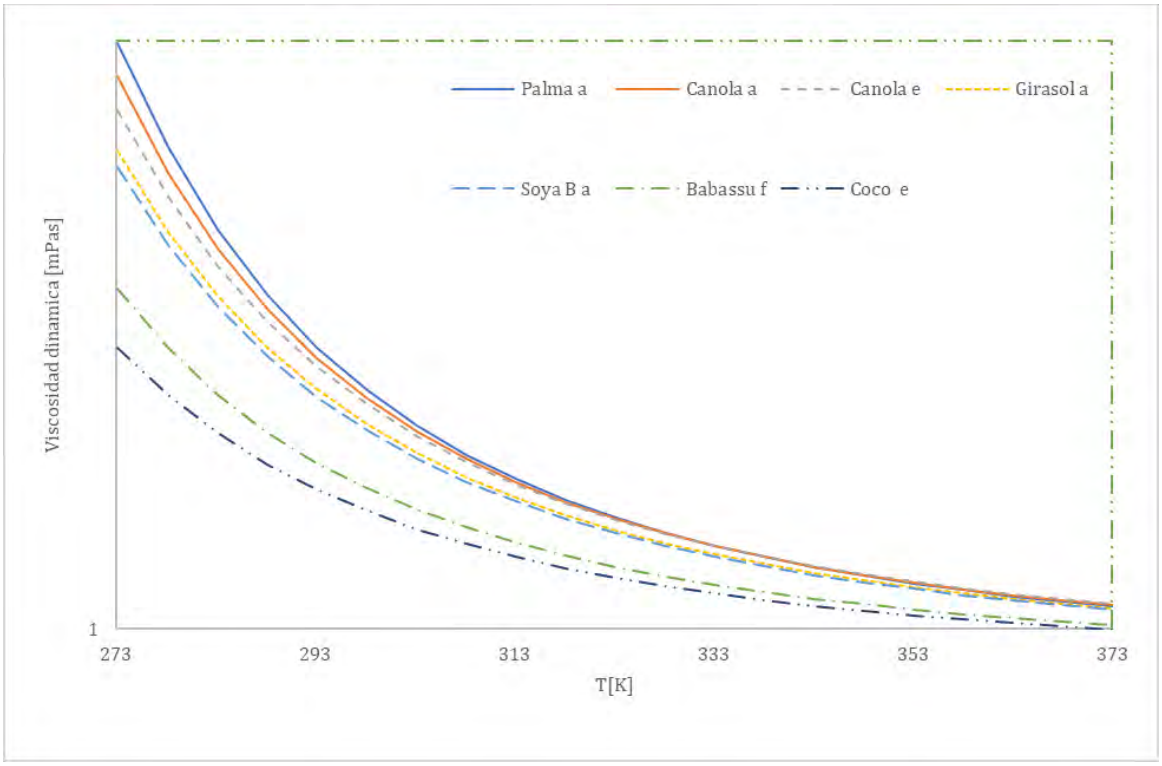


Figura 1. Comportamiento de la viscosidad de biodiéseles de diferentes materias primas.

Resultados y discusión

Para determinar la viscosidad del biodiesel, el primer paso es determinar la viscosidad dinámica de los metíl esteres de ácidos grasos empleando los modelos presentados en la metodología.

Para el modelo de Ceriani es necesario conocer los grupos presentes dentro de los principales metíl esteres de ácidos grasos que componen los biodiéseles, así como el número de carbonos dentro de la cadena principal y dentro de la cadena del alcohol, los valores de los grupos presentes de cada uno de los metil esteres se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Grupos funcionales presentes en los metíl esteres de ácidos grasos.

FAME	CH_3	CH_2	COOH	CH=	OH	COO	CH_2-CH-CH_2	Nc	NCs	PM
C_8	2	6	0	0	0	1	0	9	1	158.228
C_{10}	2	8	0	0	0	1	0	11	1	186.276
C_{12}	2	10	0	0	0	1	0	13	1	214.324
C_{14}	2	12	0	0	0	1	0	15	1	242.372
C_{16}	2	14	0	0	0	1	0	17	1	270.42
$C_{16:1}$	2	12	0	2	0	1	0	17	1	268.406
C_{18}	2	16	0	0	0	1	0	19	1	298.468
$C_{18:1}$	2	14	0	2	0	1	0	19	1	296.454
$C_{18:2}$	2	12	0	4	0	1	0	19	1	294.44
$C_{18:3}$	2	10	0	6	0	1	0	19	1	292.426
C_{20}	2	18	0	0	0	1	0	21	1	326.516
$C_{20:1}$	2	16	0	2	0	1	0	21	1	324.502
C_{22}	2	20	0	0	0	1	0	23	1	354.564
$C_{22:1}$	2	18	0	2	0	1	0	23	1	352.55
C_{24}	2	22	0	0	0	1	0	25	1	382.612

Las viscosidades individuales de los FAME's se calcularon con las ecuaciones 4 a 6. Para emplear la ecuación 4 se requiere conocer el número de grupos funcionales presentes en cada FAME reportado en la tabla 4 y la cantidad en fracción peso de cada FAME en el biodiesel reportado en la tabla 3, además los valores de los parámetros obtenidos por (Ceriani et al., 2007) que se reportan en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de Ceriani para grupos funcionales.

Grupo	A1k	B1k	C1k	D1k	A2k	B2k	C2k	D2k
CH_3	-0.2579	210.600	0.2275	-0.00389	0.00042	-0.0466	-0.00037	0.0000062
CH_2	-0.1300	70.688	-0.0271	0.00045	0.00002	-0.0175	0.00004	-0.0000006
COOH	14.0170	-2477.400	-0.8944	0.03750	-0.04350	17.2293	0.01080	-0.0001800
CH=	49.8378	-1759.100	8.1803	-0.00867	0.00031	0.1681	0.00025	-0.0000021
OH	-8.6357	2483.600	0.0092	-0.00012	0.00856	0.0317	-0.00023	0.0000040
COO	-828.4000	25192.600	-140.8000	0.2041	1.09240	-32.5558	0.18520	-0.0002632
CH_2-CH-CH_2	1997.2000	-56987.600	343.1000	-0.5253	-2.80430	81.0608	-0.47675	0.0006870

Para el cálculo de Q se requieren los valores de los parámetros α, β, γ y δ obtenidos por regresión del banco de datos utilizados por Ceriani et al. (2007). Los valores reportados por Ceriani son los de la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros optimizados obtenidos por Ceriani.

	f_0	f_1	s_0	s_1
esteres	-5291.2	354	0.1984	-0.0512
	α	β	γ	δ
	-0.3157	9.324	-0.054	0.00007812

Una vez calculados los valores de las viscosidades de los metíl esteres de ácidos grasos (η_i) con el modelo de Ceriani a cada temperatura, el segundo paso es conocer las composiciones del biodiésel en fracción peso (x_i) reportadas en la tabla 3 y aplicar la regla de mezclado de Grunberg y Nissan para así obtener las viscosidades del biodiesel (η_B) obtenido.

Finalmente se realizó una comparación del valor de viscosidad calculado con el valor experimental obteniendo la desviación absoluta (Desv abs). Con lo que se calculó el %desviación absoluta promedio, el cual fue calculado como se muestra a continuación.

$$Desv\ abs = \frac{abs(\eta_{Exp} - \eta_{Calculada})}{\eta_{Exp}} * 100 \qquad (7)$$

$$\%\ DAP_{Biodiesel\ i} = \frac{Desv\ abs}{N} \qquad (8)$$

Modelo de Krisnangkura

Par emplear el modelo de Krisnangkura, los ácidos grasos de metíl esteres fueron clasificados en seis grupos de acuerdo con el número de carbonos en su cadena principal (z) y si eran o no cadenas saturadas. Dado que la información de algunos ácidos grasos es limitada, se realizó una aproximación de pseudo-componentes, C16:1 se consideró como C16, C20 y C20:1 como C18:3 y C22 como C22:1, tabla 8.

Tabla 8. Clasificación de FAMEs para la aplicación del modelo de Krisnangkura.

Grupo	FAME's
C_6:C_{12}	C_6,C_8,C_{10},C_{12}
C_{12}:C_{18}	C_{12},C_{14},C_{16},$C_{16:1}$,C_{18}
$C_{18:1}$	$C_{18:1}$
$C_{18:2}$	$C_{18:2}$
$C_{18:3}$	$C_{18:3}$,C_{20},$C_{20:1}$
$C_{22:1}$	C_{22},$C_{22:1}$

Una vez clasificados los metíl esteres, se emplearon los parámetros reportados por Krisnangkura (Krisnangkura et al., 2006) para calcular las viscosidades dinámicas de los metíl esteres con el modelo, tabla 9.

Tabla 9. Parámetros del modelo Krisnangkura para el cálculo de viscosidades cinemáticas de FAMEs.

Grupo	A	B	C	D
C_6:C_{12}	-2.915	-0.158	4912.00	108.35
C_{12}:C_{18}	-2.177	-0.202	403.66	109.77
$C_{18:1}$	-5.030	0.000	2051.50	0.000
$C_{18:2}$	-4.510	0.000	1822.50	0.000
$C_{18:3}$	-4.180	0.000	1685.50	0.000
$C_{22:1}$	-5.420	0.000	2326.20	0.000

Al igual que en el modelo de Ceriani, lo primero es calcular la viscosidad de cada uno de los FAME's presentes en el biodiesel empleando la ecuación (2) y posteriormente se calcula la viscosidad del biodiesel empleando la regla de mezclado de Grunberg y Nissan. La viscosidad del biodiesel se calcula de acuerdo con las composiciones de % en peso de cada uno de los FAME's presentes en cada biodiesel dado en la tabla 3.

Modelo de Yuan

De manera similar a la metodología realizada en la aplicación del modelo de Krisnangkura, a excepción de realizar la clasificación de los metíl esteres de ácidos grasos (FAME), se calcularon las viscosidades dinámicas de los FAME's empleando la ecuación (3) con los parámetros reportados por Pratas (Pratas et al., 2011), (Pratas et al., 2010), estos parámetros se reportan para cada FAME en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros del modelo de Yuan para el cálculo de viscosidades dinámicas (mPa S) de FAMEs.

FAME	A	B	T_0
C_8	-3.476	859.303	68.948
C_{10}	-3.316	814.674	93.317
C_{12}	-3.089	767.388	112.267
C_{14}	-3.124	837.282	112.358
C_{16}	-2.808	746.528	132.676
$C_{16:1}$	-2.867	748.275	118.441
C_{18}	-2.985	876.221	122.303
$C_{18:1}$	-2.700	748.184	129.249
$C_{18:2}$	-2.618	733.236	119.641
$C_{18:3}$	-2.997	904.378	91.882
C_{20}	-3.074	967.596	115.000
$C_{20:1}$	-2.545	733.804	137.194
C_{22}	-2.528	768.640	145.057
$C_{22:1}$	-2.409	715.397	143.268
C_{24}	-2.870	951.526	127.000

Con los tres modelos presentados, aplicando la metodología expuesta se aplicó 34 tipos de Biodiesel presentados en la tabla 1, las desviaciones absolutas obtenidas con la ecuación (7) para cada dato de viscosidad líquida reportado en la tabla 2, una vez calculadas todas las viscosidades de cada biodiesel se procedió a calcular la desviación absoluta promedio empleando la ecuación (8).

La predicción de la viscosidad líquida del biodiesel empleando el procedimiento para cada uno de los modelos presentados en los 34 tipos de biodiesel de la tabla 1, da los siguientes resultados de la tabla 11.

Tabla 11. Desviaciones absolutas promedio de la viscosidad líquida para los 34 biodiesel empleando el modelo de Ceriani, Krisnagkura y Yan.

Biodiesel	%DAP Ceriani	%DAP Krisnangkura	%DAP Yuan	Biodiesel	%DAP Ceriani	%DAP Krisnangkura	%DAP Yuan
Biodiesel[a]	4.67	5.56	6.76	GMSME[g]	13.53	2.47	11.57
Canola[a]	7.32	7.74	4.61	SMEA[g]	12.20	9.41	3.00
Girasol[a]	11.20	7.82	5.30	SMEB[g]	17.01	3.73	8.39
GP[a]	7.16	9.82	2.49	YGME[g]	16.97	4.44	15.52
Palma[a]	4.80	8.89	5.33	Canola[h]	8.10	6.37	8.10
Soya A[a]	8.73	7.87	5.48	Coco [h]	4.81	11.10	6.02
Soya B[a]	8.67	10.00	2.27	Frijol[h]	4.95	8.57	1.90
emilla de algodór	17.19	2.87	13.13	Soya [h]	5.72	6.63	4.19
Biodiesel[c]	4.37	8.01	2.37	Coco [i]	7.38	10.04	6.22
Canola[d]	12.64	9.71	4.06	Palma[i]	2.06	14.30	1.42
Coco [d]	5.99	12.30	3.43	Cacahuate[j]	4.37	23.59	5.19
Palma[d]	7.73	7.09	5.88	Canola[j]	1.43	22.47	4.92
Soya[d]	11.54	10.71	2.08	Coco [j]	5.04	25.40	6.38
YGME[d]	8.04	5.79	6.67	Frijol[j]	2.52	21.22	3.40
Coco [e]	5.60	24.56	7.40	Palma[j]	4.49	24.62	1.94
Babassu[f]	4.80	20.24	4.26	Frijol[k]	7.46	16.50	8.38
emilla de algodór	12.03	8.30	4.49	Palma[k]	6.16	20.03	2.42

Las desviaciones promedio totales para cada modelo son las siguientes: %DAP Ceriani = 8.53, %DAP Krisnagkura=8.98 y %DAP Yuan=5.41, lo que nos muestra que las predicciones obtenidas en algunos biodiesel son bastante altas del orden de 17% en Ceriani, 24% en Krisgnakura y del 13% en Yuan. Debido al porcentaje de error obtenido en algunos de los biodiesel estudiados se decidió realizar una correlación de las viscosidades líquidas para todos los biodiesel realizando una re-estimación de los parámetros para cada modelo. El procedimiento consiste en minimizar la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo:

$$\min f = \sum_{i}^{N_p} \left[\frac{\eta_{i,\exp} - \eta_{i,cal}}{\eta_{i,\exp}} \right]^2 \qquad (9)$$

Donde la suma es en todo el intervalo de temperatura, Np es el número de datos experimentales. Esto se puede realizar empleando la herramienta solver de Excel con el método GRC non-linear o en un programa en Fortran con el método de Levenber-Marquardt utilizado para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados.

Los nuevos parámetros obtenidos para cada uno de los modelos se reportan en la tabla 12, 13 y 14 que corresponden a Ceriani, Krisnagkura y Yuan respectivamente.

Tabla 12. Parámetros optimizados para el cálculo de viscosidades dinámicas de FAME's del modelo de Ceriani.

esteres	f_0	f_1	s_0	s_1
	-4525.25	354.8	0.184	-0.0521
	α	β	γ	δ
	-0.3156	9.286	-0.0539	0.00007718

Tabla 13. Parámetros optimizados para el cálculo de viscosidades dinámicas de FAME's del modelo de Krisnangkura.

Grupo	A	B	C	D
C_6:C_{12}	-9.17350	0.03064	-377.71103	452.18285
C_{12}:C_{18}	-4.18660	-0.03312	357.55642	94.42491
$C_{18:1}$	-5.68130	-0.00023	2265.49846	-0.03663
$C_{18:2}$	-4.99709	-0.00086	1960.24602	0.00866
$C_{18:3}$	-4.16671	0.00122	1555.27299	0.00382
$C_{22:1}$	-0.20147	0.00012	140.95828	0.00037

Tabla 14. Parámetros optimizados para el cálculo de viscosidades dinámicas de FAME's del modelo de Yuan.

FAME	*A*	*B*	T_0
C_8	-4.1665	710.9796	103.3314
C_{10}	-3.3267	1044.1275	185.5658
C_{12}	-3.8061	1181.0270	56.6853
C_{14}	-2.1675	352.5546	129.3474
C_{16}	-2.7317	707.0669	138.2858
$C_{16:1}$	-8.7231	1338.6071	159.9367
C_{18}	-4.9438	1678.9375	61.9520
$C_{18:1}$	-2.6651	769.9387	129.2513
$C_{18:2}$	-2.3357	644.8331	130.9556
$C_{18:3}$	-3.5144	1003.9731	71.8930
C_{20}	2.2228	1.1046	106.5375
$C_{20:1}$	-0.3770	537.4549	47.8534
C_{22}	-2.0265	413.2148	210.4714
$C_{22:1}$	-10.0498	-487.9045	49.1308
C_{24}	0.3852	92.3023	50.7035

Estos parámetros proporcionan una mejor desviación de las viscosidades dinámicas de cualquier muestra de biodiésel, a partir de la composición de los metíl esteres de ácidos grasos.

Para determinar el poder correlativo de los modelos empleados y como se menciona en el desarrollo de este trabajo, se calcularon las desviaciones de cada muestra y se reportan en la siguiente 15.

Tabla 15. Desviaciones de la aplicación de los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan.

Biodiesel	ADD% Ceriani	ADD% Krisnangkura	ADD% Yuan
Biodiesel[a]	3.50	1.78	0.07
Canola[a]	1.73	2.34	0.30
Girasol[a]	2.47	1.92	0.96
GP[a]	1.44	2.57	0.50
Palma[a]	2.85	2.29	0.42
Soya A[a]	1.44	2.04	0.70
Soya B[a]	0.74	2.08	0.38
Semilla de algodón[b]	9.95	8.85	10.34
Biodiesel[c]	1.70	3.84	1.35
Canola[d]	2.81	1.48	3.00
Coco[d]	9.35	0.71	1.08
Palma[d]	3.09	2.77	2.22
Soya[d]	1.69	2.38	0.87
YGME[d]	2.14	2.10	0.35
Coco[e]	4.56	2.47	0.24
Babassu[f]	4.02	2.51	0.20
Semilla de algodón[f]	2.56	2.35	1.25
GMSME[g]	3.38	3.82	1.26
SMEA[g]	2.49	3.57	1.98
SMEB[g]	7.33	6.23	5.95
YGME[g]	8.13	8.98	11.78
Canola[h]	3.59	4.17	2.73
Coco[h]	5.29	7.63	4.37
Frijol[h]	0.45	3.99	0.78
Soya[h]	1.20	4.89	1.64
Coco[i]	10.81	9.00	0.94
Palma[i]	5.06	2.07	2.93
Cacahuate[j]	11.01	18.29	8.04
Canola[j]	8.24	14.85	0.00
Coco[j]	0.65	15.45	9.07
Frijol[j]	3.57	10.16	0.02
Palma[j]	9.10	7.17	1.04
Frijol[k]	14.87	5.98	18.55
Palma[k]	10.76	5.20	0.84
General	3.95	3.81	2.25

Los resultados muestran que el modelo de Yuan es el modelo que mejor se ajusta a la información en la base de datos con un 2.25% de promedio de desviaciones individuales de cada dato experimental, esto debido a que presenta mayor cantidad de parámetros para el cálculo de las viscosidades de los FAME's y el modelo de Ceriani presenta la mayor variación (3.95%).

En las siguientes gráficas (Figura 2) se muestra el comportamiento de los modelos para 8 biodieseles seleccionados, en general el modelo de Krisgnakura presenta desviaciones apreciables como se observa en la tabla para el biodiesel a partir de cacahuate, canola y coco.

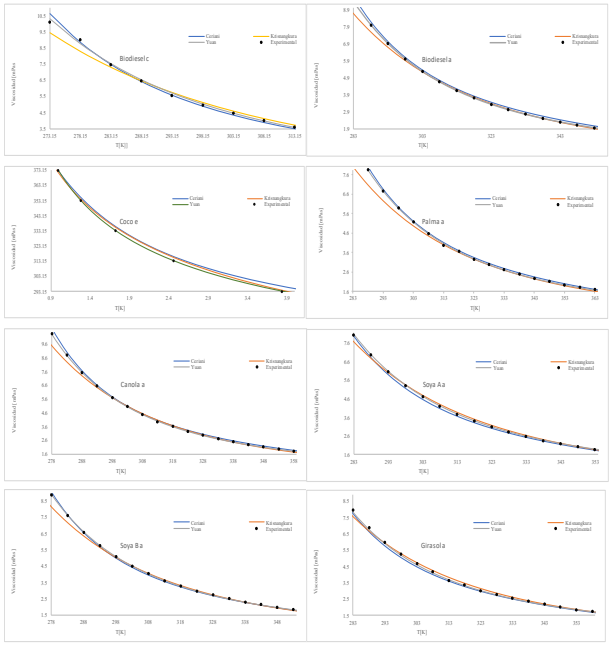


Figura 2. Comportamiento de los modelos de Ceriani, Krisnangkura y Yuan con respecto a los datos experimentales de viscosidad de Biodiéseles.

Conclusiones

A partir de la base de datos recopilada de la literatura, se emplearon tres modelos predictivos para calcular las viscosidades dinámicas de biodiésel como función de sus composiciones (FAME). Al realizar la predicción de la viscosidad de los biodiéseles con los parámetros reportados en la literatura, las desviaciones promedio para cada modelo son de 8.53, 8.98 y 5.41% para los modelos de Ceriani, Krisnagkura y Yuan respectivamente. Al obtener desviaciones relativamente altas, se decidió optimizar los parámetros de los modelos permitiendo una mejor representación de la viscosidad líquida de los biodiéseles.

Obteniendo una desviación promedio de la viscosidad líquida dinámica de los biodiéseles menor al 4%, siendo el modelo de Ceriani el que mayor desviación presento (3.95%), con menor número de parámetros y el modelo de Yuan una desviación de 2.25%, la más baja al contar con un mayor número de parámetros, ya que cuenta con parámetros individuales para cada uno de los metíl ésteres. Los resultados muestran, que los biodiéseles con mayor cantidad de metíl esteres saturados presentan mayores desviaciones, como es el caso del biodiésel obtenido a partir de Coco, mientras que los biodiéseles que presentan metíl esteres insaturados (soya) presentan menores desviaciones.

Referencias

Allen, C. A. W., Watts, K. C., Ackman, R. G., & Pegg, M. J. (1999). Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*, *78*, 1319–1326.

Cedeño González Fidel, Prieto González Manuela, Bada Gancedo Juan, A. S. R. (1999). Estudio de la densidad y de la viscosidad de algunos ácidos grasos puros. *Grasas y Aceites*, *50*, 359–368.

Ceriani, R., Gonçalves, C. B., Rabelo, J., Caruso, M., Cunha, A. C. C., Cavaleri, F. W., Batista, E. A. C., & Meirelles, A. J. A. (2007). Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *52*(3), 965–972.

Duncan, A. M., Ahosseini, A., McHenry, R., Depcik, C. D., Stagg-Williams, S. M., & Scurto, A. M. (2010). High-pressure viscosity of biodiesel from soybean, canola, and coconut oils. *Energy and Fuels*, *24*(10), 5708–5716.

Feitosa, F. X., Rodrigues, M. D. L., Veloso, C. B., Cavalcante, C. L., Albuquerque, M. C. G., & De Santana, H. B. (2010). Viscosities and densities of binary mixtures of coconut + colza and coconut + soybean biodiesel at various temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *55*(9), 3909–3914.

Freitas, S. V.D., Pratas, M. J., Ceriani, R., Lima, Á. S., & Coutinho, J. A. P. (2011). Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. *Energy and Fuels*, *25*(1), 352–358.

Graboski, M. S., & Mccormick, R. L. (1998). Combustion of fat vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci*, *24*, 125–164.

Grunberg, L., & Nissan, A. H. (1949). Mixture Law for Viscosity. *Nature*, *164*(4175), 799–800.

Gui, M. M., Lee, K. T., & Bhatia, S. (2008). Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, *33*(11), 1646–1653.

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(1), 143–169.

Knothe, G., & Steidley, K. R. (2007). Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, *86*(16), 2560–2567.

Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., & Pairintra, R. (2006). An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel*, *85*(1), 107–113.

Nogueira, C. A., Feitosa, F. X., Fernandes, F. A. N., Santiago, R. S., & De Sant'ana, H. B. (2010). Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel + cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *55*(11), 5305–5310.

Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. C., Lima, A. S., & Coutinho, J. A. P. (2010). Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *55*(9), 3983–3990.

Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. C., Lima, Á. S., & Coutinho, J. A. P. (2011). Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *56*(5), 2175–2180.

Talavera-Prieto, N. M. C., Ferreira, A. G. M., Portugal, A. T. G., & Egas, A. P. V. (2019). Viscosity of Cottonseed Oil and Biodiesel. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *64*(3), 1166–1176.

Yuan, W., Hansen, A. C., & Zhang, Q. (2009). Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*, *88*(6), 1120–1126.

Yuan, W., Hansen, A. C., Zhang, Q., & Tan, Z. (2005). Temperature-dependent kinematic viscosity of selected biodiesel fuels and blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *82*(3), 195–199.

Variaciones de consumos energéticos en impulsores con paletas surcadas en "V"

Flores Martínez Marco Antonio, González Neria Israel, Mendoza Escamilla Víctor Xiunel, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: turndownforw@gmail.com ORCID *: 0000-0001-7822-5291

Recibido:
16/ junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Impulsor,
paletas surcadas,
N_P, N_Q

Keywords:
Grooved,
paddle impeller,
N_P, N_Q

RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluó el efecto en el consumo energético que tienen los surcos en "V" en las paletas de impulsores tipo PBT45. La cantidad de surcos evaluada fue de; dos, cuatro y seis en cada paleta. Se evaluaron diferentes parámetros tales como el número de potencia (N_P), el número de bombeo (N_Q), la eficiencia de bombeo (η) y la vorticidad. En comparación con el PBT45 tradicional, se obtuvo un ahorro en el consumo de potencia de más del 10% con el impulsor con dos surcos (VD2). Por otra parte, se encontró un decremento en los números de bombeo de hasta un 6% para este impulsor. Adicionalmente, la eficiencia de bombeo presentó un incremento de hasta un 7.1% con el impulsor de 6 surcos (VD6), en comparación con el impulsor PBT45.

ABSTRACT

In the present work, the effect on the energy consumption of the V-grooves in the impeller blades type PBT45 was evaluated. The number of grooves evaluated was: two, four, and five in each of its blades. Different parameters such as power number (NP), pumping number (NQ), pumping efficiency (η), and vorticity were evaluated. Compared to traditional PBT45, a reduction in power consumption of more than 10% was obtained with the impeller with two grooves (VD2). On the other hand, a decrease in the pumping numbers up to 6.0% was found for this impeller. Additionally, the pumping efficiency presented an increase up to 7.1% with the impeller with six grooves (VD6) compared to the PBT45 impeller.

Introducción

Las operaciones de mezclado son ampliamente usadas en la industria química, desde el mezclado de aceites lubricantes, aditivos para gasolinas, suspensión de solidos para cristalizadores, reacciones de polimerización, entre otros. El mezclado es un punto clave dentro de la industria química, muchas operaciones unitarias dependen de esta para su eficiente funcionamiento y recae en gran medida en la calidad final del producto.

Estas operaciones unitarias se componen principalmente por un tanque mezclador y un sistema rotativo, este sistema a su vez, se compone por un motor, un reductor, un eje y un impulsor, siendo este último, el dispositivo que tiene el mayor impacto en la definición de los patrones de flujo y por lo tanto en la calidad del mezclado, por lo que es de vital importancia que la selección de este dispositivo se haga de manera correcta, ya que, de no ser así, se obtendrían resultados deficientes en cuanto a la calidad de los productos.

Es sabido que los impulsores son los encargados de transformar la energía mecánica en momento, siendo así los que definen los patrones de flujo y las características de mezclado presentes en el tanque. En este sentido, la calidad del mezclado en un tanque agitado recae en gran manera en la naturaleza de los impulsores, es decir, en los vórtices creados por sus paletas, la posición del propio impulsor, así también, por la energía cinética de turbulencia (κ), la velocidad de disipación (ϵ) y la energía que consume, (Martínez-Delgadillo et al., 2019). Estos dispositivos se pueden clasificar de acuerdo con la orientación que toman los patrones de flujo (axiales o radiales) mientras el impulsor está en movimiento, un ejemplo de un impulsor de tipo axial sería el impulsor 4PBT. En el presente trabajo, se analizaron tres geometrías de impulsores que presentan surcos en geometrías "V", ya que en H. C. Lim et al., 2002; Martínez-Delgadillo et al., 2019 se observó que los surcos (dispositivos pasivos para disminución de fuerzas cortantes) redujeron el consumo energético en regímenes turbulentos en impulsores axiales.

En diferentes trabajos de investigación se han reportado reducciones del número de potencia y del número de bombeo, como en T. Kumaresan et al., 2006, donde comparaban impulsores de turbina tipo Rushton y diferentes impulsores de flujo axial, a estos se les torcía ligeramente las paletas. A pesar de notar un notorio decremento en el consumo de energía no tomaron en cuenta el efecto de perturbaciones de flujo a pequeña escala impuestas en las paletas.

Desde un punto de vista hidrodinámico, las superficies surcadas han demostrado ser capaces de reducir las fuerzas de corte, por ejemplo, en H. C. Lim et al., 2002 obtuvieron una reducción de arrastre del 19% en el flujo crítico sobre un cilindro circular, emulando el efecto de los surcos a pequeña escala con bordes afilados. Así, como las características aerodinámicas de un cilindro circular encontraron una gran similitud con las de una paleta giratoria, y considerando que las ranuras en "V" se han utilizado con éxito como dispositivos pasivos para obtener beneficios de arrastre. Fueron estas, las geometrías idóneas para ser implementadas en las paletas de los impulsores que se analizarán en el presente trabajo de investigación.

Estos impulsores fueron diseñados a partir de la geometría del impulsor PBT45 (Four Pitched Blade Turbine) que es un modelo ampliamente estudiado y empleado en la industria. Por cada caso de estudio, se analizaron numéricamente los patrones de flujo generados, el campo de velocidades axiales y se terminó con su caracterización mediante la evaluación de sus números de potencia (N_P), números de bombeo (N_Q) y la eficiencia de bombeo (η). El número de potencia (N_P) es un número adimensional que estima el consumo energético de los impulsores mientras están rotando, es una variable que se utiliza en la industria principalmente en las fases de escalamiento y diseño, (L. Paul et al., 2004). Por otro lado, el N_Q estima la cantidad de material descargado por unidad de energía. Los valores de torque (T_q) obtenidos de manera numérica fueron validados comparándolos con sus mediciones experimentales.

En el presente trabajo se estudiaron los desempeños hidrodinámicos de tres impulsores con surcos en "V" mediante el uso de herramientas de Dinámica de Fluidos Computacional ("CFD") y con el fin de validar los datos obtenidos mediante dichas herramientas se realizaron mediciones experimentales de torque (T_q), estas mediciones fueron empleadas como elemento comparativo para el cálculo de los errores relativos con respecto a los datos obtenidos numéricamente. Esto se hizo solo para el impulsor que presentó el decremento más sustancial en su consumo energético.

Metodología

Se evaluaron sus tres principales variables adimensionales de caracterización y se compararon con las del impulsor PBT45 en un tanque con deflectores. En la figura 1 se muestran los casos de estudio analizados: (a) PBT45, (b) VD2 (dos surcos en "V"), (c) VD4 (cuatro surcos en "V"), (d) VD6 (seis surcos en "V").

La figura 2a muestra las características del tanque de agitación y del impulsor, donde D=T/3, w=0.0143 m, C=T/3, H=T y T=0.24 m. Las simulaciones numéricas fueron realizadas con la metodología RANS, mediante la implementación del modelo turbulento κ-ε realizable el cual tiene adecuado desempeño para flujos rotacionales y separación del flujo (Santos-Moreau et al., 2012, Marshall E. M. et al., 2002). Además, en otros trabajos (Martínez-Delgadillo S. A. et al., 2018), se ha reportado que tiene mejor desempeño que el modelo Estándar y el RNG, por lo cual se seleccionó este modelo.

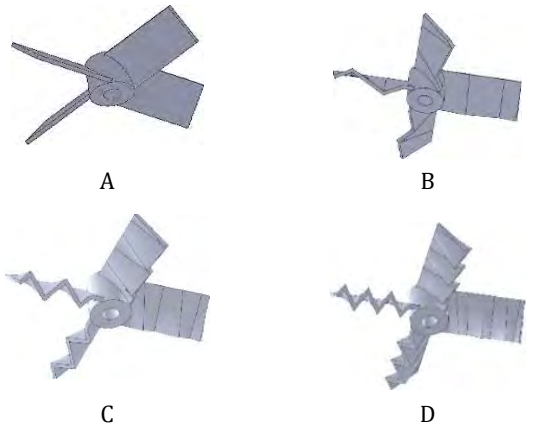
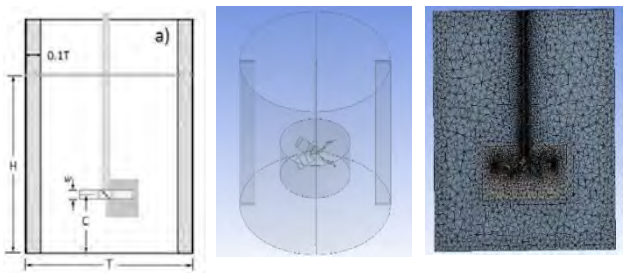


Figura 1. A. Impulsor PBT45. **B.** Impulsor VD2. **C.** Impulsor VD4. **D.** Impulsor VD6.

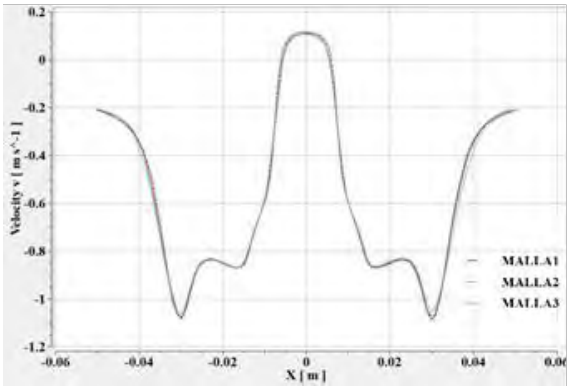
La técnica de modelaje empleada para simular el movimiento rotacional del impulsor fue la técnica de Marcos de Referencia Múltiple (MRF por sus siglas en ingles), de esta manera, se considera como fotograma en movimiento al impulsor junto con el eje, mientras que el resto del dominio se le considera como fotograma estacionario, (Véase figura 2b). En cuanto a la estrategia de mallado de los dominios, se eligió una geometría de celda tetraédrica dispuesta de manera no estructurada (Véase figura 2c).



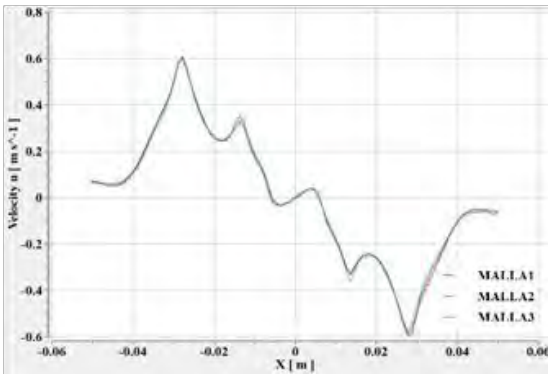
A **B** **C**

Figura 2. A. Relaciones dimensionales del tanque con el impulsor. **B.** MRF. **C.** Dominio discretizado, corte transversal.

Para determinar que la solución no era dependiente del número de elementos de los volúmenes discretizados, se realizó un análisis de independencia de malla, donde se generaron tres mallas distintas por cada impulsor, gruesa, media y fina, cada malla tenía una variación del número de elementos del orden del 100%. El número de elementos de las mallas utilizadas para cada caso son: para el PBT45 de 984867, VD2 es de 990970, del VD4 de 999681 y del VD6 es de 1008434. Por cada malla se observaron los parámetros de calidad principales que son la oblicuidad, ortogonalidad y relación de aspecto y se encuentran con valores que muestran adecuada calidad de malla. Para observar el estado de saturación de las mallas, se graficaron los perfiles de velocidades axiales y radiales, cabe mencionar, que estos perfiles se encuentran justo por debajo de los impulsores, a una altura con respecto del fondo del tanque de 0.07m. Como ejemplo de análisis de independencia de malla, en la figura 3 se pueden observar las variaciones de las velocidades axiales y radiales en función de la posición de la línea que se colocó por debajo del impulsor, esto para las tres mallas distintas para el impulsor VD4.



A



B

Figura 3. A. Perfil de velocidades axiales, VD4. **B.** Perfil de velocidades radiales, VD4.

La representación de la evolución de las variables "velocidad" cambian en un orden de un 1%, por lo tanto, se eligió a la malla que contenía un aproximado de 1,000,000 de elementos (malla media), de esta manera, se generó un ahorro en tiempo de cálculo computacional de hasta un 51.16% en comparación con las mallas que contenían el doble de elementos.

En cuanto a las especificaciones físicas del dominio, el fluido de trabajo seleccionado fue el agua con las siguientes propiedades físicas: ρ = 998.2 kg/m3, μ = 0.001003 kg/(ms), dónde ρ es la densidad del fluido y μ es la viscosidad del fluido. La velocidad angular se estableció en N=8.33 rps, de esta manera, se garantiza un régimen turbulento (R_E≈53,056.8678).

Para cada caso se evaluó el número de potencia (N_P) utilizando la ecuación 1.

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \qquad (1)$$

Se puede observar que el N_P está en función de la potencia (P), y esta a su vez está en función del torque (T_q) y de la velocidad angular del impulsor, como se muestra en la ecuación 2.

$$P = 2\pi N T_q \qquad (2)$$

Es así, como el N_P se puede estimar a través de mediciones del torque (T_q), como se muestra en la ecuación 3.

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \qquad (3)$$

El número de bombeo (N_Q) es una variable adimensional que estima la cantidad de materia que es descargada por el impulsor mientras están rotando, y se calculó con base en la ecuación 4. Normalmente, este valor se encuentra entre 0.4 y 0.8, L. Paul et al., (2004).

$$N_Q = \frac{Q_p}{ND^3} \qquad (4)$$

Siendo Q_P el flujo que bombea el impulsor (m3/s).

La eficiencia de bombeo (η) es el cociente de N_Q entre N_P (ecuación 5), que evalúa el flujo bombeado por potencia suministrada. Evidentemente, mientras más se acerque a la unidad, se estaría hablando de un impulsor energéticamente más eficiente.

$$\eta = \frac{N_Q}{N_P} \qquad (5)$$

La potencia administrada al sistema de mezclado fue medida experimentalmente a través del par (T_q). Esta potencia fue suministrada a través de un motor eléctrico AC, las mediciones se hicieron a partir de un sensor de par, el cual es de la marca FUTEK®, modelo TRH300 – FSH1980, este va montado en la flecha del motor. Este sensor tiene una capacitad máxima de 1.41 N.m, usa control de temperatura y tiene una precisión de 0.5%.

Las mediciones experimentales de T_q fueron llevadas a cabo en un tanque con las mismas relaciones geométricas especificadas anteriormente (véase figura 2a).

Resultados y discusión

En la figura 4 y 5 se pueden obsevar los contornos de velocidades axiales y lineas de corriente de cada caso de estudio. Es evidente que los valores más altos de velocidad axial hacial fondo del tanque (zona azul) se encuentran en las zonas más cercanas a los impulsores (paletas), puesto que es la zona de succión y descarga del fluido. Además, se observan las velocidades axiales positivas (en rojo) que ascienden a la parte superior del tanque (figura 4), formando un búcle, como se observa en la figura 5.

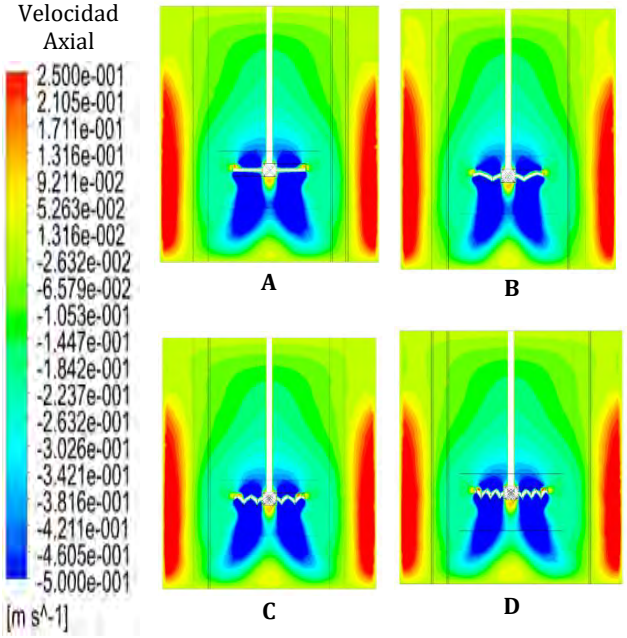


Figura 4. Contornos de velocidades axiales: **A**. Impulsor 4PBT. **B.** Impulsor VD2. **C.** Impulsor VD4. **D.** Impulsor VD6.

En la figura 5, se puede apreciar como el fluido es succionado por los impulsores y dirigido hacia el fondo del tanque, donde, de manera radial, se dirige a las paredes de este, para que finalmente, de manera axial, asciendan hacia la parte superior del tanque.

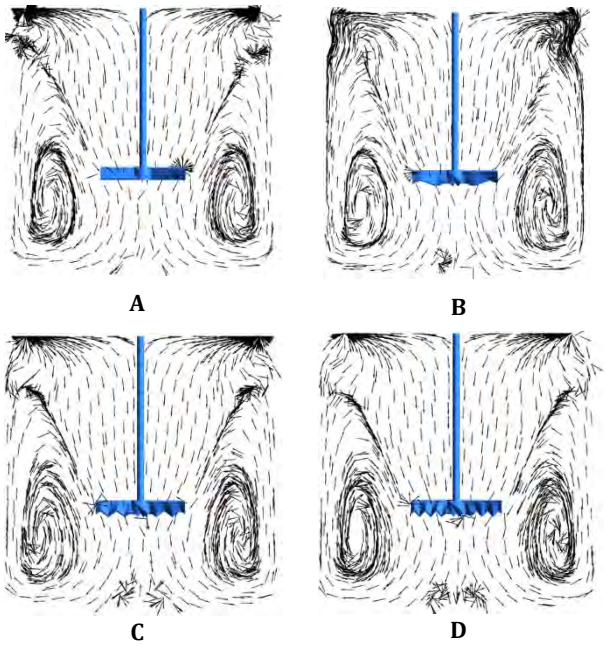


Figura 5. Líneas de corriente: **A**. Impulsor 4PBT. **B.** Impulsor VD2. **C.** Impulsor VD4. **D.** Impulsor VD6.

Sin embargo, también se puede apreciar que los patrones de flujo son distintos en cuanto a los bucles, ya que, los impulsores con surcos en "V" presentan bucles más grandes en las zonas más cercanas a las paletas que los del PBT45. En dicha figura, también se pueden observar que dichos bucles de circulación, para todos los casos, no se mantienen en una sola zona del tanque, si no que, estos se esparcen en toda el área de mezclado.

En la tabla 1 muestran los valores numericos de N_P, N_Q, η, para los diferentes impulsores. Se puede observar cómo cada una de las geometrías propuestas presentan un consumo energético menor en comparación al del PBT45.

Tabla 9. N_P, N_Q, η, Impulsores con surcos en "v".

Impulsor	N_P	N_Q	η
4PBT	1.2733	0.7646	0.6005
VD2	1.1165	0.7184	0.6435
VD4	1.2385	0.7360	0.5943
VD6	1.2664	0.7569	0.5976

En el caso del impulsor VD2, presenta un ahorro energético de un 12.3165%, mientras que los impulsores VD4 y VD6 presentan un ahorro de 2.7327% y 0.5328% respectivamente. Los números de bombeo se vieron reducidos desde un 1.0054% hasta un 6.0374%, lo que puede ser explicado por la presencia de los surcos que disminuyen el paso del fluido. Por otro lado, las eficiencias de bombeo presentaron aumentos de hasta un 7.1610%, siendo el impulsor VD2 quien registró dicho aumento. En la tabla 2 se puede observar la comparación entre los datos obtenidos vía numéricamente y experimentalmente de los valores del par de los impulsores PBT45 y VD2, siendo este último el que presentó el decremento más sustancial en su consumo energético. Considerando que los errores relativos fueron menores al 5%, los T_q de las simulaciones CFD se pueden tomar como completamente válidos para el resto de los análisis hidrodinámicos.

Tabla 2. Comparación de pares numéricos y experimentales.

Impulsor	Toque CFD	[N·m] Exp.	Error Relativo
PBT 45	0.0428	0.042	1.90%
VD2	0.0397	0.036	4.22%

Con el fin de analizar la relacion que tienen los surcos en "V" y las reducciones del N_P, se evaluó la vórticidad en los diferentes impulsores. En la figura 6, se pueden observar los contornos de vorticidad en un corte transversal cercano al extremo exterior de la paleta del impulsor que se generan en esta posición.

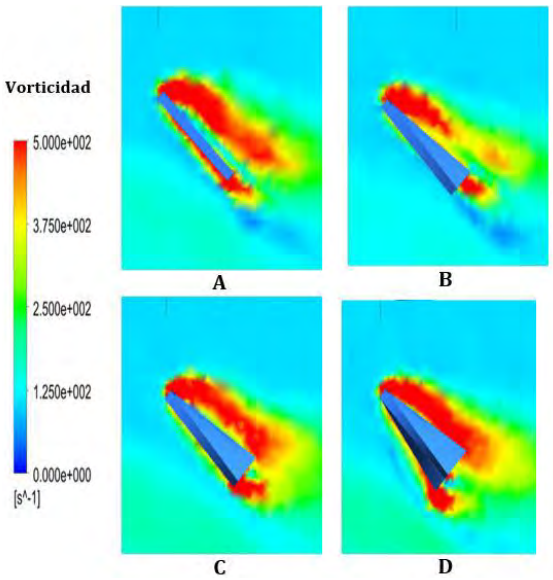


Figura 6. Perfiles de vorticidad: **A**. Impulsor PBT45. **B.** Impulsor VD2. **C.** Impulsor VD4. **D.** Impulsor VD6.

Se puede observar que la estela en la parte posterior de la paleta en en el caso del impulsor VD2 es la menor, lo que puede explicar el menor consumo de potencia. También se puede observar que el crecimiento de las estelas de los vórtices está en función del aumento de la cantidad de surcos en las paletas, llegando al impulsor VD6 donde la elongacion de sus vortices es similar a las del PBT45, lo que puede explicar su similar consumo de potencia.

Conclusiones

Los surcos en "V" instalados en las paletas de los impulsores son capaces de reducir el consumo energético desde un 1% hasta un 12%, considerando que este tipo de equipos están diseñados para estar en operación durante extensas jornadas de tiempo, este tipo de ahorros podría representar grandes beneficios.

Se pudo observar que el decremento en los consumos energéticos tiene una estrecha relación con las componentes rotatorias que se generan en las zonas más cercanas a las paletas de los impulsores, por lo que, para investigaciones futuras, se recomienda investigar más a profundidad estos vórtices implementando simulaciones numéricas LES, de esta manera, se tendría una mayor sensibilidad en la captación de la evolución de las variables hidrodinámicas a menor escala, justo como se muestra en Gonzáles Neria et al., 2019.

En cuanto a la capacidad de bombeo, los surcos en "V" presentan un cierto decremento en cuanto al bombeo, pero considerando los decrementos en los consumos energéticos, estos son compensados en las eficiencias de bombeo, ya que se incrementaron hasta en un 7.1610% con el impulsor VD2.

Finalmente, se puede concluir que el decremento en el N_P no está en función en el aumento de la cantidad de surcos en las paletas.

Referencias

D. Chapple, S. M. Kresta, A. Wall y Afacan, (2002). The effect of impeller and tank geometry on power number for a pitched Blade turbine. *Chemical engineering research and design*, 184, No. 4, 364-372.

I. González Neria, A. Alonzo García, S. A. Martínez Delgadillo, V.X. Mendoza Escamilla, J. A. Yáñez Varela, P. G. Verdín, G. R. Romero. (2019). PIV and dynamic LES of the turbulent stream and mixing induced by a V-grooved blade axial agitator. *Chemical Engineering Journal* 374, 1138-1152.

H.C. Lim, S.J. Lee. (2002). Flow control of circular cylinders with longitudinal grooved surfaces, *AIAA J.* 40, 2027–2036.

S. A. Martínez-Delgadillo, A. Alonzo-Garcia, V. Mendoza-Escamilla, I. González-Neria, J. Yáñez-Varela. Analysis of the turbulent Flow and trailing vortices induced by new design grooved blade impellers in a baffled tank. *Chemical Engineering Journal*, 358, 225- 235.

T. Kumaresan, J.B. Joshi. (2006). Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks. *Chem. Eng.* 173–193, https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.10.002.

L. Paul, E., Atiemo-Obeng, V. and M. Kresta, S., 2004. Handbook of Industrial Mixing Science and Practice Compress. United States of North America: John Wiley and Sons.

Metalurgía

Estudio del efecto de la agitación con impulsores de alto corte sobre la recuperación de plata en tres sistemas lixiviantes

González Pérez Adriana, Esquivel Cortés Bernardo Jair, Alonso Gómez Alejandro Rafael, Luna Sánchez Rosa María

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: rmls@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7007-6508

Recibido:
28/mayo/2022

Aceptado:
27/septiembre/2022

Palabras clave:
Lixiviacion, impulsores, minerales

Keywords:
Leaching, impellers, minerals

RESUMEN

Se realizó un estudio de lixiviación de un mineral concentrado para extraer plata, utilizando tres sistemas lixiviantes, cianuro, tiosulfato y tiourea agitados por barra magnética (BM), agitador de paletas planas verticales (PPV) e impulsor Norstone (NR), independientemente. Las lixiviaciones se llevaron a cabo en tiempos entre 4 y 6 horas y al final, las soluciones fueron filtradas. Se tomaron muestras durante el tiempo de reacción y fueron analizadas por espectrometría de absorción atómica. Los resultados indican que las mejores extracciones de plata se obtienen con tiourea con incertidumbres en la agitación aplicada. Posterior a esto se realizó un pretratamiento con agua y agitación con Norstone; después el mismo sólido se puso en reacción para cada sistema y agitando con barra magnética. En el sistema de tiourea se ve un incremento en la extracción de plata importante.

ABSTRACT

A study of concentrated ore leaching was carried out to extract silver, using three leaching systems, cyanide, thiosulfate and thiourea independently stirred by magnetic bar vertical flat blades and Norstone impeller. The leaching was carried out in times between 4 and 6 hours and at the end the solutions were filtered. Samples were taken during the reaction time and analyzed by atomic absorption spectrometry. The results indicate that the best silver extractions are obtained with thiourea with uncertainties in the applied agitation. After this, a pretreatment with water and agitation with Norstone was carried out; then the same solid was placed to react with each system and stirred with magnetic bar. In the thiourea system, an important increase in the extraction of silver is seen in a significant way.

Introducción

Actualmente la mayoría de los procesos de extracción de plata contenida en concentrados minerales se sigue realizando por el método de cianuración; sin embargo, varios concentrados han resultado ser refractarios a tal proceso, motivo por el cual surge la necesidad de definir sistemas lixiviantes alternativos al cianuro, proponiendo a la tiourea y al tiosulfato como posibles sustitutos.

Por otro lado, la hidrodinámica de los tanques agitados en donde se lleva a cabo la lixiviación, también es un factor determinante en la eficiencia global del proceso de obtención de plata, por lo que, en el presente trabajo, además de analizar los sistemas químicos mencionados en el párrafo anterior, también se realizaron pruebas con tres diferentes impulsores, uno de flujo radial y uno de alto corte, así como también, una barra de agitación magnética sencilla.

Para los experimentos realizados, el impulsor de flujo radial que se utilizó es el llamado PPV (paletas planas verticales), mientras que el de alto corte fue uno tipo Norstone (NR).

Luna y Lapidus enfocaron sus estudios a la cinética de la extracción de plata a partir de sulfuro de plata mediante un proceso de cianuración; los resultados indican que, en este proceso, tanto las reacciones de oxido-reducción como las de complejación suceden de manera simultánea, esto se puede representar con la reacción 1 (Juárez, 2016; Luna y Lapidus, 2000).

$$Ag_2S + 4CN^- + O_2 + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow 2Ag(CN)_2^- + \frac{1}{2}S_2O_3^{2-} + OH^- \quad (1)$$

Posteriormente, se emplea una etapa conocida como cementación para recuperar la plata en su forma metálica. En esta etapa se adiciona generalmente zinc en polvo, con la finalidad de que se lleve a cabo una reacción de oxido-reducción como la mostrada en la reacción 2 (Alonso, 2007).

$$2Ag(CN)_2^- + Zn^0 \rightarrow 2Ag^0 + Zn(CN)_4^{2-} \quad (2)$$

Sin embargo, este proceso de cianuración presenta ciertas desventajas, como son: cinética de oxido-reducción lenta, ineficaz ante minerales con fases resistentes al cianuro, alto consumo de reactivo cuando existen especies cianicidas y una alta toxicidad (Juárez, 2016).

Actualmente la tiourea es otro agente lixiviante que se emplea para la recuperación de oro y plata, debido a que, en condiciones ácidas, logra disolver estos metales formando complejos catiónicos.

Entre sus principales ventajas podemos mencionar las siguientes: una alta tasa de recuperación (arriba del 95%), eficaz al momento de tratar minerales con los cuales el cianuro tiene bajos rendimientos, la reacción es rápida (aproximadamente de 8 horas), menos tóxico comparado con el cianuro y, además, es posible recircular y regenerar la solución lixiviante, ya que los otros metales, productos de reacciones secundarias no la contaminan (Juárez, 2016).

En la reacción (3) se representa el proceso de lixiviación con tiourea para la extracción de plata, la cual se lleva a cabo en un medio ácido con la ayuda de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno.

$$Ag_2S + H_2O_2 + 6(CS(NH_2))_2 + 2H^+ \rightarrow 2Ag(CS(NH_2)_2)_3^+ + 2H_2O + S^0 \quad (3)$$

Cuando se habla de este tipo de lixiviaciones, es importante mencionar que existen ciertas consideraciones a tomar en cuenta: un aumento de temperatura durante este proceso implicaría un mayor consumo de tiourea, por lo cual es importante controlar esta variable; a valores de pH por debajo de 1 y por encima de 4 la tiourea sufre una descomposición irreversible; la velocidad de reacción de oro y plata con respecto a la concentración de tiourea es de primer orden; la concentración de tiourea y la cantidad de metal extraído guardan una relación directa entre sí (Juárez, 2016).

De igual manera, otro sistema lixiviante que se postula como candidato para la recuperación de metales como el oro y la plata, en minerales que presentan fases resistentes al cianuro, es el formado por soluciones con tiosulfato.

En 1981, Tozawa y Umetsu demostraron que es indispensable la presencia de iones Cu (II) como agente oxidante en un proceso de extracción de oro en el cual se emplea una solución de tiosulfato (Alonso,2007).

Flett y Wilson, en 1983, propusieron un mecanismo de reacción en el cual se remarca la importancia de la presencia o ausencia del aire para la formación del ion Cu (II) o Cu (I). En las reacciones (4) y (5) se pueden observar las ecuaciones propuestas por Flett (Alonso,2007).

$$2Cu(NH_3)_4^{2+} + 8S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2Cu(S_2O_3)_3^{5-} + 8NH_3 + S_4O_6^{2-} \quad (4)$$

$$Ag_2S_{(s)} + 2Cu(S_2O_3)_3^{5-} \leftrightarrow 2Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Cu_2S + 2S_2O_3^{2-} \quad (5)$$

Metodología

Condiciones Iniciales

Previo a la experimentación se definieron los parámetros que se muestran a continuación:

(1) El volumen de la mezcla. 500 mL para barra magnética y 920 mL para impulsores.

(2) El pH de la solución. De 10.8 para la solución de cianuro, de 10.0 a 10.3 para la solución de tiosulfato y de 2 para la solución de tiourea.

(3) Potencia de agitación de 25 W para los impulsores.

(4) Temperatura ambiente.

(5) Presión atmosférica.

(6) Porcentaje de sólidos del 20%.

(7) Duración del proceso de lixiviación entre 4 y 6 horas.

La combinación de estas variables y los tipos de agitación generó una matriz inicial de 12 experimentos (Figura 1). Posteriormente, los resultados obtenidos dieron pauta a una nueva serie de experimentos con la finalidad de ahondar un poco más respecto al efecto que tiene el corte promovido por los impulsores PPV y NR sobre el mineral estudiado.

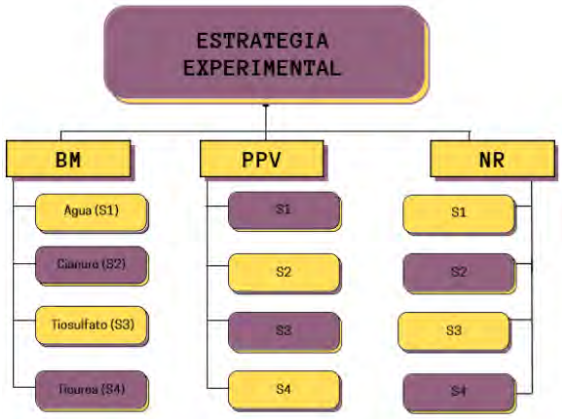


Figura 1. Esquema de estrategia experimental.

Mineral

El concentrado mineral que se utilizó para realizar las lixiviaciones es el denominando Fresnillo-Zn, el cual presenta fases refractarias al cianuro y cuyo contenido de metales de interés se puede observar en la tabla 1. El concentrado fue tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 75 y 150 μm; el proceso de tamizado se realizó en seco utilizando la fracción de -100 +200 mallas.

Tabla 1. Composición del mineral Fresnillo-Zn.

Metal	Kg/ton $_{min}$
Ag	10.486
Cu	11.719
Pb	105.5
Zn	95.3125
Fe	70.093
Otros	706.8895

Lixiviaciones

Previo a realizar cada una de las lixiviaciones correspondientes, se preparó una solución fresca de acuerdo con el sistema lixiviante a estudiar, utilizando reactivos de grado analítico y agua desionizada (18 $M\Omega \cdot cm^{-1}$). Las concentraciones de los reactivos para la preparación de cada sistema lixiviante se muestra a continuación:

(1) Cianuro: [NaCN] 0.05 M.

(2) Tiosulfato: [$Na_2S_2O_3$]0.2 M, [$CuSO_45H_2O$] 0.05 M.

(3) [$C_{10}H_{16}N_2O_8$] 0.025 M y [NH_4OH] para ajustar el pH.

(4) Tiourea: [CH_4N_2S] 0.4M, [H_2O_2] 0.1M y [H_2SO_4] 0.25M.

El proceso de la lixiviación se llevó a cabo en dos etapas, la primera correspondiente a las lixiviaciones con una barra de agitación magnética (BM) y la segunda en donde la agitación está dada por los dos tipos diferentes de impulsores: PPV y NR.

Análisis

El análisis de las muestras fue realizado con base en la cuantificación de los iones metálicos contenidos en solución, como Fe, Ni, Cu, Pb y Ag, mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica en un equipo SpectrAA 220FS; el análisis morfológico del mineral remanente mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía de barrido electrónico (SEM) en un equipo SUPRA 55VP.

Resultados y discusión

Análisis de las muestras por EAA

A continuación, se muestra el cambio de concentración de plata en función del tiempo para las lixiviaciones realizadas en los tres sistemas químicos analizados bajo agitación magnética y con los impulsores PPV y el NR.

Agitación con barra magnética (BM)

Durante la agitación con barra magnética, el sólido sólo se mantiene en suspensión sin que se presenten esfuerzos cortantes importantes, por lo que en la Figura 1 se puede apreciar prácticamente el ataque químico de cada sistema sin que la hidrodinámica juegue un papel relevante, es decir, las gráficas mostradas en la figura 2 se pueden considerar como una línea base.

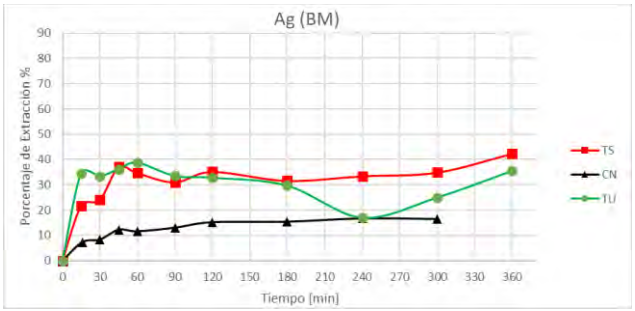


Figura 2. Representación de los porcentajes de extracción obtenidos al agitar con BM para los sistemas químicos:**Ts,** tiosulfato. **CN,** cianuro. **Tu,**tiourea.

Es evidente que el cianuro resulta poco eficiente en la lixiviación de plata a partir del mineral utilizado, lográndose sólo un 15% de extracción. Por otro lado, tiosulfato y tiourea muestran un comportamiento similar entre sí, al menos durante las primeras tres horas de procesamiento, logrando una extracción superior al 35% en ambos casos. Después de tres horas de lixiviación, en el sistema con tiourea se observa un descenso en la concentración de plata, posiblemente debido a un efecto conocido como "preg-robbing", en el que parte de los iones ya disueltos, de alguna forma se reincorporan al sólido, aunque este mecanismo aun es desconocido.

Agitación con el impulsor PPV

Al usar el impulsor de paletas planas verticales (ver figura 3), no se observan cambios apreciables en el perfil de concentraciones de plata para el sistema de cianuro con respecto a lo observado cuando se agitó con barra magnética, manteniéndose por debajo del 15% de extracción. No obstante, en el caso de tiourea y tiosulfato, el porcentaje de extracción es menor (respecto a lo observado en las gráficas de la figura 2), estabilizándose en valores de 20 y 30% para tiourea y tiosulfato respectivamente. Es probable que la incorporación de aire debido a la hidrodinámica inducida por el PPV resulte en un aumento del potencial redox de la solución, favoreciendo la oxidación de la tiourea y tiosulfato, debido a que son más sensibles a este parámetro que el cianuro.

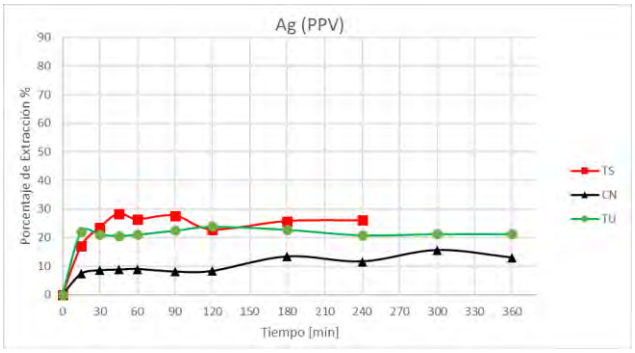


Figura 3. Representación de los porcentajes de extracción obtenidos al agitar con el impulsor PPV, para los sistemas químicos: **Ts**, tiosulfato. **CN**, cianuro. **Tu,** tiourea.

En este punto es importante mencionar que el impulsor PPV mayoritariamente favorece el bombeo, por lo que la incorporación de aire de la atmósfera puede ser considerable. Por otro lado, el impulsor Norstone, proporciona en mayor medida esfuerzos de corte en la vecindad de sus superficies, y aunque en menor medida que el PPV también induce la incorporación de aire.

Agitación con el impulsor Norstone (NR)

En la figura 4 se muestran los cambios de concentración cuando se empleó el impulsor Norstone en cada sistema químico. En el caso de la lixiviación con cianuro, se alcanza un máximo de aproximadamente 22% de extracción en 90 minutos, para después descender y estabilizarse en 15%, mismo valor que el logrado con barra magnética y PPV.

Es probable que el sólido contenga material apto para la adsorción del complejo Ag-CN y que, si bien durante algún tiempo se tienen concentraciones relativamente altas de este complejo en solución, el equilibrio obliga a que esta especie abandone la solución.

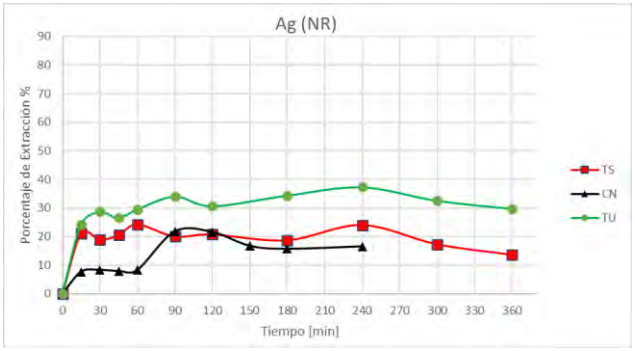


Figura 4. Representación de los porcentajes de extracción obtenidos al agitar con el impulsor NR, para los sistemas químicos: **Ts**, tiosulfato. **CN**, cianuro. **Tu,** tiourea.

En el caso del sistema basado en tiosulfato, la agitación con el impulsor Norstone es la que permite la menor extracción de plata, manteniéndose siempre por debajo del 25% con fluctuaciones constantes, para alcanzar después de 6 horas de lixiviación un 13.5%, valor similar a lo observado en cianuro. Este fenómeno no es observable en la misma magnitud en el caso de la tiourea, sistema en el que se logra una extracción de plata de entre 30 y 35%.

La baja inclusión de aire de la atmósfera que se logra por el uso del impulsor Norstone, aunado a la gran diferencia entre los comportamientos de las curvas de concentración en los sistemas de tiourea y tiosulfato, y a la similitud de la curva de éste último con la correspondiente al sistema de cianuro, sugieren la posibilidad de que el corte inducido por el impulsor Norstone pude favorecer la liberación de sitios ácidos en la superficie del sólido, fenómeno que permitiría la adsorción de complejos aniónicos (como $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y $Ag(CN)_2^-$) pero limitaría la de los catiónicos (como $Ag(TU)^+$), favoreciendo la estabilidad de plata soluble en la solución de tiourea.

Con la intención de mantener el efecto físico que cada impulsor pueda tener sobre las partículas sólidas, y al mismo tiempo evitar que la hidrodinámica inducida por cada agitador modifique el potencial redox del sistema debido a la incorporación de aire de la atmósfera, alterando así el equilibrio propio de cada agente lixiviante, se realizaron pretratamientos a una porción de sólido virgen en un volumen de agua igual al usado en las lixiviaciones (920 ml), empleando el impulsor PPV y el Norstone, manteniendo la relación sólido líquido en 20%. Después de mantener la mezcla agua/mineral agitada durante 2 horas, se separó el líquido del sólido y después de secar este último, se pesó la cantidad necesaria para realizar una lixiviación con cada sistema químico estudiado en un vaso de precipitados agitando con barra magnética (BM).

Pretratamiento con PPV y agitación con BM

En la figura 5 se muestra el cambio de concentración de plata después de que el sólido mineral se agitó en agua con el impulsor PPV, y posteriormente se lixivió en cada sistema químico manteniendo agitación constante con una barra magnética. Debe resaltarse que los sistemas de tiosulfato y cianuro presentan un comportamiento similar a lo observado en la figura 1, en la que el mineral virgen se lixivió en un vaso agitado con barra magnética sin pretratamiento alguno.

Por otro lado, en la lixiviación hecha con tiourea la extracción de plata alcanza valores cercanos al 45% desde los primeros 15 minutos, valor 50% mayor a lo observado en la figura 1; sin embargo, después de 30 minutos, la concentración de plata disminuye, presentando variaciones alrededor del 30% de extracción.

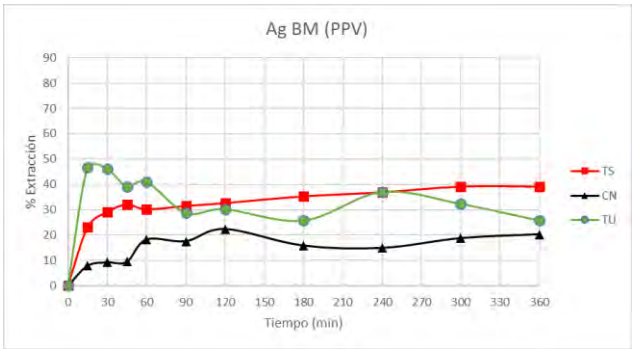


Figura 5. Representación de los porcentajes de extracción obtenidos con el mineral pretratado con PPV y lixiviado agitando con BM para los sistemas químicos: Ts, tiosulfato. CN, ciaunuro. Tu, tiourea.

El pretratamiento aplicado aparentemente afecta de manera positiva únicamente la lixiviación con tiourea, en tanto que las realizadas con cianuro y tiosulfato no experimentan cambios apreciables. Es posible que el pretratamiento con el PPV haya liberado físicamente, probablemente por cizallamiento, ciertas zonas de las partículas sólidas susceptibles al sistema ácido de tiourea, pero resistentes a los medios alcalinos en los que se encuentran cianuro y tiosulfato.

Pretratamiento con NR y agitación con BM

Al igual, el pretratamiento con PPV, el uso del impulsor Norstone previo a la lixiviación con cianuro y tiosulfato, aparentemente no provocaron cambios suficientes como para alterar la recuperación obtenida al lixiviar el mineral virgen de forma directa en un vaso agitado con barra magnética, toda vez que las extracciones alcanzadas estuvieron alrededor de 30 y 20% con tiosulfato y cianuro respectivamente (ver figura 6).

Sin embargo, la cantidad de plata extraída mediante la lixiviación con tiourea se encuentra en valores estables de 50% durante los primeros 60 minutos de prueba, para después alcanzar un máximo de casi 85% en 90 minutos, observándose un descenso pronunciado después de este tiempo.

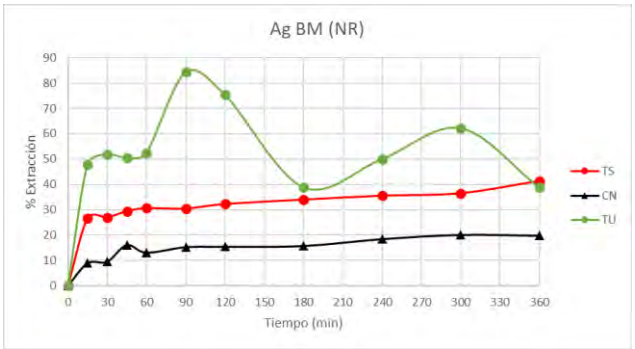


Figura 6. Representación de los porcentajes de extracción obtenidos con el mineral pretratado con NR y lixiviado agitando con BM para los sistemas químicos: **Ts**, tiosulfato. **CN**, ciaunuro. **Tu**, tiourea.

indica que si bien el pretratamiento aplicado al mineral usando el impulsor Norstone, modifica la naturaleza del sólido, esto sólo es útil en la estabilización de los complejos $Ag(Tu)^{+}$.

En la tabla 2, se muestra una comparación entre los sistemas químicos utilizados en función del pH de trabajo y del tipo de complejo que se forma. Debe notarse que, en el sistema de tiourea, además de que el pH es ácido, el complejo formado es catiónico, lo que sugiere que alguna de estas características o ambas en combinación son responsables de que en este sistema se pueda logar extraer hasta el 85% de plata presente. La readsorción posiblemente esté relacionada con una deficiencia del poder oxidante de la solución de tiourea debido a que el agente empleado para fijar el potencial redox es peróxido de hidrógeno y durante las pruebas no se controló la exposición a la luz de ninguno de los sistemas.

Tabla 2. Comparación de algunas características de los sistemas lixiviantes analizados.

Sistema	pH	Complejo predominante	Polaridad del complejo
Tiourea	2.0	$Ag(Tu_2)^{+}$	Catiónico
Tiosulfato	10.0	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	Aniónico
Cianuro	10.5	$Ag(CN)_2^{-}$	Aniónico

Los resultados mostrados en el presente proyecto permiten asegurar que el pretratamiento con el impulsor Norstone es útil cuando la lixiviación posterior se realiza con tiourea, aumentando casi en un 300% con respecto a lo obtenido al lixiviar directamente el mineral fresco. No obstante, no es posible asegurar el origen de este comportamiento, por lo que es indispensable continuar con la investigación en trabajos futuros.

Caracterización de las Muestras por SEM

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las muestras sólidas sin tratamiento y tratadas. Para este trabajo se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, SUPRA 55VP, de la marca Zeiss, acoplado a un detector de energía dispersa.

Como se discutió en la sección anterior, se realizó un pretratamiento sólo con agua, pero agitando con el impulsor tipo Norstone; posterior a esto, los sólidos fueron tratados con tiourea y agitados con barra magnética nuevamente, disgregando las partículas de forma tal que, al realizar el ataque químico, se obtuvieron mejores porcentajes de extracción. Estas dos muestras fueron observadas en el microscopio con el fin de ver la morfología que presentaban ambas y cuantificar los elementos presentes. La figura 7, muestra la morfología del concentrado después del pretratamiento realizado, el cual permite observar agregados de tamaños similares, y homogéneos. También se observó que el análisis químico semicuantitativo, confirma los elementos que se tienen en la muestra formando diferentes compuestos de óxidos y sulfuros, con un % en peso de plata de 1.35.

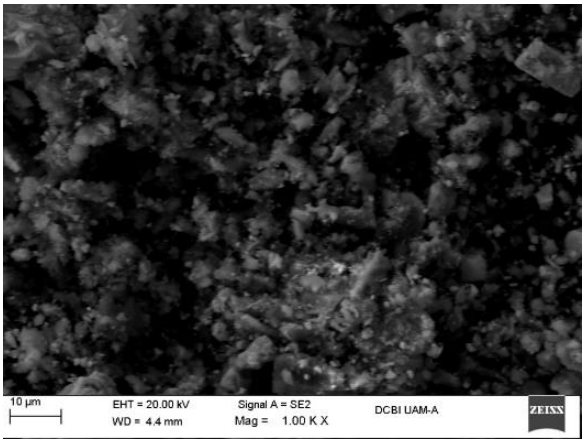


Figura 7. Morfología de la muestra pretratada con agua y agitada con impulsor Norstone.

La figura 8, es una micrografía del concentrado después de haberlo pretratado en agua plicando agitación con NR y posteriormente lixiviado con tiourea mediante agitación con barra magnética. Se nota una disgregación de las partículas y tamaños ligeramente menores a aquélla mostrada en la Figura 7. Se observa una distribución de tamaños de partículas heterogénea y grumosa; partículas más brillantes que opacas que puede ser asociado a la formación de óxidos que se ven afectados por el voltaje impuesto y debido a su baja conductividad son cargados. El espectro obtenido para este sólido (datos no mostrados), indica plata cuantificada que el porcentaje de plata es de 0.79%.

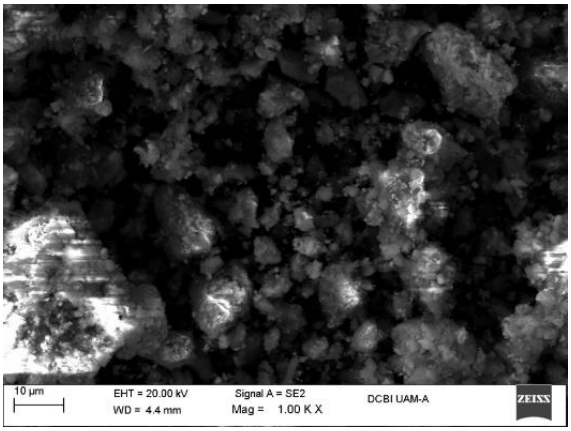


Figura 8. Morfología de la muestra con tiourea pretratada con agua y agitada con barra magnética.

Conclusiones

Derivado de los resultados y la discusión de estos, en el presente trabajo se llegaron a las siguientes conclusiones:

La recuperación de plata se ve favorecida en la mayoría de los casos cuando la agitación es proporcionada por el impulsor tipo Norstone en comparación con otros agitadores, e incluso aún más cuando se aplicó un tratamiento previo del mineral con el mismo tipo de agitación.

La morfología observada para la muestra virgen y las lixiviadas con los 3 sistemas agitados con barra magnética es muy similar en todos los casos, en donde se ven partículas de diferentes tamaños y brillo; en comparación con la morfología observada al pretratar el mineral con impulsor Norstone, en donde se nota que las partículas se han disgregado y homogeneizado en la ausencia de ataque químico, es decir, solo por el efecto del corte del impulsor, conduciendo así a mejores porcentajes de extracción.

Al determinar la tasa de recuperación para cada uno de los sistemas químicos (cianuro, tiourea y tiosulfato) al concentrado mineral en un tanque agitado con barra magnética, impulsor PPV e impulsor Norstone, se observó que el corte provocado por el impulsor Norstone, probablemente favorece la liberación de sitios ácidos en la superficie del sólido, ayudando a la adsorción de complejos aniónicos como lo son $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y $Ag(CN)_2^-$, pero éstos también limitan la adsorción de los catiónicos como $Ag(Tu_2)^+$, dicha limitación puede ayudar a favorecer la estabilidad de la plata en solución.

Cabe destacar que la solución de tiourea se lleva a cabo en un medio ácido, pero también se observa la formación de un complejo catiónico, siendo posiblemente alguna de estas dos las responsables de que dicho sistema alcance un porcentaje de extracción de casi 85%, en comparación con los de cianuro y tiosulfato que alcanzan entre 20 y 30% respectivamente.

De los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, es notorio que la extracción de plata con los sistemas lixiviantes propuestos de tiourea y tiosulfato se ve favorecida frente al sistema constituido por el cianuro, esto debido al carácter resistente del mineral Fresnillo-Zn cuando se busca extraer a la plata lixiviando con cianuro. Hablamos de porcentajes de extracción de plata no mayores al 20% para el cianuro, en comparación a porcentajes entre el 20 y 40% de extracción con tiosulfato e incluso hasta casi un 85% con tiourea.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Dr. Jorge Ramírez Muñoz por el apoyo y los consejos brindados durante la realización de este proyecto.

Al Sr. Heriberto Alonso por todo el apoyo brindado en el análisis de las muestras.

A la unidad Azcapotzalco de la UAM, al laboratorio de Análisis de Procesos por permitirnos trabajar en él, al personal encargado del análisis por DRX y del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la División de CBI por la ayuda brindada en el análisis de muestras. Gracias también a la unidad Iztapalapa por recibirnos siempre que lo requerimos.

Referencias

Alonso Gómez, A. R. (2007). Electroseparación selectiva de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=14026&docs=UAMI14026.pdf

Juárez Mata, R. (2016). Modelado de un reactor de lixiviación para el proceso de extracción de metales contenidos en minerales de baja ley [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco]. Repositorio Institucional. http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/6074.

Luna Sánchez, R. M. y Lapidus Lavine, G. T. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide. Hydrometallurgy, 56(2), 171-188. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00072-4.

Borurado y post-borurado sobre un acero AISI 12L14

Torres Hernández Yaret Gabriela, Morales Hernández Gerardo, Altamirano Torres Alejandro

Universidad Autonoma Metropolitana, Area de Ciencia de los Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

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

ORCID *: 0000-0001-9299-5778

Recibido:
29/mayo/2022

Aceptado:
27/agosto/2022

Palabras clave:
Monofasica,
borax,
morfologí a

Keywords:
Single-phase,
borax,
morphology

RESUMEN

En la presente investigación, se estudió la factibilidad de realizar el tratamiento termoquímico de borurado sobre un acero AISI 12L14 utilizando bórax como medio borurante. Los resultados obtenidos demuestran que el bórax aporta el boro necesario para la formación de una capa monofásica de boruro de hierro (Fe_2B) de morfología tipo E, a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento. Además de observar que el plomo no afecta el proceso de difusión de boro activo en la microestructura del acero. Esta capa borurada presenta las mejores características y propiedades en los tiempos de 4 y 6 horas a 900°C. Llegando a obtener durezas superiores a 1000 HV y con espesores de capa mayores a los 50 µm. Por lo que, en tiempos cortos y elevadas temperaturas, se obtienen las propiedades necesarias para utilizarse en la industria. Asimismo, al utilizar bórax, se minimizan los costos de producción por ser económico, comparándolo con los otros borurantes disponibles en el mercado.

ABSTRACT

In the present investigation, the feasibility of carrying out the boriding treatment on AISI 12L14 steel using borax as a boriding medium was studied. The results obtained show that borax provides the necessary boron for the formation of a single-phase layer of iron boride (Fe_2B) of type E morphology, at different times and temperatures of treatment. In addition to observing that lead does not affect the active boron diffusion process in the steel microstructure. This borided layer presents the best characteristics and properties at 4 and 6 hours at 900 °C. Getting to obtain hardnesses greater than 1000 HV and with layer thicknesses greater than 50 µm. Therefore, in short times and high temperatures, the necessary properties are obtained to be used in industry. Also, by using borax production costs because it is cheap, compared to borax available on the market.

Introducción

El acero AISI/SAE 12L14 es un acero libre maquinado que se utiliza en una infinidad de componentes que requieren un considerable mecanizado como, por ejemplo; bujes, coples, conectores, y tornillería. Este tipo de acero tiene adiciones considerables de azufre, fosforo y plomo que le otorgan la característica de formar virutas cortas impartiendo un mejor acabado superficial. La adición de plomo, prácticamente, no afecta las propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, límite de cedencia y ductilidad (IIRSACERO S. A. de C. V. 2020).

La microestructura que presenta el acero es una matriz ferrítica con la presencia de plomo en pequeñas islas, como se observa en la figura 1. La ferrita cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (BCC) y tiene propiedades magnéticas (Material properties. 2020). Debido a la presencia del plomo en esta forma es lo que le da la cualidad de formar virutas cortas al ser maquinado y no afectar considerablemente las propiedades mecánicas.

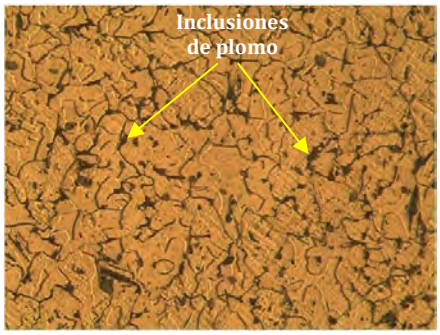


Figura 1. Microestructura característica de un acero AISI/SAE 12L14, con matriz ferrítica y presencia de inclusiones metálicas **(**Morales G. y Altamirano A, 2022**).**

Los tratamientos termoquímicos del acero consiguen aumentar la dureza superficial de los componentes dejando el núcleo más dúctil y tenaz, modificando las características y propiedades del material por medio del calentamiento y enfriamiento, pero cambiando también la composición química de la superficie del material (Vélez L. 2008).

Entre los objetivos más comunes de estos tratamientos están aumentar la dureza superficial de las piezas dejando el núcleo más blando y tenaz, disminuir el rozamiento aumentando el poder lubrificante, incrementar la resistencia al desgaste, aumentar la resistencia a la fatiga y/o la resistencia a la corrosión (Metal Cast, 2022).

Estos tratamientos termoquímicos se clasifican de acuerdo con el elemento principal que se introducirá a la superficie del material. Los elementos más comunes que se utilizan son el carbono, el nitrógeno, azufre y boro. Las propiedades obtenidas después de un tratamiento termoquímico dependerán de la naturaleza del material base, del elemento utilizado y el estado en el que se utilice (sólido, liquido o gas).

Específicamente, el tratamiento termoquímico de borurado, es un proceso fácil de realizar y que da muy buenos resultados, debido a que se obtienen capas de boruros de hierro con altas propiedades mecánicas, físicas y químicas como, por ejemplo; resistencia al desgaste, a la abrasión y a la fatiga de la superficie, retención de durezas a temperaturas elevadas, resistencia a la corrosión en medios ácidos (Frías. et al, 2017). Además de que el borurado presenta los valores más altos de dureza en comparación de otros tratamientos de endurecimiento superficial. El borurado puede ser aplicado a un rango amplio de aceros en los cuales están los aceros al carbono (1015, 1045), aceros grado herramienta (D2, H13), aceros inoxidables (302, 306), entro otros (Rodríguez G. 2010).

El tratamiento termoquímico de borurado es básicamente difusivo, lo que significa que genera una capa superficial delgada como se observa en la figura 2, que oscila de unas pocas a algunos cientos de micras de espesor donde la adición del boro produce boruros de hierro, ya sean del tipo FeB o Fe_2B, en el caso de que el metal base sea hierro, el cual tiene una elevada dureza que puede llegar a ser de entre los 1800 – 2000 HV.

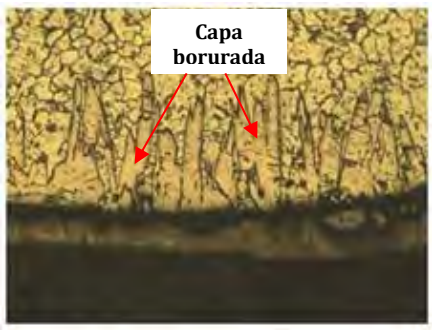


Figura 2. Capa de boruros formada sobre la superficie de un acero libre maquinado, atacada con Nital al 2% (Morales G. y Altamirano A, 2022).

El proceso de borurado implica el calentamiento de la pieza en contacto con un agente sólido, líquido o gaseoso, capaz de ceder boro a la pieza a una temperatura comprendida entre los 700 y 1000°C.

Durante la boruración, el boro se difunde dentro de la red del metal y forma compuestos, cuya propiedad más importante es su elevada dureza que depende del tipo de compuesto formado y de la naturaleza del material base (Vázquez y Damborenea, 2000).

En la presente investigación se estudió el efecto de aplicar el tratamiento termoquímico de borurado sobre un acero AISI/SAE 12L14, para conocer la influencia del espesor de capa en la energía absorbida y resistencia al impacto al modificar el tiempo de permanencia a la temperatura del proceso, y la influencia de la temperatura de post – borurado en las propiedades de la capa. Además de observar cómo actúa el bórax como medio borurante.

Metodología

El material utilizado en esta investigación corresponde a un acero libre maquinado AISI/SAE 12L14, cuya composición nominal se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición del acero AISI/SAE 12L14.

Acero	C máx.	Mn (%)	P (%)	S (%)	Pb (%)
12L14	0.15 %	0.85-1.15	0.04-0.09	0.25-0.35	0.15- 0.35

Corte de las muestras

Se cortaron siete probetas de acero en condición de recocido, AISI/SAE 12L14, de una barra de sección cuadrada de 12 mm X 12 mm, con una cortadora de disco vertical marca Metkon modelo Meta Cut M250. Cuatro de estas probetas con una longitud de 55 mm, a las cuales se les realizó un maquinado para generar una muesca de 2 mm de profundidad con un ángulo de 45 °, bajo la norma ASTM – E23, las cuales fueron utilizadas para la caracterización mecánica y tres probetas de 30 mm de longitud, utilizadas para la caracterización microestructural, como se observa en la figura 3.



Figura 3. Geometría y dimensiones de las probetas utilizadas en esta investigación.

Preparación de la mezcla borurante

En una balanza marca OHAUS modelo TJ26II, se procedió a pesar 800 g de Borax (Tetraborato de Sodio Decahidratado) y 200 g de SiC, el cual funciona como diluyente en el control del flujo de boro activo.

Posteriormente, se procedió a la mezcla de ambos componentes dando como resultado una mezcla homogénea, la cual fue utilizada como la mezcla de aporte de boro para el tratamiento termoquímico.

Tratamiento de borurado

Las probetas fueron sometidas a un proceso de limpieza superficial utilizando alcohol etílico (CH_3CH_2OH), en un baño ultrasónico por 15 minutos. Posteriormente, éstas se introdujeron en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 304, cubriéndolas con la mezcla borurante para posteriormente someterlas a una temperatura de 900°C x 4, 6 y 8 h, utilizando un horno marca Lindberg.

Transcurrido el tiempo de permanencia a la temperatura del proceso, se sacaron del horno para permitir un enfriamiento de las probetas hasta temperatura ambiente.

Tratamiento de post-borurado

Llevado a cabo el tratamiento de borurado bajo las condiciones antes mencionas, las probetas fueron sometidas a un segundo ciclo de tratamiento a una temperatura de 750°C x 5 minutos, con enfriamiento al aire, también denominado tratamiento de post-borurado.

Preparación metalográfica y caracterización microestructural

Las probetas boruradas fueron cortadas y sometidas a un proceso de montaje en caliente, en su sección transversal. Posteriormente se desbastaron, pulieron y atacaron químicamente utilizando el reactivo Nital al 2 % (2 mL de HNO_3 + 98 mL de CH_3CH_2OH).

Finalmente, se tomaron fotografías de la capa borurada de las muestras utilizando una cámara digital marca Motic conectada a un Microscopio Óptico Metalográfico modelo PMG3 marca Olympus.

Caracterización mecánica

Para la medición de los espesores de la capa borurada bajo las condiciones de tratamiento antes mencionados, se utilizó el software Image Pro Plus versión 4.5, realizando 10 mediciones por cada probeta y obteniendo el promedio, como se ejemplifica en la figura 4. Los ensayos de microdureza Vickers de la capa borurada se llevaron a cabo utilizando un durómetro Vickers modelo Micromet 2003, marca Buehler, aplicando una carga de 100 grf durante 10 segundos, obteniendo un perfil de durezas de la capa borurada.

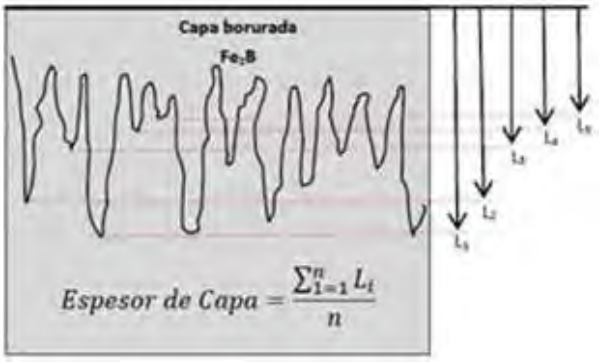


Figura 4. Diagrama del esquema de la medición del espesor de capa borurada.

Los ensayos de impacto se realizaron en una máquina de Impacto Charpy marca Time modelo JB – W300, con martillo de 300 J, utilizando probetas de sección cuadrada y con entalla en V y dimensiones de 55 mm x 12 mm x 12 mm.

Se realizó la medición del número de tamaño de grano por comparación, bajo la norma ASTM E 112,

Resultados y discusión

En la figura 5 se muestra la microestructura del acero AISI/SAE 12L14 sin tratamiento térmico (Testigo). Se observa una matriz ferrítica (zonas claras) con presencia de plomo sin disolver (zonas obscuras) debido a que el plomo no es soluble en el hierro, además presenta un número de tamaño de grano ASTM del 7. La dureza promedio obtenida fue de 232.5 HV.

Después de realizar todos los tratamientos termoquímicos de borurado, se aprecia un crecimiento de grano en el núcleo de las diferentes probetas, comparándolas con la probeta testigo (ver Figura 5).

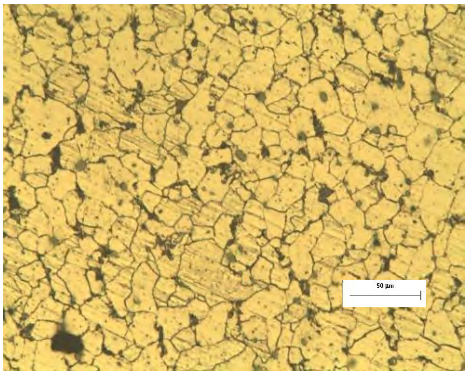


Figura 5. Microestructura del acero AISI/SAE 12L14. Se observa una matriz ferrítica con la presencia de inclusiones. Atacada con Nital al 2%.

La dureza del núcleo de las probetas desciende a 124.1, 123.4 y 121.4 HV, para los tiempos de 4, 6 y 8 hrs de tratamiento, respectivamente. Este decremento de la dureza en comparación con la dureza de la probeta testigo, se asocia a la disminución de los límites o fronteras de grano. Ya que al realizar la indentación sobre la superficie del material se produce una deformación plástica, lo que incrementa la densidad de dislocaciones. El movimiento de dichas dislocaciones se reduce cuando se encuentra con barreras (limites de grano) y aumenta cuando menor es el número de las barreras. Por lo que, al tener un grano más grueso disminuye la densidad de límites de grano y, por ende, la dureza del material. Esto se puede corroborar al hacer la comparación de los tamaños de grano de la microestructura de la probeta testigo (ver Figura 5), en comparación con la microestructura del acero sometida a borurado a 900°C x 8 horas, la cual se observa en la figura 6.

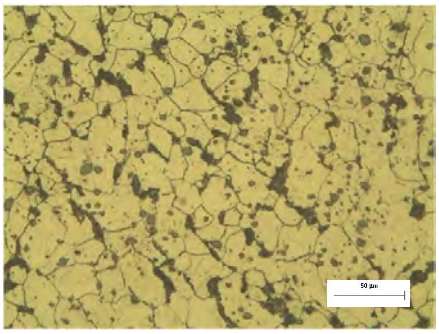
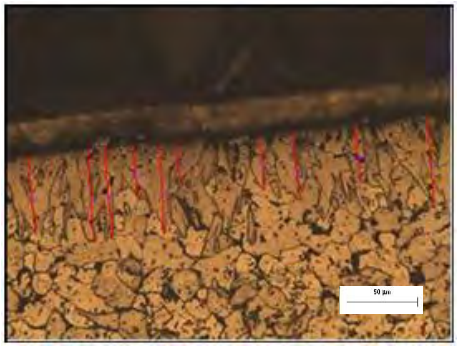


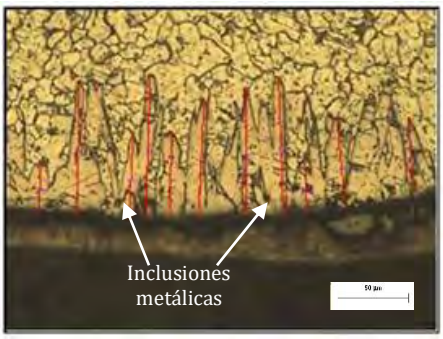
Figura 6. Microestructura del núcleo del acero AISI/SAE 12L14, borurada a 900 °C x 8 h, y post-borurado a 750 °C x 5 minutos. Atacada con nital al 2%. Número de tamaño de grano ASTM 6.

Aunque en ambas microestructuras siguen presentando una matriz de ferrita α, con una distribución uniforme de inclusiones, si hay una diferencia en el tamaño de grano.

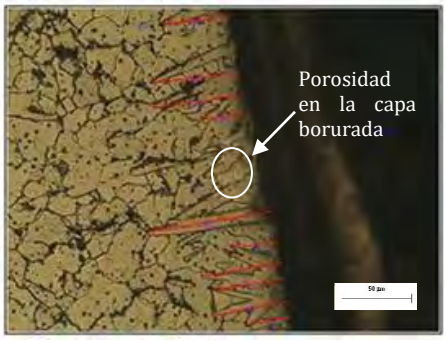
En la figura 7 incisos (a), (b) y (c), se observa que la capa tiene un crecimiento preferencial perpendicular a la superficie del substrato, generando una capa borurada del tipo E, descrita por (Kunst y Schaaber, 1967), al ser una monocapa con morfología aserrada y formada por boruros del tipo Fe_2B.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Micrografías obtenidas por Microscopía Óptica de la sección transversal de las probetas boruradas a: (a) 4 horas (b) 6 horas y (c) 8 horas, atacadas con Nital al 2 %, a 20 X.

Por otro lado, al incrementar el tiempo de permanencia a la temperatura del tratamiento hay un aumento del espesor de esta capa, de 49.63, 65.28 y 61.96 μ_c, para los tiempos de 4, 6 y 8 h, respectivamente. También se observa como la presencia de Pb (inclusiones) en el acero, no inhibe el crecimiento de capa si no que la difusión de boro sobre la superficie del substrato envuelve a dicho elemento. La temperatura de tratamiento de borurado de 900°C, provoca la presencia de porosidad en la capa, independientemente del tiempo de permanencia a esta temperatura, dicha porosidad disminuye las propiedades mecánicas de ésta. Diferentes investigaciones han mencionado que la formación de boruros de hierro puede llegar a generar cierto grado de porosidad, debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera durante el tratamiento de borurado, y esto concuerda ya que en la presente investigación se utilizó una atmósfera oxidante.

En la figura 8 se observa el comportamiento de las durezas de la capa de las probetas boruradas y boruradas + post-boruradas. Se muestra un incremento substancial en la dureza superficial del material, ya que como se mencionó anteriormente, al modificar la composición química de la superficie del substrato por la difusión del boro activo, se obtiene la formación de compuestos intermetálicos del tipo Fe_2B, los cuales presentan una alta dureza. Las durezas obtenidas fueron de 1161.4, 1246.5 y 1069 HV, para los tiempos de 4, 6 y 8 h, respectivamente. Por otro lado, se tiene que la diferencia entre los coeficientes de dilatación del acero y la capa borurada compuesta por Fe_2B son diferentes, esto ocasiona un incremento en los esfuerzos residuales durante el enfriamiento. Por tal motivo, las probetas boruradas fueron sometidas a un proceso de post – borurado, para disminuir estos esfuerzos. Lo cual se ve reflejado en un decaimiento de la dureza, como se observa en la figura 8.

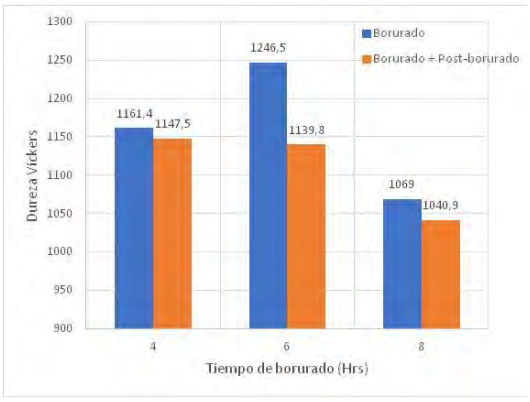


Figura 8. Durezas de la capa borurada con y sin tratamiento de post–borurado.

De los resultados obtenidos del ensayo de impacto, se observa que la presencia de una capa dura superficial hace que la energía necesaria para poder producir la fractura sea mayor. Esto queda demostrado con los valores obtenidos de energía absorbida de 218, 236 y 224 J, para los tiempos de 4, 6 y 8 h, respectivamente, en comparación con el valor obtenido de la probeta sin tratamiento de borurado que fue de 44 J.

Conclusiones

Es posible el borurado de un acero libre maquinado AISI 12L14 utilizando bórax como medio borurante. Logrando obtener durezas elevadas, de hasta 1200 HV, en la capa formada por boruros de hierro (Fe_2B) y un espesor de capa que varía dependiendo de los parámetros de tiempo y temperatura. Además, la capa tiene una morfología del tipo E, la cual es una de las requeridas en la industria por sus propiedades mecánicas, además de que es la que presenta una mejor adherencia sobre la superficie del material base debido al aserramiento de ésta.

Esto nos indica que el bórax puede ser utilizado para disminuir los costos de producción en este tipo de tratamiento termoquímico, otorgando buenos resultados al material base.

El tratamiento termoquímico de borurado logró aumentar la tenacidad (superior a los 200 J) y dureza en la superficie del material, con lo cual se mejora considerablemente su resistencia al desgaste.

Además, el acero AISI 12L14, al ser un acero de baja aleación (sin contenidos de cromo, molibdeno o algún otro elemento aleante y con bajo contenido de carbono y con adiciones de plomo y azufre) ayudó a la formación del boruro de hierro (Fe_2B) sobre la formación de otro tipo de compuestos.

Por último, el tratamiento térmico de post-borurado empleado no afecto la morfología de la capa ni características microestructurales del material base, ya que fue solo de 5 minutos, por lo que solo disminuyo los esfuerzos internos producidos durante la formación de la capa borurada como lo son esfuerzos de compresión.

Referencias

Frías F., Moreno J., Márquez A., Hernández M. A., Jiménez Adair. (2017). Caracterización de aleaciones no ferrosas para la industria automotriz, aeronáutica y metal – mecánica. Jóvenes en la ciencia. Revista de divulgación científica. Guanajuato, México.

IIRSACERO S. A. de C. V. (2020). Acero 12L14. https://iirsacero.com.mx/acero-12l14/

Material properties (2020). ¿Qué es la ferrita? Definición. Consultado el 15 de junio de 2020 de, https://material-properties.org/es/que-es-la-ferrita-definicion/

Metal Cast (2022). Tratamientos termo-químicos. https://metalcast.com.mx/2020/08/19/tratamientos-termoquimicos/#:~:text=Los%20tratamientos%20termoqu%C3%ADmicos%20son%20tratamientos,qu%C3%ADmicos%20hasta%20una%20profundidad%20determinada

Morales Hernández G. y Altamirano Torres A. (2022). Endurecimiento superficial de un acero AISI 12L14, utilizando borax como medio borurante. Tesis Licenciatura, UAM – Azcapotzalco.

Rodríguez G. (2010). Estudio del comportamiento bajo condiciones de fatiga en un acero AISI 1045 endurecido superficialmente por difusión de boro. Tesis IPN. México.

Vázquez, A. Damborenea, J. (2000). Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. RAYCAR, S. A. Impresores. Madrid. España.

Vélez, L. (2008). Materiales industriales, teoría y aplicaciones. ITM Instituto Tecnológico Metropolitano. Medellín, Colombia.

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Evaluación mecánica de un material compuesto de resina epóxica y partículas de una aleación de Aluminio 2024

Torres Hernández Yaret Gabriela[1], Sánchez Alonso Ximena, Altamirano Torres Alejandro

Universidad Autonoma Metropolitana, Area de Ciencia de los Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: yagheto@gmail.com ORCID *: 0000-0001-9299-5778

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Material compuesto,
resina,
aleacion de aluminio 2024

Keywords:
Composite material,
resin,
aluminum alloy 2024

RESUMEN

La existencia de los materiales compuestos, brinda un abanico de posibilidades en cuanto a propiedades específicas e innovadoras. En esta investigacion se fabrico un material compuesto de matriz polimerica, reforzada con partí culas de aleacion de aluminio 2024 con un tamano entre 1 y 10 µm, por la tecnica de vaciado y moldeo. El material fabricado fue sometido a distintos tiempos de curado (1, 3 y 5 h) y se evaluaron propiedades mecanicas como dureza, resistencia al impacto y a la flexion en tres puntos. Se encontro que la dureza se logra mejorar en un 17.5%, con respecto a la resina pura a una temperatura de curado de 150°C por 3 horas. En el ensayo de impacto, debido al alto porcentaje de partí culas metalicas los materiales compuestos se comportan mejor a alta temperatura (150°C), que a baja temperatura (-1°C), donde exhiben un comportamiento fragil. La falta de homogeneidad en el tamano de partí cula, y la proporcion de estas en la matriz, fue un factor determinante en la adherencia entre partí culas y matriz, afectando la resistencia a la flexion, y las propiedades mecanicas en general.

ABSTRACT

The existence of composite materials offers a range of possibilities in terms of specific and innovative properties. In this research, a polymer matrix composite material was manufactured, reinforced with 2024 aluminum alloy particles with a size between 1 and 10 µm, by the casting and molding technique. The manufactured material was subjected to different curing times (1, 3 and 5 h) and mechanical properties such as hardness, impact resistance and flexion were evaluated at three points. It was found that the hardness can be improved by 17.5%, with respect to the pure resin at a curing temperature of 150°C for 3 hours. In the impact test, due to the high percentage of metallic particles, composite materials behave better at high temperatures (150°C), than at low temperatures (-1°C), where they exhibit brittle behavior. The lack of homogeneity in the particle size, and the proportion of these in the matrix, was a determining factor in the adhesion between particles and matrix, affecting the flexural resistance, and the mechanical properties in general.

Introducción

Un material compuesto es un sistema o combinación de materiales constituido a partir de una unión (no química, insolubles entre sí) de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades y características específicas, distintas a las de sus componentes.

En un material compuesto se pueden identificar dos fases: una continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, denominada refuerzo. Las propiedades del nuevo material dependen, entonces, del tipo de interfase y de las características de los componentes.

Tipos de materiales compuestos

De acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado, se pueden clasificar en: reforzados con fibras continuas, reforzados con fibras discontinuas y reforzados con partículas. En el presente estudio, la matriz es una Resina Epoxi o poliepóxido, un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las resinas epoxi más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-a. Entre sus propiedades destacan: buen aislante eléctrico, buena resistencia mecánica, resistentes a la humedad, la corrosión y el ataque químico, además de sus excelentes propiedades adhesivas (Lee y Nevill, 1967; Pascault et al., 2002).

El refuerzo son partículas de una aleación aluminio 2024, esta aleación pertenece al grupo de los "Duraluminios". Se trata de aleaciones de elevada resistencia mecánica (comparable a la de los aceros al carbono) y que es obtenida por un tratamiento térmico que incluye solución, temple y endurecimiento por precipitación. La principal aplicación de esta aleación está en la industria aeronáutica y militar, es empleada en barras para la fabricación de manufactura de rines para camiones, estructuras de aviones, instrumentos científicos, equipo para uso ortopédico y veterinario, tornillos, pernos y remaches (ASM Handbook, 1991). Su composición química se presenta en la tabla 1, así como algunas de sus propiedades físicas y mecánicas en la tabla 2.

Tabla 1. Composición química de la aleación 2024.

%	Si	Mn	Fe	Cu	Mg	Cr	Zn	Ti
Al 2024	0.5	0.3-0.9	0.5	3.8-4.9	1.2-1.8	0.1	0.25	0.15

Tabla 2. Algunas propiedades físicas y mecánicas de la aleación 2024.

Propiedades	Módulo de Young [MPa]	Dureza [HB]	Conduct. térmica w/m °C	Conduct. eléctrica % IACS
Sin Tratamiento	73,000	55	120	30
Tratamiento T3	269-276	120		

Investigaciones previas han trabajado con diferentes tipos de refuerzo las resinas epóxicas tal es el caso de partículas de carburo de silicio (SiC) en porcentajes de 6 y 12% con diferentes tamaños de partícula (10 µm y nanométrico), se analizó la influencia de un tratamiento de post-curado a 80 y 100 °C, así como la dureza y resistencia a la flexión (Abejonar et al., 2009).

Algunos de los hallazgos más importantes revelan que al adicionar partículas micrométricas a la resina disminuye la densidad del material e incrementa la dureza, la resistencia a flexión no mejora debido a que las partículas actúan como generadoras de grietas.

En el caso de partículas nanométricas en general todas las propiedades mecánicas disminuyeron excepto la deformación para el caso de 12 % de partículas, debido a que el tipo de partícula dificulta el crecimiento de las cadenas en la resina, aumentando la plasticidad.

Otro estudio presenta, el efecto del proceso de curado de una resina termofija sobre la variación de las propiedades mecánicas de un material compuesto (Ríos et al., 2012), en donde se destaca el hecho de que un proceso de curado a temperatura ambiente, tendrá un menor grado de entrecruzamiento del polímero y por tanto propiedades mecánicas inferiores comparado con un proceso de curado a mayor temperatura.

La presente investigación, aborda la fabricación de un material compuesto de resina epóxica reforzada con partículas de la aleación 2024, con un tamaño de partícula entre 1 y 10µm, con el fin de evaluar su influencia en las propiedades mecánicas con respecto a la resina epóxica pura, así como el efecto de diferentes tiempos de curado a una temperatura de 150 °C.

Metodología

Preparación del material compuesto

Se empleó un recipiente que contenía la resina epóxica (MPT-XV, EpolyGlas) a 40 °C y con ayuda de un agitador mecánico se estuvo mezclando, a continuación, se agregó 50% en peso de la aleación de aluminio en polvo la cual presenta un tamaño de partícula entre 1 y 10 µm y se agitó la mezcla nuevamente, hasta que fuese homogénea.

Fabricación de probetas

Una vez vaciados los materiales compuestos en moldes de caucho, con las dimensiones de acuerdo a las Normas ASTM de materiales poliméricos, para los diferentes ensayos mecánicos. Se monitoreó el tiempo de secado completo de las muestras y a continuación fueron sometidas a diferentes tiempos de curado a una temperatura de 150 °C por diferentes tiempos (1, 3 y 5 h) para observar el efecto de este en las propiedades resultantes de las muestras.



Figura 1. (a) Resina epóxica empleada y (b) Moldes de caucho.

Microestructura

Los materiales compuestos de resina epóxica + aluminio (2024), a diferentes aumentos fueron observados en un microscopio electrónico de barrido XL30 ESEM Phillips, operado a 26 kV perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo, Área de Microscopia Electrónica de Barrido.

Propiedades Mecánicas

Dureza

Para la muestra Testigo (sólo resina) fue empleado un durómetro Vickers, con una carga de 50 grs, debido a que presentó menor dureza. Para los distintos materiales compuestos se utilizó un durómetro Instron (Wilson Rockwell, series 2000) con una precarga de 3 kg y carga de 15 kg.

Impacto (ASTM D-256)

Se realizó en un péndulo de Impacto Charpy se utilizaron probetas con muesca en forma de "v", con las dimensiones siguientes: 10.6 mm espesor x 73 mm longitud x 10.03 ancho x 2.1 mm profundidad de la muesca, Las probetas se ensayaron a diferentes temperaturas, las cuales son; -1 °C, 150 °C, y temperatura ambiente, para obtener el comportamiento (Resistencia al impacto y energía absorbida) que sufren las probetas cuando son sometidas a estas condiciones.

Resistencia a la flexión en tres puntos (ASTM D-638)

Para el ensayo de flexión se utilizó una máquina de ensayos Universales marca United, utilizando una velocidad de deformación de 0.05 plg/min, se ensayaron 5 probetas.

Resultados y discusión

En las micrografías se observa una dispersión homogénea de las partículas de aluminio en la matriz polimérica (resina). El tamaño de las partículas del metal es variable en un intervalo entre 1 y 10 µm. Se observa la presencia de algunos poros presentes en el material (señalados en círculos), estos defectos pueden actúar como puntos iniciadores de grietas lo cual puede provocar la falla del material (Abejonar et al., 2009). Así mismo, en algunos casos la unión entre las partículas de aluminio y la resina no es muy buena, por lo que en algunas zonas se alcanza a observar una interfase vacía entre ambos materiales.

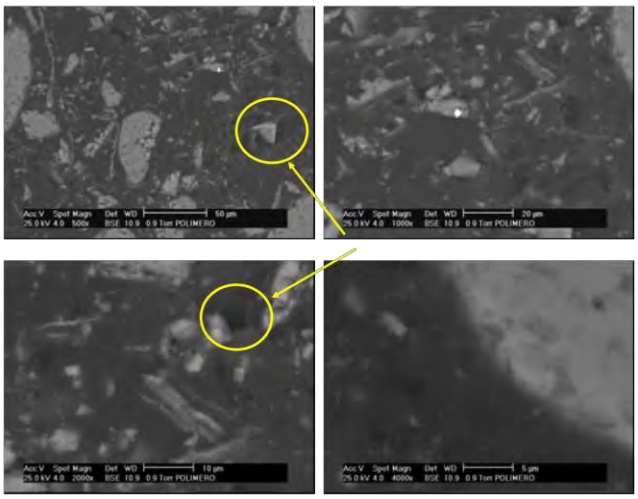


Figura 2. Microestructura del material compuesto resina epóxica + aleación de aluminio 2024, observadas en un microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos.

Los resultados de dureza superficial muestran que las probetas reforzadas con partículas de aluminio, son las que presentan un mayor valor de dureza. Situación que resulta lógica en el sentido de que el metal aluminio es bastante más duro que un material polimérico como la resina aquí empleada.

Por otro lado, también se observa que los mayores valores de dureza son los obtenidos por aquellas muestras que fueron curadas durante 3 h. Las muestras curadas durante 1 h son las menos duras y las curadas a 5 h presentan valores de dureza intermedios. Se puede concluir entonces que 1 h de curado no es suficiente para que las muestras desarrollen todas sus propiedades, mientras que 5 h ya es un exceso y el material se comienza a degradar más que a mejorar sus propiedades.

Cabe hacer la observación que la dureza en la muestra testigo (sin curar) no se pudo evaluar en la misma escala, esto ocurrió por el bajo valor de dureza de esta muestra (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados de dureza superficial.

Muestra	Dureza [HR 15N]
Testigo (resina)	14.83
R1	10.20
R3	14.10
R5	10.16
Testigo (R+ Al)	7.83
R1+Al	8.53
R3+Al	16.47
R5+Al	10.66

Para el ensayo de impacto, las muestras evaluadas a -1 °C, mostraron que el material con mayor resistencia es la que está constituida por pura resina y que fue curada durante 5h, con un valor de 60.81 J/m. Este comportamiento, se adjudica al hecho de que los metales a bajas temperaturas presentan un comportamiento frágil y se fracturan fácilmente, casi sin ninguna deformación.

En el caso del ensayo a temperatura ambiente (~28 °C), la muestra que mejor resistencia al impacto presentó fue nuevamente la constituida solo por resina y curada a 5 h (30.24 J/m). Sin embargo, aquí la diferencia entre la resistencia absorbida por las muestras sin aluminio y con aluminio es más parecida.

Por último, las muestras evaluadas a 150 °C presentan un comportamiento muy diferente, ya que la muestra que mejor resistencia presentó fue la que contenía aluminio y se curó durante 3 horas.

Estos resultados indican el efecto negativo que tiene la temperatura sobre las propiedades de la resina pura.

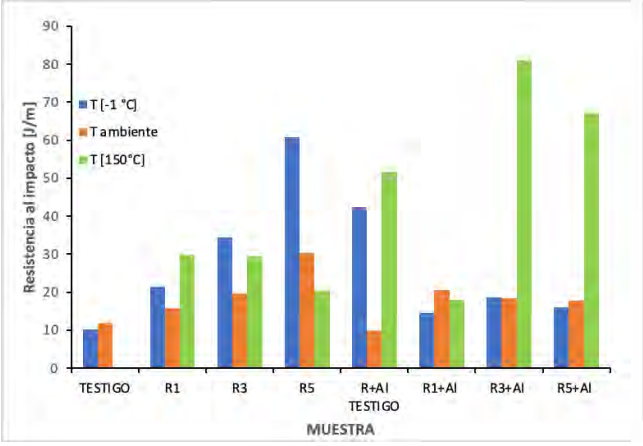


Figura 3. Resistencia al impacto presentada por las diferentes muestras de resina y materiales compuestos, a diferentes temperaturas.

Para el ensayo de flexión en tres puntos se tomaron 5 probetas (a un mismo tiempo de curado) y se reporta un valor promedio de resistencia a la flexión, así como del Módulo de Young de las mismas.

En los resultados de resistencia a la flexión, se tiene que la muestra de resina con un tiempo de curado de 3 horas tuvo una mayor resistencia a la flexión con 0.806 MPa, valores inferiores presentados por los materiales compuestos, indican que las partículas de aluminio no se comportan como un refuerzo, esto debido a la presencia de poros y una débil adherencia entre las fases como se discutió en párrafos anteriores, y es por ello que presentan propiedades mecánicas inferiores a las de la resina pura.

Este comportamiento concuerda con los resultados presentados por otros autores (Espín et al., 2018; Abejonar et al., 2009).

Un dato que vale la pena resaltar es que nuevamente las muestras que presentan los valores mayores de resistencia a la flexión son las muestras curadas a 150°C durante 3h. Por lo que este es el tiempo óptimo de curado de los materiales de estudio, estos resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resistencia a la flexion y Modulo de Young.

Muestra	Resistencia a la Flexion [MPa]	Módulo de Young [MPa]
Testigo	0.065	0.008
R1	0.369	0.089
R3	0.806	0.059
R5	0.518	0.049
R+Al Testigo	0.227	0.089
R1+Al	0.215	0.081
R3+Al	0.612	0.129
R5+Al	0.329	0.096

Conclusiones

A traves de la metodología propuesta se fabricó exitosamente un material compuesto hecho a base de una resina epoxica reforzada con partículas de aluminio del tipo 2024.

La temperatura de curado tiene una fuerte influencia en las propiedades mecanicas de los materiales resultantes. Siendo 3 h de tratamiento a 150 °C la mejor temperatura de curado, en el caso de la dureza se logra mejorar en un 17.5%, con respecto a la resina pura.

En el ensayo de impacto, debido al alto porcentaje de partículas metálicas los materiales compuestos se comportan mejor a alta temperatura (150°C), que a baja temperatura (-1°C), donde exhiben un comportamiento frágil.

La falta de homogeneidad en el tamaño de partícula, y la proporción de éstas en la matriz, fue un factor determinante en la adherencia entre partículas y matriz, afectando la resistencia a la flexión, y las propiedades mecánicas en general.

Referencias

Abenojar, J., Velasco, F., Martínez Casanova, M. (2009). Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epoxi reforzada con SIC: estudio estadístico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 10. 166-179.

ASM Hanbook volume 2, (1991). Properties and selection: Nonferrou Alloys and Special-Purpose Materials, 10ª. edition.

Espín, S., Guamanquispe, J., Acosta, C., Jara Olmedo, A. León, G., Sevilla, M., (2018). Caracterización del material compuesto de resina poliéster con partículas de caucho reciclado y su aplicabilidad en carrocerías. *Ciencia Digital*. 2. 47-61. 10.33262/cienciadigital. v2i2.72.

Lee H., Nevill K. (1967), Handbook of Epoxy Resin, New York, McGraw-Hill.

Pascault J.P., Williams R.J.J., Sautereau H., Verdu J. (2002), Thermosetting Polymers, Marcel Dekker, New York.

Ríos Soberanis, C. R., Cruz-Estrada, R. H., Pérez Pacheco, E., Rodríguez Laviada, J. (2012). Efecto del proceso de curado de una resina termofija sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto. *Ingeniería*, 16(1), 33-42.

Mineralogía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Estudio y caracterización de roca mineral de Los Azufres

Naranjo Castañeda Felix Antonio[1,3]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Chávez Martínez Margarita[1], Naranjo Castañeda Carlos[3], Holguín Quiñones Saúl[1]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de Mexico, C. P. 04510. Mexico.
[3]Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional. Programa de Doctorado en Ciencias, Av. IPN No. 2508, San Pedro Zacatenco, Ciudad de Mexico, C.P. 07360. Mexico.

*Autor para correspondencia: flexingambient@hotmail.com ORCID *: 0000-0002-8819-7252

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
21/septiembre/2022

Palabras clave:
Alunita,
Cristobalita,
Caolinita

Keywords:
Alunite,
Christobalite,
Kaolinite

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio y caracterización de una roca mineral proveniente de los Azufres en Ciudad Hidalgo, Michoacán, México. Se eligió el tamaño de grana a 48 µm para la caracterización del material. Por Difracción de Rayos-X, se determinaron las fases mineralógicas de Alunita $KAl_3(SO^4)_2(OH)_6$, cristobalita SiO_2 y caolinita $Al_2Si_2O_5$. Por Microscopia Electrónica de Barrido se identificó la variada morfología y el diferente tamaño. A través de la Espectroscopia de Energía Dispersión fue posible identificar los elementos químicos principales de O =56.10%, Si = 26.79%, C =8.03%, Al = 5.83%, Fe = 1.32%, K = 0.64%, S = 1.02% y Ti = 0.27%. Los cuales se consideran algunos en forma de óxidos como: $CaCO_3$, SiO_2 y Al_2O_3. A partir de estos estudios fue posible clasificar la roca como un mineral aluni-alumino-silicato o silicoaluminato cálcico.

ABSTRACT

This work presents a study and characterization of a mineral rock in Ciudad Hidalgo, Michoacán, Mexico. The grain size of 48 µm was chosen for the characterization of the material. By X-Ray Diffraction, the mineralogical phases of the Alunite $KAl_3(SO^4)_2(OH)_6$, Cristobalite SiO_2, and Kaolinite $Al_2Si_2O_5$ were determined. By Scanning Electron Microscopy, the varied morphology and the different size were identified. Through Energy Dispersion Spectroscopy it was possible to identify the main chemical elements of O = 56.10%, Si = 26.79%, C = 8.03%, Al = 5.83%, Fe = 1.32%, K = 0.64%, S = 1.02% and Ti = 0.27%. Which are considered some in the form of oxides such as: $CaCO_3$, SiO_2 and Al_2O_3. From these studies it was possible to classify the rock as a mineral aluni-alumino- silicate or calcium silicoaluminum.

Introducción

El término geotermia se refiere al calor del interior de la tierra, es una fuente de energía alterna a los combustibles fósiles, ambientalmente inocua y económicamente competitiva para emplearse en la generación de electricidad y en otros usos (Maya y Gutiérrez, 2007). El desarrollo geotérmico es una actividad sustentable y puede tener impactos al suelo y al agua. Los desechos líquidos pueden regresarse al yacimiento sin contaminar cuerpos de agua superficiales y las emisiones a la atmosfera pueden controlarse para mantenerlos dentro de los límites permisibles (Mendoza y Hernández, 2004).

El campo geotérmico de los Azufres fue descubierto en el año de 1972 (González, 2001). Es considerado como el segundo campo más grande de México, localizado en la Ciudad Hidalgo, en el estado de Michoacán. Compuesto de diversos yacimientos, pozos o lagunas termales (Arellano et al., 2005; Flores et al., 2012). Se encuentra en una región minera no metálica y sus posibles substancias son: Tierra Fúller, arena silica y diatómica (SGM, 2014). Los azufres fue el primer campo que generaba electricidad a partir de fluidos saturados en roca volcánica (González, 2001). Una roca es un agregado natural de uno o más minerales, es un material formado como consecuencia de un proceso geológico. Un mineral es un sólido homogéneo por naturaleza de composición química variable (Naranjo et al., 2018).

Para conocer la granulometría, mineralogía y textura es necesario analizar la muestra tipo roca mineral. El objetivo de este trabajo es realizar el estudio y la caracterización, mineralógica y química de la roca proveniente de un yacimiento de los Azufres. Para ello se emplearon diversas técnicas de caracterización: Difracción de rayos-X (DRX) de polvos, para determinar las fases mineralógicas, utilizando la base de datos de Internacional Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD-PDF, 2018); Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para determinar las características morfológicas; Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) para determinar los elementos químicos.

La presente investigación, forma parte de un proyecto geotérmico relacionado a la energía térmica contenida en las rocas de ese lugar, asociada a la generación de geotermoelectricidad. La aportación de este trabajo son los resultados obtenidos de caracterización mineralógica de las rocas Los Azufres por Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos -X (EDS).

Metodología

Los minerales que se muestran en la figura 1 provienen sólo de una roca proveniente de los Azufres, la figura 1(c) se identificó utilizando un Estereoscopio Carl Zeiss. Dependiendo de los resultados obtenidos, la siguiente meta, será realizar un muestreo de más especímenes o tomar estos resultados como representativos.

Posteriormente, la roca fue devastada con una fresadora marca DREMEL MM30, luego se trituro y se molió en un micromolino bullet Bel Art Ciencia Ware, luego la muestra obtenida de la molienda pasó por tamices marca FIICSA a diferentes mallas No. 50, 100, 325 y 400 a diferentes diámetros de malla (0.300, 0.150, 0.048 y 0.038) mm, respectivamente (Chávez et al., 2016).



(a) (b) (c)

Figura 1. Observación de la roca: (a) Minerales extraídos de la roca, (b), Roca de estudio y (c) en Estereoscopio.

Luego, se realizó el peso retenido por cada maya con una balanza analítica OHAUs Pioneer para obtener la granulometría y la muestra elegida para los análisis espectrales que caracterizan la roca fue de la maya No. 325 (Chávez et al., 2016).

Para la caracterización por DRX, se utilizó un difractómetro BRUKER, D8 Advance Da Vinci con una radiación CuKα_1 = 1.54060 Å, con un detector Lynx Eye (Baoping, 2018) y para los estudios de MEB y EDS se realizaron con un equipo SUPRA 55 PV, Carl Zeiss a una resolución de 1000 aumentos (Goldstein et al., 2017).

Resultados y discusión

Granulometría

El peso total de la muestra de roca molida fue de 97.3213 gramos. Cada fracción separada en los tamices fue pesada para obtener el porciento (%) en peso retenido.

La tabla 1 muestra el número de malla, tamaño de partícula, % peso retenido y peso en gramos en los tamices.

Tabla 1. Porcentaje en peso retenido en las mallas.

Número de malla	Tamaño de partícula (µm)	% Peso retenido	%paso	Peso (g)
50	300	48.8	100	47.4962
100	150	45.8	51.2	44.5709
325	48	5.3	5.4	5.1524
400	38	0.1	0.1	0.1018
Total		100		97.3213

Las figuras 2 y 3 muestran curvas granulométricas, las cuales permite visualizar la tendencia de los diámetros de las partículas.

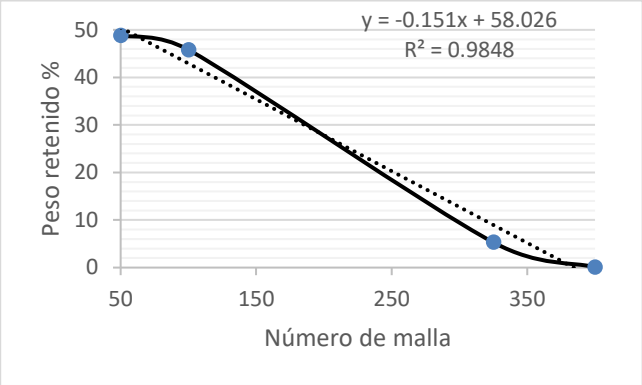


Figura 2. Porcentaje retenido por granulometría.

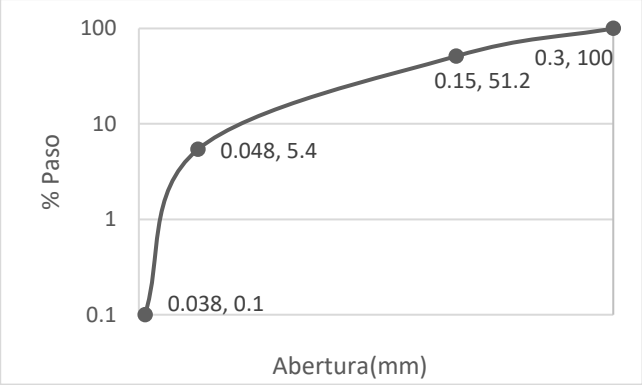


Figura 3. Abertura y porcentaje de paso por granulometría.

Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

El patrón de difracción de la figura 4 muestra las tres fases cristalinas de los minerales encontrados en la roca Los Azufres. La interpretación se realizó con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), cuyos Powder Diffraction File (PDF) corresponden a las tarjetas de identificación 00-0047-1885, 00-0009-1425 y 00-058-2001 para Alunita, Cristobalita y Caolinita respectivamente (ICDD 2018).

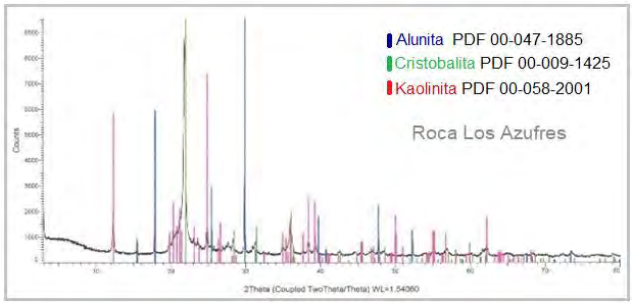


Figura 4. Patrón de difracción (DRX) de las fases minerales encontradas en la roca de Los Azufres, Ciudad Hidalgo.

Los valores de los ángulos de incidencia 2θ, distancias Inter planares, Intensidades de Difracción y factores de estructura hkl se presentan en la tabla 2. Las tres señales más intensas para cada mineral están en negritas.

Tabla 2. Datos de difracción por rayos-X de las fases mineralógicas experimentales.

Alunita			
2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl
15.55	5.710	8	101
17.91	**4.946**	**56**	012
25.42	**3.500**	**28**	110
29.92	**2.983**	**100**	113
31.34	2.851	5	006
39.72	2.267	17	107
40.73	2.213	5	122
47.71	1.904	21	033
52.24	1.749	12	220
62.20	1.491	7	0210
67.57	1.385	3	137
73.42	1.288	4	413
Cristobalita			
2θ (°)	d (Å)	I	hkl
12.34	**7.162**	**79**	**001**
19.85	4.468	16	020
20.33	4.363	32	-110
20.80	4.265	19	110
21.22	4.182	28	-1-11
21.44	4.139	16	-111
23.10	3.847	19	0-21
23.75	3.712	10	021
24.84	**3.580**	**99**	**002**
26.34	3.380	13	111
26.62	3.345	21	-102
28.69	3.108	4	-112

32.42	2.755	5	022
34.94	2.565	15	-201
35.36	2.535	13	-1-31
35.64	2.516	5	1-12
35.94	2.496	22	-131
37.67	2.385	15	003
38.39	**2.342**	**34**	**-202**

Caolinita

2θ (°)	d (Å)	I	hkl
21.98	**4.039**	**100**	**101**
28.43	3.135	8	111
31.46	**2.841**	**9**	**102**
36.07	**2.487**	**13**	**200**
36.38	2.467	4	112
47.06	1.929	4	113
48.60	1.871	4	212
57.08	1.612	3	301

En la tabla 3 se dan a conocer los datos de simetría cristalográficos principales de las tres fases cristalinas mineralógicas identificadas por DRX para polvos. Tales como, sistemacristalino, Grupo Espacial, parámetros de red, ángulos, número de fórmula. Así como algunos datos físicos, como volumne, densidad, masa molecular de la fórmunla nominal y la calculada.

Tabla 3. Datos cristalográficos de las fases mineralógicas.

Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ICDD-PDF 047-1885	Cristobalita SiO_2 ICDD-PDF 039-1425	Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ICDD-PDF 050-2001
$Al_{11.54}$ $H_{23.08}$ $K_{3.85}$ $O_{53.85}$ $S_{7.69}$	$Si_{46.74}$ $O_{53.26}$	$Al_{20.90}$ $H_{1.56}$ $O_{56.78}$ $Si_{21.76}$
Romboédrica	Tetragonal	Triclínico
R-3m(166)	P41212 (92)	P1(1)
a = 6.998 Å b = 6.998 Å c = 6.998 Å	a = 4.973 Å b = 4.973 Å c = 6.92 Å	a = 5.155 Å b = 8.951 Å c = 5.155 Å
α = β= γ = 90°	α = β= γ = 90°	α = 90.17° β= 104.84° γ = 88.30°
Z = 2	Z = 4	Z = 6
M = 414.20 g/mol	M = 60.08 g/mol	M = 258.16 g/mol
Vol. 725.84(Å^3)	Vol. 171.24(Å^3)	Vol. 330.30(Å^3)
D_x = 2.77 g/cm^3	D_x = 2.33 g/cm^3	D_x = 2.6 g/cm^3

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 5 muestra la micrografía obtenida por (MEB) del material mineralógico analizado. Se exhiben granos con morfología diferente encimadas unas con otras de tamaño variado, visto a 1000 X de aumentos. No hay presencia uniforme de granos, se podría asumir que la composición es heterogénea. Y pueden pertener a la formación de silicatos de composición variable (Naranjo et al., 2018).

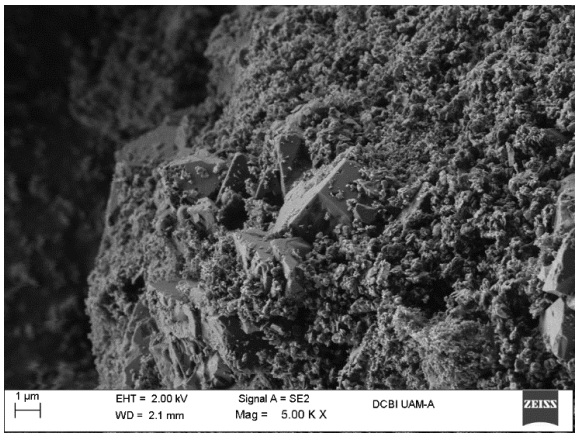


Figura 5. Micrografía del material mineralógico.

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

En la figura 6 se observa el espectro EDS, el campo electrónico que identifico los elementos y su micrografía. Las señales más intensas fueron para silicio (Si), oxígeno (O), carbono (C) y aluminio (Al); otras señales menos intensas mostraron la presencia de hierro (Fe), azufre (S), potasio (K), sodio (Na) y titanio (Ti). Esto llevo a predecir la posible existencia de carbonatos, silicatos, óxidos de aluminio, pirita y albita; y trazas de Fe, K y Ti.

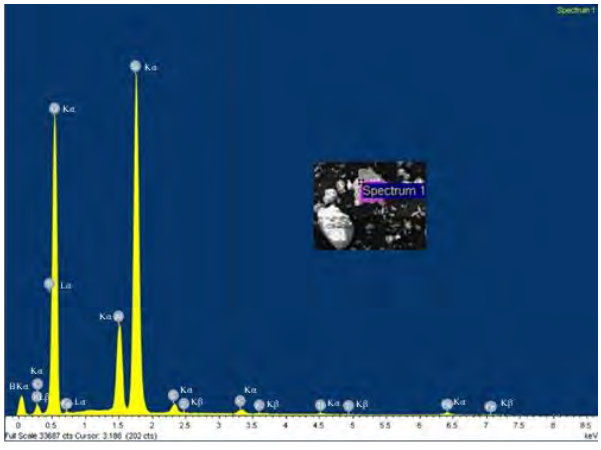


Figura 6. Micrografia y EDS de los elementos químicos determinados C, Si, O, Al, Fe, S, K. Na y Ti con radiación en líneas de familias K.

Durante el procesamiento del espectro, se analizaron los elementos con sus posibles enlaces identificados, tales como: C-$CaCO_3$, O-SiO_2, Al-Al_2O_3 S-FeS_2, Ti-Ti, Fe-Fe y K-MAD-10 Feldespasto, estandarizados. La región de incidencia electrónica (Spectrum 1). La zona corresponde a la del recuadro de color magenta indicada sobre el fragmento superficial, con número de interacciones de cuatro, con una resolución de 300µm. La tabla 4 presenta el microanálisis con porcentajes (en peso y en masa atómica) de los elementos químicos.

Tabla 4. Microanálisis de los elementos encontrados.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	56.10	64.69
Si	26.79	17.59
C	8.03	12.32
Al	5.83	3.98
Fe	1.32	0.44
K	0.64	0.3
S	1.02	0.58
Ti	0.27	0.1
Total	100	100

Conclusiones

Se estudió y se caracterizó la roca proveniente de Los Azufres de Ciudad Hidalgo, Michoacán, México, como parte del proyecto geotérmico relacionado a la energía térmica contenida en las rocas de ese lugar, es decir, para la generación de energía denominada energía geotérmica. Por granulometría se logró determinar que el tamaño de grano en mayor abundancia es de 0.15 mm, el cual resultó después de la molienda y que pasó por la malla 100, es decir, fue el 45.8 de porcentaje retenido para este tamaño de partícula. Fue posible identificar tres fases cristalinas: Alunita, Cristobalita y Caolinita por DRX. Con la base de datos fue posible conocer algunos datos cristalográficos principales como lo son el sistema cristalino, el grupo espacial, los parámetros de red, ángulos y el número de fórmula. Así como algunos datos físicos como el volumen, densidad, masa molecular de la fórmula nominal y la fórmula calculada. En cuanto al estudio de MEB se obtuvo micrografía que demostró morfología de composición heterogénea; y por EDS se obtuvieron los elementos químicos presentes de la roca, por medio de este estudio, se logró establecer la congruencia con el contenido de las fases cristalina determinadas por DRX.

Agradecimientos

A CONACYT México, beca otorgada. No. 706588 a FANC en el Programa de Doctorado, CINVESTAV, México; A Blanca E. Chávez Sandoval y Francisco García Franco por proporcionar rocas minerales; A Fernando Almanza por los resultados SEM y EDS en el Microscopio Electrónico de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Arellano, V. M., Torres, M. A., Barragán R. M., López, F.N. (2005). Evolución termodinámica (1982-2002) de los fluidos del campo geotérmico de los Azufres, Michoacán, México., *Ingeniería Hidráulica en México, 20(1):* 77-87.

Baoping, H. B. (2018). Two-Dimention X-Ray Diffraction, 2ed, John Wiley Sons, Inc. 1-491, ISBN: 9781119356066. USA.

Birkle, P., Merkel, B. (2000). Enviromental impact by spill of geotermal fluids at the geotermal field of Los Azufres, Micoacán, México. *Water Air & Soil Pollution 124*: 371-410.

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 TeDIQ,2(2):* QM157-QM167.

Flores, A. M. C., Medina, B. E. N., Ramírez, M. M., Morales, A. L. (2012). Estimación ácida del poxo Az-98D en el campo geotérmico de los Azufres, Mich., *Geotermia Rev. Mexicana de Geoenergía, 25(1): 30-35.*

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M. Scott, J.H. Joy, D.C. (2017). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4th edition, Springer

González, P. E. (2001). Especies sulfurosas del sistema hidrotermal actual del campo geotérmico de los Azufres, Michoacán: distribución y comportamiento isotópico, *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas, 18(1):* 103-110.

Internacional Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File (ICDD-PDF), (2018).

Naranjo, C. F. A., Chávez, M. M., Holguín, Q.S., Martínez, J. A., Palacios, G. L. N., Salgado, L. M. C. (2018). Estudio y caracterización de pedernal del municipio de Tepalcingo Morelos, *Revista TeDIQ, 4(4):* 503-510.

Maya, G. R., Gutiérrez, N. L. C. A. (2007). Recursos geotérmicos para generar electricidad en México. *Revista Digital Universitaria, 8(12),* 1-13.

Mendoza, R. E., Hernández, A. C. (2004). La protección ambiental en el campo geoérmico de los Azufres, Mich., *Geotermia Rev. Mexicana de Geoenergía, 17(1):* 10-20.

SGM (2014). Servicio Geológico Mexicano. Panorama Minero del Estado de Michoacán. Secretaria de Economía. 1-50.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Estudio y caracterización de minerales de interés para réplicas prehispánicas

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1,3], Hernández Martínez Leonardo[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Cruz Colín María del Rocío[1]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de Mexico, C. P. 04510. Mexico.
[3]Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional. Programa de Doctorado en Ciencias, Av. IPN No 2508, San Pedro Zacatenco, Ciudad de Mexico, C.P. 07360. Mexico.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.com ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
31/octubre/2022

Palabras clave:
Antigorita,
Muscovita,
Willemseita

Keywords:
Antigorite,
Muscovite,
Willemseite

RESUMEN

Se estudiaron y caracterizaron cinco minerales de interés para réplicas prehispánicas, particularmente para la elaboración de 16 personajes de un Consejo de la Cultura Olmeca, que es la madre de todas culturas de Mesoamérica, hallado en una ofrenda en la Venta, Tabasco. Los estudios realizados fueron con Difracción de Rayos-X de Polvos, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos-X de Energía Dispersiva. Las fases minerales encontradas fueron (M = mineral). M1 = Antigorita $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; M2 = Muscovita $KAl_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ y Berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}(H_2O)$; M3 = Cuarzo α-SiO_2 y Muscovita; M4 = Antigorite, Willemseita (Ni, Mg)$_3Si_4O(OH)_2$ y Crisotilo $Mg_3(Si_{2-x}O_5)(OH)_{4-4x}$; M5 = Zoisita $Ca_2Fe_{0.06}Al_{2.94}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, Cuarzo, Edenita $NaC_2Mg_5Si_7BO_{22}F_2$ y Corundum Al_2O_3. Fue posible identificar algunos de estos minerales con textura fibrosa, lo cual podría facilitar la manufactura de estas piezas.

ABSTRACT

Five minerals of interest for pre-Hispanic replicas were studied and characterized, particularly for the elaboration of replicas of a Council of 16 personages, of the Olmec Culture, which is the mother of all cultures of Mesoamerica, found in an offering in La Venta, Tabasco. The studies carried out were with Powder X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. The mineral phases found were (M = mineral). M1 = Antigorite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; M2 = Muscovite $KAl_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ y Beryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}(H_2O)$; M3 = Cuarzo α-SiO_2 y Muscovita; M4 = Antigorita, Willemseite (Ni, Mg)$_3Si_4O(OH)_2$ y Chrysotile $Mg_3(Si_{2-x}O_5)(OH)_{4-4x}$; M5 = Zoisite $Ca_2Fe_{0.06}Al_{2.94}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, Cuarzo, Edenite $NaC_2Mg_5Si_7BO_{22}F_2$ y Corundum Al_2O_3. It was possible to identify some of these minerals with a fibrous texture, which could facilitate the manufacture of these pieces.

Introducción

La Venta, Tabasco, México

Durante el Periodo Preclásico de Mesoamérica considerado de 2500 a. C. a 200 d. C. (Cyphers, 2015), se desarrolló la cultura Olmeca, la cual se estableció al sur del Estado de Veracruz y al noroeste del Estado de Tabasco. La cultura Olmeca es considerada la madre de las culturas de Mesoamérica por ser una de las más antiguas del continente americano. La culminación de su desarrollo o máximo esplendor fue de 900 a 400 a. C. (Diehl, 2005). Se le reconoce por ser la cuna de la civilización más antigua en Mesoamérica, incluyendo a los Mayas y Mexicas. Los Olmecas fueron los primeros en construir grandes edificios ceremoniales. Su influencia se fue extendiendo hacia las regiones actuales de Guatemala, Belice, el Salvador, Honduras y Nicaragua (Gilles, 2008). La región Olmeca se distingue por ricas llanuras aluviales, colinas y volcanes, la cual abarco hasta la bahía de Campeche (Taube, 2004). La figura 1 muestra la localización de tres centros ceremoniales de la cultura Olmeca, que son Tres Zapotes y San Lorenzo en Veracruz; La Venta en Tabasco, en esta última fue en donde se encontró la ofrenda 4 de La Venta (Magaloni, 2013). La Venta es considerada la Capital de la Cultura Olmeca.



Figura 1. Ubicación de los Centros Ceremoniales más importantes de la Cultura Olmeca, Tres Zapotes y San Lorenzo en Veracruz; La Venta en Tabasco, México.

Ofrenda 4 de La Venta, Tabasco, México

Pasaron muchos años, poco más de 16 siglos, ya en la era actual, ocurrió entre 1938 y 1950 que se llevaron a cabo una serie de investigaciones arqueológicas en La Venta, Tabasco, cuya ubicación se muestra en la figura 2. Esta zona arqueológica comprende 9 sitios o Complejos principales. En el complejo A, el cual es un conjunto de plataformas al norte de la antigua ciudad que data de 1 500 a 600 a. C., es el lugar en el que se encontró la Ofrenda 4 de La Venta, enterrada en varias capas de arcilla de distintos colores que hacían referencia a los diferentes niveles del Cosmos.

Fue considerado por especialistas en el campo de la arqueología mexicana, como un recinto ceremonial de la civilización Olmeca de orden político - religioso. Se cree que se trataba de un Consejo de 16 integrantes: 16 personajes antropomorfos masculinos y seis hachas, el cual decidía y determinaba como gobernar a esta civilización.

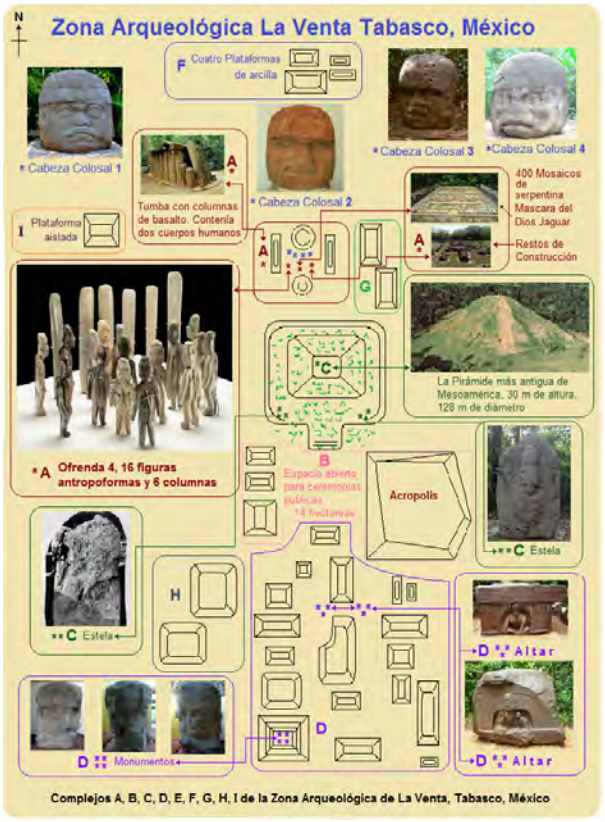


Figura 2. Complejos A, B, C, D, E, F, G, H, I de la Zona Arqueológica de La Venta, Tabasco, México.

Las investigaciones de arqueólogos fueron financiadas por la National Geographic Society y el Instituto Smithsoniano, lideradas por investigadores de la Universidad de Berkeley en 1955, Philiph Drucker y Robert Heizer codirigidas por el arqueólogo mexicano Eduardo Contreras (Drucker et al., 1959). Se atribuye el hallazgo a Matthew William Stirling, quien realizó las primeras excavaciones de 1938 a 1946 en la Acropolis de La Venta, en honor a él lleva su nombre, Acropolis Sterling (Sterling, 1939). Pero a Eduardo Contreras se le otorgó el hallazgo de la Ofrenda 4 de La Venta.

Seguido a este gran descubrimiento, algunas piezas fueron extraídas del territorio mexicano para su estudio, la supervisión fue hecha por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH). De las piezas que salieron de México, quedaron en custodia por tiempo indefinido fuera de nuestro territorio. Las figurillas que quedaron en nuestro país estuvieron en el Museo Nacional, que antes

estaba en el Centro histórico de la ciudad de México. En 1985 otras piezas fueron hurtadas de la sala de exhibición ya en el actual Museo de Antropología e Historia (MUAH), inaugurado en 1964. En 2012 el Instituto Smithsoniano devolvió las tres piezas a México, por lo que a partir de esa fecha la ofrenda se encuentra en una sala de exhibición de la Cultura Olmeca en el MUAH. Las piezas robadas son la mayoría y son solo una reproducción. Por lo que, es necesario crear una nueva réplica de la ofrenda en caso de que vuelva a sufrir cualquier daño o pillaje.

El compromiso de este trabajo fue comprobar la autenticidad de los minerales con los que se desea generar las réplicas, como lo son el Jade Imperial, Jadeíta o Nefrita y sus variedades $Na(Al,Fe^{3+})Si_2O_6$; serpentina $(Mg, Al, Fe, Mn, Ni, Zn)_{2\text{-}3}(Si, Al, Fe)_2O_5(OH)_4$; así como Aventurina y Zoisita de muestras provenientes de Guatemala, Ciudad Victoria, Brasil y Oaxaca.

Los estudios de todas las fases cristalinas mineralógicas se realizaron por medio de difracción de Rayos – X. El estudio elemental fue por Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos - X.

Metodología

Tratamiento de las muestras

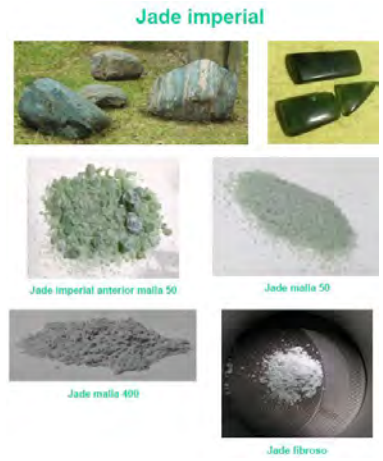
En la tabla1 se presenta la procedencia de las muestras, tanto del lugar, como del tipo de roca de la que provienen, así como algunas propiedades físicas. Además, se describe la diferencia de lo que es el Jade, la Jadeíta, la Nefrita y la serpentina, en algunos lugares se les diferencia muy bien, en otros no, llegando a la confusión, como lo son el famoso Jade de Guatemala en Mesoamérica, o el Jade Imperial de Birmania hoy Myanmar al Sureste de Asia. Por medio de este trabajo se podrá dar a conocer los minerales que contienen las muestras y compararlos con los de la tabla 1.

Tabla 1. Procedencia del lugar y rocas de las que provienen las muestras.

Muestras a investigar	Procedencia y tipo de Yacimiento	Roca y minerales asociados
Jade Imperial	Zacapa, Guatemala. Yacimiento Sierra de las Minas y el Río Motagua, a unas 120 millas al noroeste de la capital guatemalteca.	Proviene de rocas metamórficas. Pertenece al grupo Piroxeno, Inosilicatos, cadenas de tetraedros. Dos rocas metamórficas distintas: Nefrita y Jadeita. La jadeíta es un piroxeno rico en aluminio y sodio. Como gema es la forma microcristalina de cristales entrelazados. Fórmula química: $Na(Al,Fe^{3+})Si_2O_6$. (Hurlbut, 2006).
Nefrita		La Nefrita es un agregado de fibras entrelazadas microcristalinas de calcio, mineral anfíbol rico en magnesio-hierro de la serie de la tremolita (calcio-magnesio), ferroactinolita (calcio-magnesio-hierro) y actinolita (mineral fibroso y sedoso, es una de las formas del asbesto). Fórmula química: $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5(Si_8O_{22})(OH)_2$. (Hurlbut, 2006).
En Mesoamérica el tipo de jade, es la Jadeitita, compuesta por la mineral jadeíta, además de otros como: albita, onfacita, micas blancas (paragonita o muscovita fengítica) y titanita. La jadeitita es un poco más dura y tenaz que la nefrita.		
Serpentina	Ciudad Victoria, Tamaulipas, México. Mina Cañón del Novillo, Altas Cumbres. Al sur del Municipio de Jiménez.	Proviene de rocas metamórficas e ígneas o magmáticas. Provienen de la alteración de silicatos magnésicos, tales como, el olivino, piroxenos y anfiboles. Tiene tres polimorfos que cristalizan en el sistema monoclínico: Lizardita, Antigorita y Crisotilo o asbesto. Las dos últimas poseen, además, polimorfos ortorrómbicos. Debido a esto su fórmula química cambia o es diferente. (Hurlbut, 2006).
Aventurina	Brasil, Minas Gerais. Yacimiento Itabira, a 111 km de Belo Horizonte, capital de Minas Gerais, hacia el suroeste.	Pertenece a la familia del cuarzo, del grupo de los óxidos. También es considerado del grupo anfibol perteneciente a la serie de la tremolita-actinolita, de grano fino cristales fibrosos, verde esmeralda, verde grisáceo y negro verdoso, contiene inclusiones de mica verde o Fuchsita o cromomoscovita. Fórmula química: $K(Al,Cr)_2AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$. (Hurlbut, 2006).
Zoisita	Cuicatlán, Oaxaca. Yacimiento Cuicatlán, de mayor magnitud de México, al Norte del Estado de Oaxaca, a 10 km de Cuicatlán, camino a Concepción Pápalo.	Rocas ultrabásicas o ultramáficas, son rocas ígneas, de bajo sílice, contiene MgO, Alto FeO y varios minerales básicos. Pertenece al grupo de los Silicatos, Sorosilicatos del tipo epidotas, que es un mineral estructuralmente complejo que tiene tanto tetraedros de silicato simples, SiO_4, como tetraedros de silicato dobles, Si_2O_7. Fórmula química: $Ca_2Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$. (Hurlbut, 2006).

La tabla 2 exhibe las fotografías de las cinco muestras a investigar, y la metodología de los tratamientos.

Tabla 2. Procedimiento experimental llevado a cabo en las muestras de Jade Imperial, Nefrita, Serpentina, Aventurina y Zoisita.



(a) Jade Imperial



(b) Nefrita



(c) Serpentina



(d) Aventurina



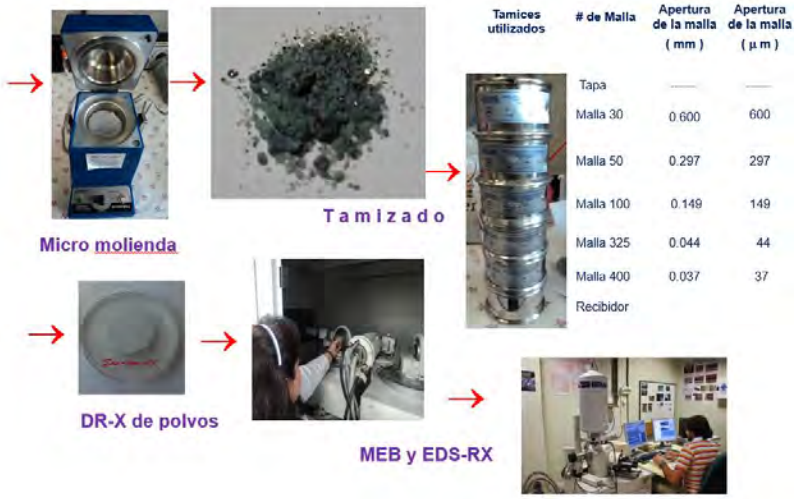
(e) Zoisita



(f) Preparación de muestras de Jade, Nefrita y Serpentina.



(g) Preparación de muestras de Aventurina y Zoisita.



(h) Procesos realizados para las cinco muestras de triturado, molienda, tamizado, análisis de DRX de polvos, MEB y EDS-RX.

(a), (b), (c), (d) y (e) Trituración, lustre, molienda y tamizado de las muestras.

(f) y (g) Separadas en diferentes tamaños de partícula y colocadas en porta muestras para análisis de DRX de polvos, MEB y EDS-RX.

Se pueden observar las grandes rocas de 50 a 250 kilogramos de partida. Después cortadas con martillo y cincel y/o esmeril dependiendo de las betas, los cortes se hicieron a lo largo de las betas. A partir de aquí, se aprecian diferentes tonalidades de verde. Posteriormente con una fresadora marca DREMEL se fue eliminando la parte de la roca que no contenía el mineral. Para dar brillo se frotó mineral con mineral de la misma apariencia, textura y color. Luego se limpiaron con un paño, obteniendo así lustre y brillo. Así mismo, se describe al final el procedimiento general realizado para todas las muestras.

Todas las muestras fueron trituradas con martillo y molidas en un micromolino bullet, marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 1.5 minutos. Después fueron llevadas a un proceso de tamizado, con tamices marca FIICSA, se pasaron por las mallas 30, 50, 100, 325 y 400, que corresponden a 600, 297, 149, 44 y 37 micrómetros (μm) respectivamente. De esta manera es como se obtuvieron los diferentes tamaños de partícula.

Para cada una de las muestras, se registró el peso inicial, así como el peso de cada fracción separada, para esto, se utilizó una balanza analítica OHAUS PIONEER, con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. En algunos casos es necesario realizar estudios de granulometría, para lo cual, se realiza una gráfica de Numero de malla vs porcentaje de peso retenido en cada tamiz. Este no fue el caso, pero se requiere realizar la separación para observar en el microscopio óptico las formas y colores de las fracciones separadas que constituyen cada una de las muestras en estudio y así identificarlas. Las observaciones se realizaron con un microscopio óptico binocular digital, de luz o campo claro, 1000X, con cámara de 3.2 MP con tableta, marca OPTIKA.

Además, esto se realiza para poder elegir las muestras que se analizaran en Difracción de Rayos X (DRX) para polvos, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos -X. Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de la malla 325, cuyo tamaño de partícula corresponde a 45μm. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos – X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue CuKα_1 con λ = 1.54060 Å.

Los estudios de morfología y análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos -X (XEDS) a superficies de una muestra sólida y determinación de tamaño de cristalito, se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 1000 y 5000 X aumentos o de magnificación. Para acelerar los electrones se utilizaron diferencias de potencial de voltajes bajos y altos de 2 kV y 15kV para aprovechar las mejores longitudes de onda y así obtener una mejor resolución de las imágenes o micrografías.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos – X de Polvos

Cristaloquímica

Los patrones de difracción de rayos – X, que determinaron las fases cristalinas mineralógicas de las cinco muestras investigadas se muestran en las figuras 3, 4, 5, 6 y 7. En estas figuras están escritos los minerales que se identificaron por esta técnica. Así mismo, se dan a conocer los Powder Diffraction Files (PDF) de cada una de estas fases cristalinas que constituyen a cada una de estas muestras. Estos datos provienen de la base de datos del International Centre for Diffracction Data (ICCC, 2018).

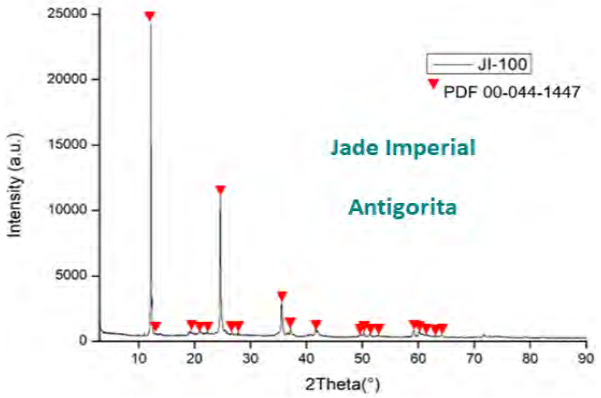


Figura 3. Patrón de Difracción de rayos -X de la muestra denominada Jade Imperial. La única fase cristalina encontrada fue la Antigorita.

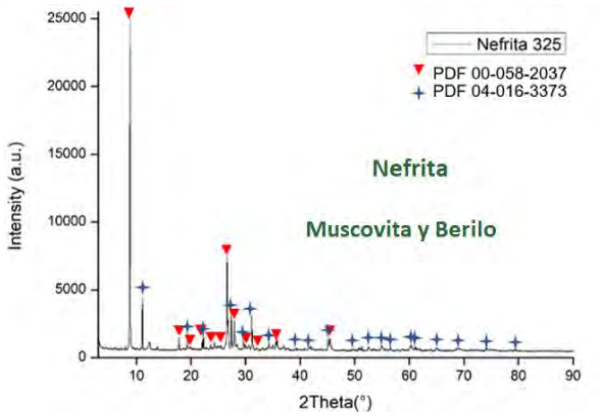


Figura 4. Patrón de Difracción de rayos -X de la muestra denominada Jade Nefrita. Las fases cristalinas determinadas fueron Muscovita y Berilo.

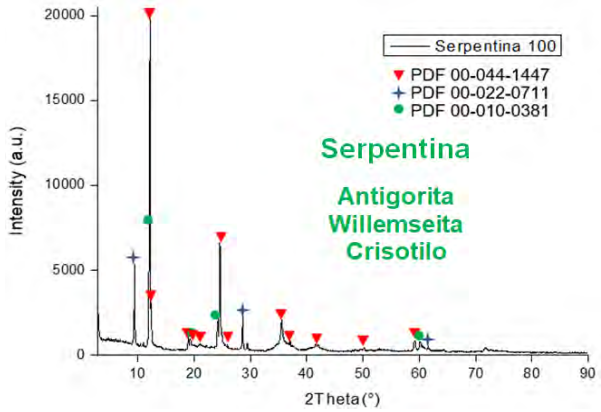


Figura 5. Patrón de Difracción de rayos -X de la muestra denominada Serpentina. Las fases cristalinas establecidas fueron Antigorita, Willemseita y crisotilo.

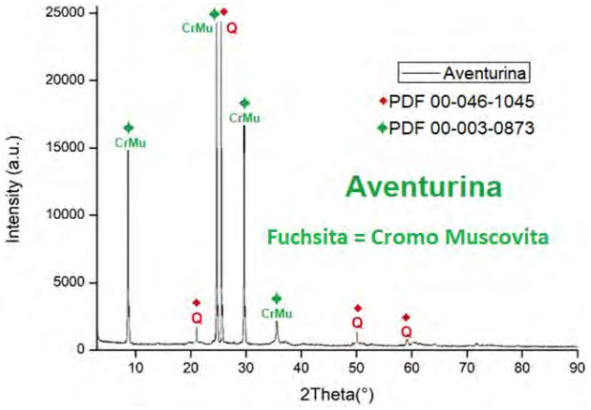


Figura 6. Patrón de Difracción de rayos -X de la muestra denominada Aventurina. Las fases cristalinas encontradas fueron Antigorita y Fuchsita.

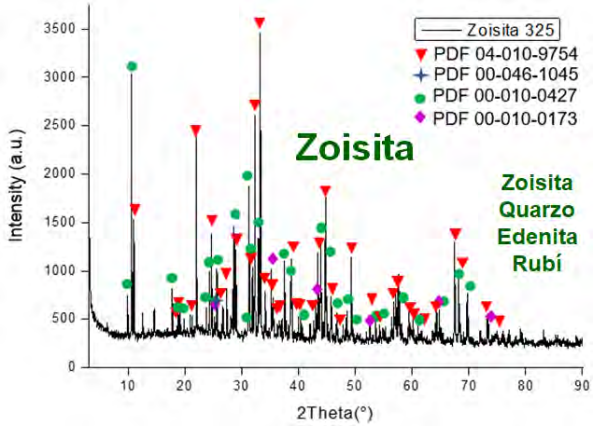


Figura 7. Patrón de Difracción de rayos -X de la muestra denominada Zoisita. Las fases cristalinas identificadas fueron Zoisita, Cuarzo, Edenita y Rubí.

Las fórmulas químicas para estas fases cristalinas mineralógicas determinada en las cinco muestras son:

(1) **Jade Imperial**: Antigorita $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

(2) **Nefrita**: Muscovita $KAl_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ y Berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}(H_2O)$

(3) **Aventurina**: Cuarzo α-SiO_2 y Fuchsita o Cromo-Muscovita $KAl_2(Si, Cr)_4O_{10}(OH)_2$

(4) **Serpentina**: Antigorita. Willemseita $(Ni, Mg)_3Si_4O(OH)_2$ y Crisotilo $Mg_3(Si_{2-x}O_5)(OH)_{4-4x}$

(5) **Zoisita**: $Ca_2Fe_{0.06}Al_{2.94}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, Cuarzo, Edenita $NaC_2Mg_5Si_7BO_{22}F_2$ y Corundum Al_2O_3

Toda la interpretación de los datos obtenidos de difracción de rayos -X de las muestras, se incluyeron en la tabla 3.

Tabla 3. Fases mineralógicas y datos cristalográficos determinados por DRX para Jade Imperial, Nefrita, Serpentina, Aventurina y Zoisita.

Muestra analizada Bajo el nombre de	Fases minerales determinadas por DRX, Fórmula y Aspecto	Clasificación Mineralógica	% en peso	% atómico	Sistema cristalino y Grupo Espacial	Parámetros de Red (Å) y ángulos	Masa molecular $\frac{g}{mol}$ Z	Volumen (Å) Densidad $\frac{g}{cc}$ Dureza Mohs Color
Jade Imperial	Antigorita* $(Mn, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ ICDD-PDF 00-044-1447 Fibroso	Clase: Silicatos Subclase: Filosilicatos Grupo: caolinita-serpentina Supergrupo: Trioctahedral	H = 1.46 Mg = 26.31 Si = 20.27 O = 51.96	H = 22.22 Mg = 16.67 Si = 11.11 O = 50.00	Monoclínico SG = P	a = 5.44 b = 9.253 c = 7.262 α = 90° β = 91.32° γ = 90°	M = 277.11 Z = 2	V = 365.45 Dx = 2.65 Dza = 2.5 Verde obscuro y púrpura
Nefrita	Muscovita $KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ ICDD-PDF 00-058-2037 Micáceo, brillos dorados	Clase: Silicatos Subclase: Filosilicatos Grupo: Micas alumínicas	H = 0.50 Al = 13.51 K = 9.79 Si = 28.13 O = 48.07	H = 9.52 Al = 9.52 K = 4.76 Si = 19.05 O = 57.14	Monoclínico SG = C2/c	a = 5.203 b = 5.216 c = 20.059 α = 90° β = 95.83° γ = 90°	M = 399.41 Z = 4	V = 547.20 Dx = 2.0 Dza = 3.5 Brillante, dorado

Tabla 3. Fases mineralógicas y datos cristalográficos determinados por DRX para Jade Imperial, Nefrita, Serpentina, Aventurina y Zoisita. **Continuación.**

Nefrita	Beryl, Berilo, variedad de Esmeralda $Be_3Al_2Si_6O_{18}(H_2O)$ ICDD-PDF 04-016-3373 Vítreo	Clase: Silicatos Subclase: ciclosilicatos Grupo: esmeralda y aguamarina	H = 0.36 Be = 4.87 Al = 9.71 Si = 30.34 O = 54.72	H = 6.25 Be = 9.38 Al = 6.25 Si = 18.75 O = 59.38	Hexagonal SG = P6/mcc	a = 9.180 b = 9.220 c = 9.220 α = 90° β = 90° γ = 120°	M = 555.51 Z = 4	V = 780.38 Dx = 3.31 Verde esmeralda
Serpentina	Antigorita* ver Jade							
	Willemseita $(Ni_3 Si_4O_{10}(OH)_2$ ICDD-PDF 00-022-0711 Sedoso	Clase: Silicatos Subclase: Filosilicatos Grupo: Talco	H = 0.42 Ni = 36.50 Si = 23.29 O = 39.80	H = 9.52 Ni = 14.29 Si = 19.05 O = 57.14	Monoclínico SG = C/c(15A)	a = 5.291 b = 5.291 c = 18.81 α = 90° β = 96.19° γ = 90°	M = 482.43 Z = 4	V = 526.58 Dx = 3.31 Verde translúcido
	Crisotilo $Mg_3Si_{2-X}O_5)(OH)_{4-4X}$ ICDD-PDF 00-010-0381 Fibroso	Clase: Silicatos Subclase: Filosilicatos Grupo: caolinita-serpentina Supergrupo: Trioctahedral	H = 1.16 Mg = 26.31 Si = 20.27 O = 51.96	H = 22.22 Mg = 16.67 Si = 11.11 O = 50.00	Monoclínico SG= C2/m	a = 5.314 b = 5.314 c = 14.640 α = 90° β = 91.60° γ = 90°	M = 277.11 Z = 4	V = 413.413 Dx = 7.718 Verde obscuro
Aventurina	Fuchsita o Cromo-Muscovita $K(Al,Cr)_2AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$ ICDD-PDF 00-010-0490	Clase: Silicatos Subclase: Filosilicatos Grupo: Micas	H = 0.373 K = 7.2365 Al = 14.98 Cr = 19.247 Si = 15.595 F = 7.0325 O = 35.534	H = 8.25 K = 3.75 Al = 11.02 Cr = 7.98 Si = 11.11 F = 10.33 O = 47.56	Monoclínico SG = C2/c	a = 6.102 b = 6.014 c = 12.59 α = 90° β = 94.76° γ = 90°	M = 540.29 Z = 4	V = 462.02 Dx = 2.0 Dza = 2.0 verde Brillante
	Quarzo** α-SiO_2 ICDD-PDF 00-046-1045 Vítreo	Clase: Silicatos Subclase: Tectosilicatos Grupo: Quarzo	Si = 46.74 O = 53.26	Si = 33.33 O = 67.66	Hexagonal SG = P3221	a = 4.913 b = 4.913 c = 5.405 α = 90° β = 90° γ = 120°	M = 60.084 Z = 3	V = 130.46 Dx = 2.66 Dza = 7.0 Blanco
Zoisita	Zoisita $Ca_2Fe_{0.06}Al_{2.94}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ ICDD-PDF 04-010-9754 Vítreo	Clase: Silicatos Subclase: Sorosilicatos Grupo: Epidotas	H = 0.22 Ca = 17.58 Al = 17.39 Fe = 0.73 Si = 18.47 O = 45.60	H = 4.55 Ca = 9.09 Al = 13.36 Fe = 0.27 Si = 13.61 O = 59.09	Ortorrómbico SG = Pbnm	a = 5.554 b = 10.034 c = 16.201 α = 90° β = 90° γ = 90°	M = 456.09 Z = 4	V = 559.18 Dx = 3.36 Dza = 7.0
	Quarzo** ver Aventurina							
	Edenita Fluoroborosilicato de sodio, calcio y maganeso $NaCa_2Mn_5Si_7BO_{22}F_2$ ICDD-PDF 00-010-0427 Vítreo	No clasificado como silicato	Na = 2.80 Ca = 9.75 Mn = 14.78 B = 1.3 Si = 23.92 F = 4.62 O = 42.82	Na = 2.50 Ca = 5.00 Mn = 12.50 B = 2.50 Si = 17.50 F = 5.00 O = 55.00	Monoclínico SG = C2/m	a = 5.266 b = 9.807 c = 10.230 α = 90° β = 104.6° γ = 90°	M = 822.06 Z = 2	V = 897.42 Dx = 3.042 Dza = 6.0
	Corundum o Corindón, Rubí, Zafiro, Alúmina α-Al_2O_3 ICDD-PDF 00-010-0173 Adamantino a vítreo	Es un óxido No clasificado como silicato	Al = 52.93 O = 47.07	Al = 40.00 O = 60.00	Romboedral SG = R3c	a = 4.758 b = 4.758 c = 5.128 α = 62.36° β = 62.36° γ = 60°	M = 101.96 Z = 6	V = 254.70 Dx = 4.05 Dza = 9.0

*Antigorita se encontró en el Jade Imperial y en la Serpentina. ** Quarzo se encontró en Aventurina y Zoisita.

En las tablas 4, 5, 6 y 7 se dan a conocer las 3 señales de Difracción de Rayos -X más intensas de las fases cristalinas encontradas en las cinco muestras. En las mismas tablas se reportan los valores de los ángulos de incidencia 2θ, sus distancias interplanares y factores de estructura hkl asociados a esas señales difractadas.

Tabla 4. Señales de DRX más intensas de las fases cristalinas encontradas en las muestras denominadas **Jade Imperial**: Antigorita y **Nefrita**: Muscovita y Berilo. Así como 2θ, distancias interplanares y factores de estructura hkl.

Antigorita				Muscovita				Berilo			
2θ(°)	d(Å)	Io	hkl	2θ(°)	d(Å)	Io	hkl	2θ(°)	d(Å)	Io	hkl
12.114	7.300	**100**	001	8.889	**9.939**	**58**	002	11.072	**7.985**	**80**	100
24.502	3.630	**75**	002	26.803	**3.323**	**100**	006	27.397	**3.253**	**100**	112
35.451	2.530	**36**	201	29.837	**2.990**	**60**	025	31.170	**2.867**	**91**	211

Tabla 5. Señales de difracción de rayos -X más intensas de las fases cristalinas encontradas en la muestra denominada **Serpentina**: Antigorita, Willemseita y Crisotilo; así como 2θ, sus distancias interplanares y factores de estructura hkl.

Antigorita				Willemseita				Crisotilo			
2θ(°)	d(Å)	Io	hkl	2θ(°)	d(Å)	Io	hkl	2θ(°)	d(Å)	Io	hkl
12.114	**7.300**	**100**	001	9.400	**9.400**	**100**	002	12.015	**7.360**	**100**	002
24.502	**3.630**	**75**	002	28.586	**3.120**	**30**	006	24.298	**3.660**	**50**	004
35.451	**2.530**	**36**	201	35.846	**2.503**	**25**	133	60.196	**1.536**	**30**	314

Tabla 6. Señales de DRX más intensas de las fases cristalinas encontradas en la muestra denominada **Aventurina**: Fuchsita o Cromo-Muscovita; así como 2θ, distancias interplanares y factores de estructura hkl.

Quarzo				Fuchsita o Cromo- Muscovita			
2θ(°)	d(Å)	Io	hkl	2θ(°)	d(Å)	Io	hkl
20.860	**4.255**	**16**	100	35.452	**2.533**	**90**	113
26.639	**3.343**	**100**	101	43.526	**2.078**	**100**	114
50.137	**1.818**	**16**	112	57.683	**1.594**	**100**	116

Tabla 7. Señales de DRX más intensas de las fases cristalinas encontradas en la muestra denominada **Zoisita**: Corundum, Corindón, Alúmina, Zafiro y Rubí; así como 2θ, distancias interplanares y factores de estructura hkl.

Zoisita				Edenita				Rubí			
31.192	**2.865**	**100**	013	10.535	**8.390**	**100**	110	35.136	**2.552**	**90**	104
32.210	**2.777**	**49**	020	27.309	**3.263**	**40**	240	43.362	**2.085**	**100**	113
33.206	**2.696**	**82**	511	28.615	**3.117**	**100**	310	57.517	**1.601**	**80**	116

Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos

En las figuras 8, 9, 10, 11 y 12 se muestran las gráficas de Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos – X y las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las cinco muestras estudiadas.

Las micrografías del Jade Imperial revelaron que su morfología es fibrosa y el estudio elemental por EDS demostró que contenía Mg, Al, Si y Fe, lo cual es coincidente

con el contenido de la fase cristalina mineralógica determinada por DRX, que resulto ser Antigorita, siendo ésta la responsable de fibrosidad y sedosidad de la muestra. Ver figura 8.

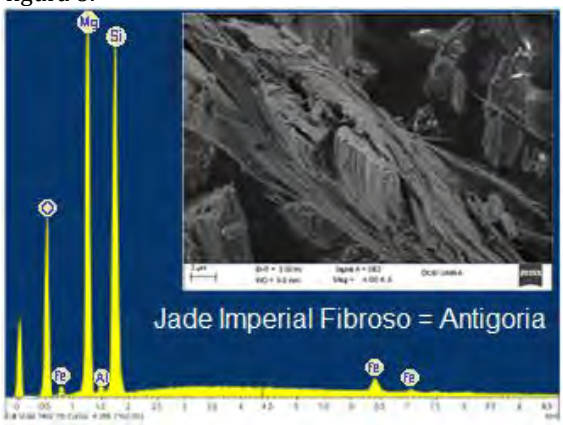


Figura 8. MEB y EDS del Jade Imperial.

Para la muestra de Nefrita por MEB y EDS resultó tener morfología similar a hojuelas gruesas no fibrosas, pero con ciertos brillos distribuidos al azar. Por EDS se obtuvo el contenido de K, Mg, Ti, Cr, Al, Si y Fe, lo cual es concordante con las fases cristalinas mineralógicas encontradas por DRX, que fueron Muscovita y Berilo. La muscovita es una mica dorada brillante como el oro, laminar, en tanto, el Berilo es un ciclosilicato de berilio y aluminio como lo es la Esmeralda. Ver figura 9.

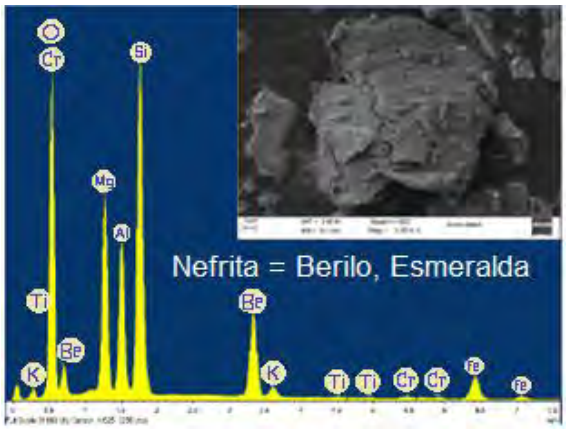


Figura 9. MEB y EDS de la Nefrita.

En la Serpentina se logró observar una morfología semifibrosa o de fibras más cortas que las observadas en el Jade Imperial; igualmente al ser manipulada la muestra, su textura percibida fue sedosa.

En cuanto a los estudios por EDS, se pudo determinar el contenido de Mg, Si, Fe. Esto es congruente con los resultados de DRX, cuyas fases cristalinas mineralógicas resultaron ser Antigorita, Willemseita y Crisotilo, siendo la Antigorita y Crisotilo responsables de su fibrosidad. Ver figura 10.



Figura 10. MEB y EDS de la Serpentina.

La Aventurina mostró una morfología poliédrica con pequeños agregados brillantes. El análisis por EDS revelo el contendido de Si, Cr, Al, Fe, K. La congruencia con DRX, es que resultó ser SiO_2 en su forma de cuarzo y Fuchsita conocida como Cromo Muscovita. La Fuchsita es una mica verde, brillante, laminar.



Figura 11. MEB y EDS de la Aventurina.

La morfología observada en la Zoisita no fue homogénea, contenía partículas con formas poliédricas y otras eran semejantes a gránulos porosos.

Por EDS se determinó el contenido de K, Al, Ca, Fe, Cr, Mn, Si, F, B, lo cual se asume que es compatible con los resultados de DRX, que mostro el contenido de las fases cristalinas mineralógicas de Zoisita, Edenita esta última es un Borosilicato, además de contener Corundum que es Corindón o Rubí y Zafiro.

Cuando esta muestra se manipulo haciendo cortes y fragmentación, se encontró que en su interior contenía fragmentos de color púrpura debido al manganeso. Ver figura 12.



Figura 12. MEB y EDS de la Zoisita.

Conclusiones

La manipulación de las cinco muestras fue muy interesante e importante, porque el exterior de los minerales no fue igual a lo encontrado en su interior. Cuando las muestras fueron fragmentadas, inmediatamente se observaron fibras en las muestras del Jade Imperial y Serpentina. En tanto, en las muestras de Nefrita y Aventurina fue posible identificar a simple vista las pequeñas laminitas de mica brillante unas de color oro en la Nefrita y laminitas brillantes de color verde en la Aventurina. En el interior de la muestra de la Zoisita, se encontró grandes agregados de color purpura debido al contenido de manganeso. En la figura 3 se puede observar que en el exterior de todas las muestras se aprecia un color verde, aunque de diferentes tonalidades, pero todas de color verde, lo que induce a contenido de Cromo, Hierro, Níquel o Cobre. En esa misma figura se puede observar también la diferencia de textura, algunos fibrosos, otros vítreos y otros brillantes.

Por otra parte, cuando estas muestras fueron molidas, se observó cierta dificultad; en el orden de menor a mayor dureza, resulto Nefrita<Aventurina<Zoisita. En el orden de menor a mayor fibrosidad y sedosidad están Serpentina<Jade imperial. Esto puede dar un indicio de manejabilidad de las muestras para poder generar las réplicas de las figurillas de la Ofrenda 4 de la Venta Tabasco. La recomendación sería trabajar con las muestras de Jade Imperial o Serpentina por su fibrosidad y sedosidad.

Con los resultados obtenidos por Difracción de Rayos – X, se logró determinar todas las fases cristalinas mineralógicas que constituyen cada una de las cinco muestras estudiadas; obteniéndose patrones de Difracción, que incluyen los números de los PDF, que significa Powder Diffraction File, de la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), por lo que se puede asumir que la interpretación de los datos de las señales de difracción son acertados y concluyentes para cada una de las fases cristalinas determinadas.

Mediante los estudios realizados por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos -X, fue posible establecer las diferencias de morfología y contenido elemental químico, estableciendo que el color verde esta dado por el contenido de Hierro y Cromo y el color purpura es debido al contenido de Manganeso.

Estos estudios muestran la autenticidad de cada una de las muestras en cuanto a sus fases cristalinas mineralógicas establecidas. Cabe aclarar que se les ha dado nombres diferentes y que en contenido en fases cristalinas de minerales puede diferir dependiendo de la procedencia de las muestras, incluso si son de origen natural o sintético. Es decir, las muestras naturales presentan mayor diversidad en su contenido que las sintéticas, en las que comúnmente se encuentras sustancias químicas muy puras. En este caso las muestras son de origen natural.

Referencias

Cyphers Ann (2015). La ofrenda 4 de la Venta, Tabasco, *Arqueología Mexicana*, Editorial Raíces S. A. de C. V., 131, pp 40-41.

Diehl Richard A. (2005). The Olmecs: America's First Civilization, Ed. Thames & Hudson, London, U. K. ISBN 0-500-28503-9.

Drucker Philip, Heizer Robert F., Squier Robert J. (1959). Excavations at La Venta, Tabasco, Bureau of American Ethnology, Bulletin 170, Smithsonian Institution, Washington, D. C.

Gilles Susan D. (2008). The architectural History of La Venta Complex A: A reconstruction based on the 1955 field records, informed FAMSI, http://www.famsi.org/reports/07054/

Hurlbut Cornelius S., Klein Cornelis, (1996). Manual de Mineralogía: basado en la obra de J. D. Dana, editorial Reverté, 21 reimpresión en 2006, ISBN 8429146067, 9788429146066.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), with Powder Diffraction File (PDF). (1997 – 2018). 12 Campus Blvd., Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

Magaloni Kerpel Diana y Filloy Nadal (2013). La Ofrenda 4 de La Venta: Un tesoro Olmeca reunido en el Museo Nacional de Antropología. Estudios y catálogo razonado, INAH, México.

Taube Karl (2004). The Origin and Development of Olmec Research, in Olmec Art at Dumbarton Oaks, Ed. Dumbarton Oaks, Washington, D. C.

Nanoquímica

Estudio de sensibilidad y crecimiento de Nanoestructuras bajo los potenciales de Morse y Lennard Jones

Barrón Romero Carlos*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: cbarron@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-2435-6645

Recibido:
15/mayo/2022

Aceptado:
11/agosto/2022

Palabras clave:
Quí micade materiales,
Nanoquí mica,
Dinamica molecular

Keywords:
Materials chemistry
Nanochemistry,
Molecular dynamics

RESUMEN

La descripción de los cambios geométricos al agregar o quitar una partícula a las pequeñas nanoestructuras óptimas bajo los denominados buenos potenciales a pares es un problema de abierto y de difícil solución. Este trabajo presenta un novedoso estudio de sensibilidad y de clasificación automática por sus núcleos de cúmulos de mínimo potencial bajo el potencial de Lennard Jones y Morse con dos aproximaciones que varían ligeramente el ancho del valle de atracción de Lennard Jones. Los resultados muestran cómo crecen y decrecen los cúmulos de mínimo potencial y como se afectan sus formas geométricas y núcleos por las pequeñas variaciones de los potenciales, mostrando claramente que el crecimiento y decrecimiento es muy sensible a las pequeñas variaciones de la función de potencial. Este trabajo es parte de la investigación de nanoestructuras de mínimo potencial global de Lennard Jones y Morse para cúmulos desde 2 hasta 2063 partículas.

ABSTRACT

The description of the geometric changes when adding or removing a particle to the small optimal nanostructures, under the so-called good pairwise potentials is an open problem and difficult to solve. This paper presents a novel sensitivity and automatic classification study for its cores of minimum potential cumulus under the Lennard Jones and Morse potential with two approaches that slightly vary the width of the Lennard Jones' valley of attraction. The results show how the clusters of minimum potential grow and decrease and how their geometric shapes and nuclei are affected by the small variations of the potentials, clearly showing that the growth and decrease is very sensitive to the small variations of the potential function. This work is part of Lennard Jones and Morse's investigation of global minimum potential nanostructures for clusters from 2 to 2063 particles.

Introducción

Hay una gran literatura sobre los clústeres de Lennard Jones (Hartke, 2002; Morse, 1929; Hoare y McInnes, 1983; Northby, 1987; Maier et al., 1992; Maranas y Floudas, 1994; Deaven y Ho, 1995; Barrón-Romero et al., 1997; Leary, 1997; Wales y Doye, 1997; Doye, 1998; Wolf y Landman, 1998; Leary, 1999; Hartke, 1999; Barrón-Romero et al., 1999; Wille, 1999; Solov'yov et al., 2003; Jiang et al., 2003; Huang et al., 2002; Cai et al., 2002a; Cai et al., 2002b; Jiang et al., 2003; Shao et al., 2004a; Xiang et al., 2004b; Xiang et al., 2004a; Shao et al., 2004b; Barrón-Romero, 2005; Shao et al., 2005; Doye, 2006; Dittner y Hartke, 2016).

Los clústeres Jones (LJ) y Morse basados en el potencial del mismo nombre han sido usado como modelos predictivos (ver *Cambridge Cluster Database* (CCD), Wales et al., 1995). Este trabajo presenta un estudio de los núcleos de los clústeres Morse y Lennard Jones. El parámetro de Morse con valor 6 se sugiere en CCD como un valor de similitud con el potencial LJ. Por otro lado, el parámetro de Morse de valor 5.3554 se determinó para crear un valle de atracción ligeramente más ancho que el valle de atracción de LJ. En lo sucesivo, MR se refiere al potencial de Morse con valor 6, y MO se refiere al potencial de Morse con valor 5.3554. Las figuras 1 y 2 muestran las similitudes y diferencias entre MR, LJ y MO. La cercanía de los potenciales es para determinar la sensibilidad, o sea la estabilidad de los posibles nano cúmulos de mínimo potencial global si hubiera ligeras variaciones termodinámicas o mecánicas durante los procesos de fusión de partículas (Doye y Wales, 1995; Haberland et al., 2005). Experimentalmente se han encontrado variaciones geométricas entre las predicciones de los modelos y los nano cúmulos creados artificialmente.

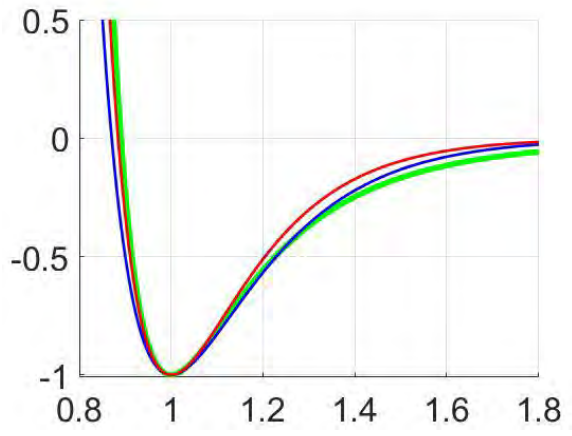


Figura 1. Potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

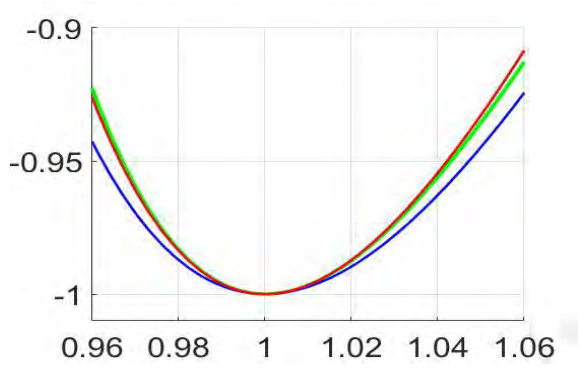


Figura 2. Valle de atración de los potenciales de MR (rojo, angosto), LJ (verde, referencia) y MO (azul, ancho).

Metodología

La experimentación y las simulaciones para predecir características geométricas y de crecimiento de los nano cúmulos de partículas es un proceso complejo entre el modelo, las condiciones experimentales y los materiales (Solov'yov et al., 2003; Doye y Wales, 1995; Haberland et al., 2005).

Morse y Lennard Jones son dos funciones de potencial de Van Der Waals que cumplen las propiedades de un buen potencial a pares (Pardalos et al., 1994):

$$LJ(d) = \frac{1}{d^{12}} - \frac{2}{d^{6}} \qquad \text{y}$$

$$\text{Morse}\,(\delta, \text{d}) = e^{\delta(1-d)}\left(e^{\delta(1-d)} - 2\right).$$

donde d es la distancia entre partículas. Note que MR(d)=Morse (6, d) y MO(d) = Morse (5.3554, d).

Un conjunto de n puntos de 3D se denota como oPTn_núcleo o lPTn_núcleo donde núcleo está dado por la figura de la tabla 1, n es el número de partículas, PT es MR, LJ o MO y el potencial completo del conjunto o cúmulo de puntos está dado por

$$\text{PT (oPTn_núcleo)} = \sum_{1\le i<j\le n} PT(d_{i,j})$$

donde $d_{i,j}$ es la distancia Euclidiana entre las partículas i e j. En este trabajo solo se consideran los nano cúmulos de coordenadas que cumplen con ser los posibles cúmulos mínimos globales (oPTn_núcleo), i.e. PT (o PTn_núcleo) ≤ PT (lPTn_núcleo) para los "conocidos" nano cúmulos lPTn_núcleos obtenidos por minimización local. El método de minimización local es L-BFGS-B (*Limited-memory of the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm* (Byrd et al., 1995; Morales y Nocedal, 2011). La tabla 1 contiene solamente los núcleos que

aparecen en los posibles nano cúmulos de mínimo potencial conocidos.

Otros autores han publicado listas de nucleos (Dittner y Hartke, 2016; Solov'yov et al., 2003; Hoare y McInnes, 1983).

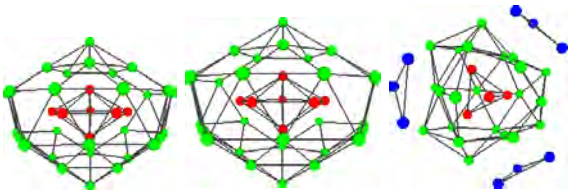


Figura 3. oMR35_N7PBP, oLJ35_N7PBP y oMO35_N4T.

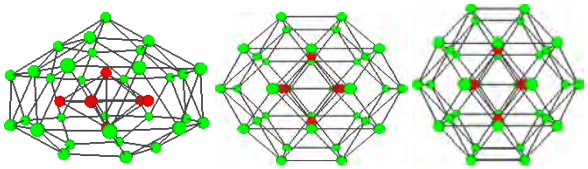
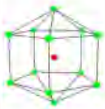


Figura 4. oMR38_N7PBP, oLJ38_N6OC y oMO38_N6OC.

La vizualización de los clusteres en capas alrededor de un núcleo se muestra en las figura 3 y 4. Es fuera de lo común organizar del centro hacia el exterior en capas rodean al centro, porque en la vidad diaría la fuerza de gravedad organiza estructuras estables en forma de piramides. En 3D las nano estructuras tienden a organizarce como si el nucleo flotara al centro y se redeara de capas de párticulas.

Tabla 1. Distribución y figuras de los núcleos de los posibles cúmulos óptimos globales.

Núcleo	Figura	*MR* #	*LJ* %	*MO*	Núcleo	Figura	*MR* #	*LJ* %	*MO*
N4T		71	3.45%		N7PBP		670	32.52%	
		79	3.83%				626	30.39%	
		116	5.63%				501	24.32%	
N5BT		222	10.78%		N13IR		504	24.47%	
		195	9.47%				562	27.28%	
		312	15.15%				4	0.19%	
N6OC		1	0.05%		N12IC		365	17.72%	
		2	0.10%				398	19.32%	
		2	0.10%				692	33.59%	
					N13IC		227	11.02%	
							198	9.61%	
							433	21.02%	
	MR	294	14.27%			MR	1766	85.73%	
	LJ	276	13.40%			LJ	1784	86.60%	
	MO	430	20.87%			MO	1630	79.13%	

La heuristica para determinar automaticamente la organización y visualización a partir del núcleo sigue los pasos:

(1) Determina los posibles vecinos de cada partícula cuya distancia ≤1.3. Tales pares determinan al conjunto B de las aristas denominadas ligas (bonds). Nota: El valor 1.3 fue determinado de los experimentos númericos para la determinación de las posibles nanoestructuras de mínimo potencial de este trabajo.

(2) Determina el centro de masa del conjunto de particulas,

(3) Selecciona el grafo completo en 3D que corresponda con la forma geometríca de un nucleo.

(4) Por medio del algoritmo de grafos BFS (*breast first search algorithm*) y el conjunto B organiza las capas a partir del nucleo del paso anterior.

Resultados y discusión

La determinación de los posible nano cúmulos de mínimo potencial global para MR, LJ and MO se determinaron númericamente por un algoritmo evolutivo por un periodo de 3 años. Los resulatdos obtenidos son mejores o iguales a los conocidos a la fecha (CCD, Wales et al., 1995, Shao et al., 2004b; Dittner y Hartke, 2016).

Las siguientes figuras 5, 6, 7, 8, muestran las concidencias en los núcleos de la tabal 1 conforme crecen o decrecen los clusteres. Las coincidencias se dan cuando coinciden sobre la linea de un nucleo los colores de las lineas verticales rojo (oMRn_núcleo), verde (oLJn_núcleo) y azul (oMOn_núcleo).

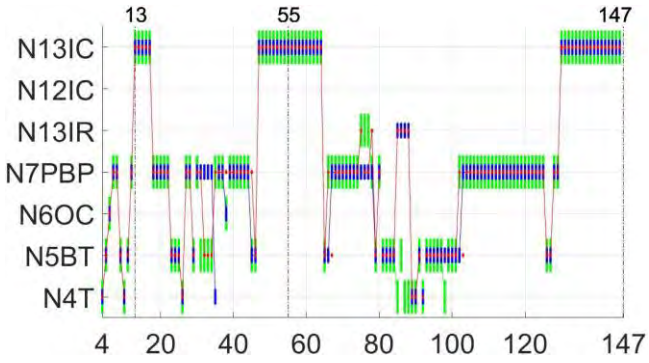


Figura 5. Dinamica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 4 a 147 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

En el intervalo de 4 a 147 partículas las nanoestructuras coinciden mayoritariamente en sus núcleos, pero no hay variaciones del núcleo en 35 y 38 partículas como se

muestra en las figuras 3 y 4. Alrededor de los números mágicos 13, 55 y 147 es notable la coincidencia de los tres potenciales MR. LJ y MO.

La aparición de estructuras de núcleo N13IR se manifiesta por lo general en las nanoestructuras de LJ entre 70 y 80. Y luego hay nanoestructuras de nucleo N13IR para MR y MO en 85 y 95.

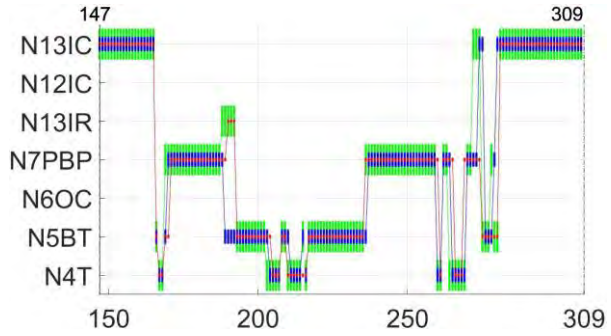


Figura 6. Dinámica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 147 a 309 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

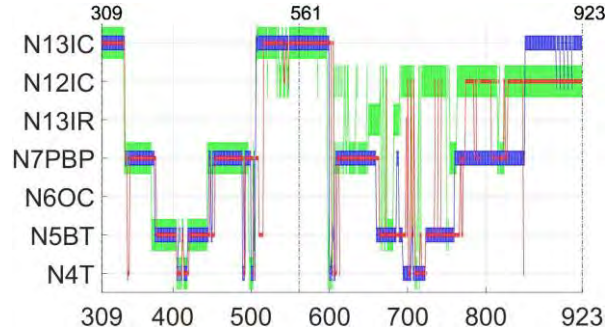


Figura 7. Dinamica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 309 a 923 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

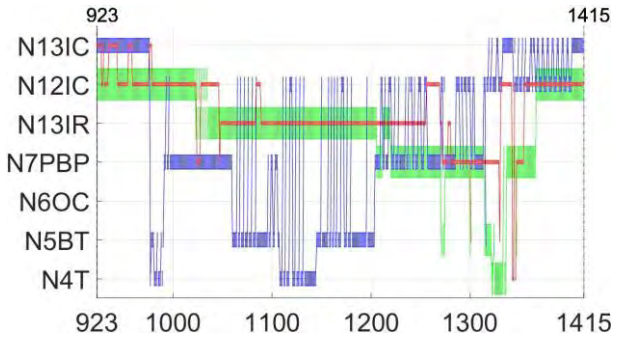


Figura 7. Dinamica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 147 a 309 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

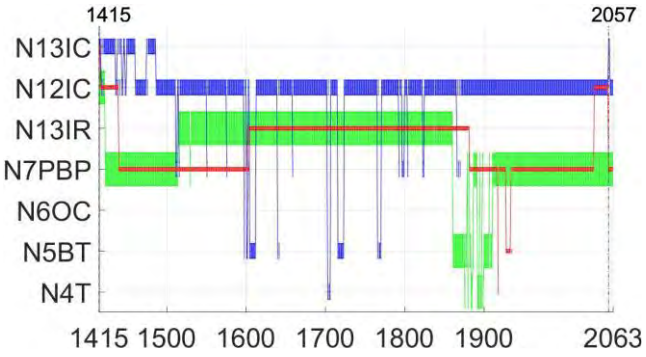


Figura 8. Dinamica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 1415 a 923 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

En la figura 9 se exhibe el histograma de la distribución de los núcleos de los posibles cúmulos óptimos globales de los potenciales de MR en color rojo; LJ en color verde; y MO en color Azul.

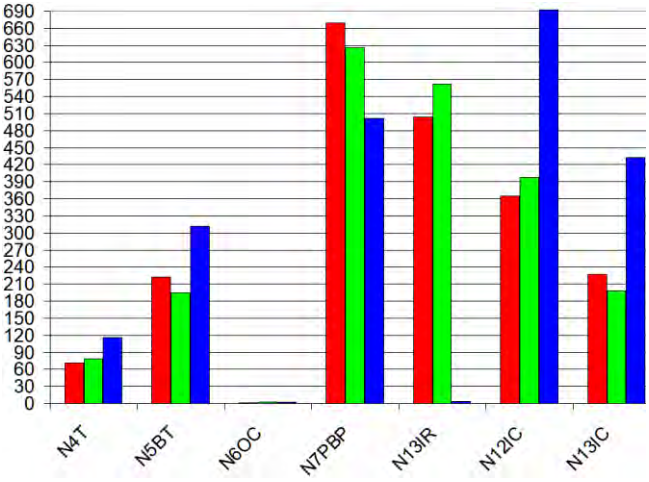


Figura 9. Histograma de la distribución de los núcleos de los posibles cúmulos óptimos globales de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

Conclusiones

Las geometrías pentagonales a partir de los núcleos N7PBP, N13IR, N12IC y N13IC son importantes para validar los resultados por ser las una de las tres formas más abundantes de complejos metálicos y se destaca claramente en el histograma de la Figura 9 y la tabla 1. Los porcentajes de las formas pentagonales de las nano estructuras que son posiblemente óptimos globales para MR, LJ y MO son 85.73%, 86.60% y 79.13% respectivamente.

La similaridad de los cúmulos de los tres potenciales MR, LJ y MO es manifiesta en el rango de 4 a 561.

En el intervalo de 4 a 2063 los posibles cúmulos de mínimo potencial de MR y LJ coinciden más que los correspondientes LJ y MO.

El núcleo N6OC solo aparece en 5 nanoestructuras: oMR6_N6OC, oLJ6_N6OC, oMO6_N6OC, oLJ38_N6OC y oMO38_N6OC. Siendo notable la diferencia de nucleos N7PBP y N6OC para 38 partículas de MR y LJ que se muestra en la figura 4. Igualmente es notable la diferencia geométrica causada por los nucleos N7PBP y N4T de 35 partículas entre LJ y MO respectivamente.

Es notable que para los cúmulos de MO (azul) en el rango de 1415 a 2063 partículas se tenga mayoritariamente nucleos pentagonales N12IC y N13IC y en todos los números mágicos 13, 55, 147,309, 561, 923, 1415, 2057 las nanoestructuras MO tienen núcleo N13IC.

En general la fusión experimental o sea la creación artificial de nanoestructuras de minima energia potencial no resultará en un caso particular, porque los posibles cúmulos de mínimo potencial son muy sensibles a las pequeñas variaciones de los potenciales MR, LJ y MO.

Referencias

Barrón-Romero, C., (2005). Minimum search space and efficient methods for structural cluster optimization. arXiv, http://arxiv.org/ abs/math-ph/0504030. To honor the CIMAT's XXV Anniversary.

Barrón-Romero, C., Gómez, S., y Romero, D., (1997). Lower Energy Icosahedral Atomic Cluster with Incomplete Core. *Applied Mathematics Letters*, 10(5):25-28.

Barrón-Romero, C., Gómez, S., Romero, D., y Saavedra, A., (1999). A Genetic Algorithm for Lennard-Jones Atomic clusters. *Applied Mathematics Letters*, 12:85-90.

Beale, E. M. L., (1972). A derivation of conjugate-gradients. In Lootsma, F., editor, Numerical methods for nonlinear optimization. Academic Press.

Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J., y Zhu, C., (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. SIAM, *Journal on Scientic Computing*, 16(5):1190-1208.

(Cai et al., 2002a) Cai, W., Feng, Y., Shao, X., y Pan, Z. (2002a). Optimization of Lennard-Jones atomic clusters. *Theochem*, 579:229-34.

Cai, W., Jiang, H., y Shao, X., (2002b). Global optimization of Lennard-Jones clusters by a parallel fast annealing evolutionary algorithm. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences,* 42(5):1099-1103.

Deaven, D. M. y Ho, K. M., (1995). Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm. *Physical Review Letters,* 75(2):288-291.

Dittner, M. y Hartke, B., (2016). Conquering the hard cases of Lennard-Jones clusters with simple recipes. Computational and Theoretical Chemistry.

Doye, J. P. K., (1998). Thermodynamics and the global optimization of Lennard-Jones clusters. *Journal of Chemical Physics,* 109(19):8143-8153.

(Doye, 2006) Doye, J. P. K., (2006). Physical Perspectives on the Global Optimization of Atomic Clusters, pages 103{139. Springer US, Boston, MA.

Doye, J. P. K. y Wales, D. J., (1995). Magic numbers and growth sequences of small face-centred-cubic and decahedral clusters. *Chemical Physics Letters*, 247:339{347.

Gómez, S. y Barrón-Romero, C., (1991). The Exponential Tunneling Method. Technical Report Research Report 3(1), IIMAS-UNAM.

Haberland, H., Hippler, T., Donges, J., Kostko, O., Schmidt, M., y Issendorff, B. V., (2005). Melting of Sodium Clusters: Where Do the Magic Numbers Come from? *Physical Review Letters*, 94:035701-4.

Hartke, B., (1999). Global Cluster geometry Optimization by a Phenotype Algorithm with Niches: Location of Elusive Minima, and Low-Order Scaling with Cluster Size. *Journal of Computational Chemistry*, 20(16):1752-1759.

Hartke, B., (2002). Structural transitions in clusters. Angewandte Chemie International Edition, 41(9):1468-1487.

Hoare, M. R. y McInnes, J. A., (1983). Morphology and statistical statics of simple microclusters. *Advances in Physics,* 32(5):791-821.

Huang, H. X., Pardalos, P. M., y Shen, Z. J., (2002). Equivalent formulations and necessary optimality conditions for the Lennard-Jones problem. *Journal of Global Optimization,* 22(1-4):97-118.

Jiang, H., Cai, W., y Shao, X., (2003). New lowest energy sequence of marks' decahedral Lennard-Jones clusters containing up to 10,000 atoms. *Journal of Physical Chemistry A,* 107(21):4238-4243.

Leary, R. H., (1997). Global Optima of Lennard-Jones Clusters. *Journal of Global Optimization*, 11(1):35-53.

Leary, R. H., (1999). Tetrahedral global minimum for the 98-atom Lennard-Jones cluster. *Physical Review E*, 60(6):6320-6322.

Maier, R., Rosen, J., y Xue, G., (1992). A discrete-continuous algorithm for molecular energy minimization. In Proceedings. Supercomputing '92. (Cat. No.92CH3216-9), 16-20 Nov. 1992, *Proceedings. Supercomputing* '92. (Cat. No.92CH3216-9), pages 778-786.

Maranas, C. D. y Floudas, C. A., (1994). Global minimum Potential Energy Conformations of Small Molecules. *Journal of Global Optimization*, 4(2):135-170.

Morales, J. L. y Nocedal, J., (2011). Remark on. algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound constrained optimization. ACM Transactions on Mathematical Software, (7).

Morse, P. M., (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.,* 34:57-64.

Northby, J. A., (1987). Structure and binding of Lennard-Jones clusters: 13 ≤ n ≤ 147. *Journal of Chemical Physics*, 87(10):6166-6177.

Pardalos, P. M., Shalloway, D., y Xue, G. L., (1994). Optimization methods for computing global minima of nonconvex potential-energy functions. *Journal of Global Optimization,* 4(2):117-133.

Shao, X., Jiang, H., y Cai, W., (2004a). Parallel random tunneling algorithm for structural optimization of Lennard-Jones clusters up to n = 330. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 44(1):193-199.

(Shao et al., 2004b) Shao, X., Xiang, Y., y Cai, W., (2004b). Formation of the central vacancy in icosahedral Lennard-Jones clusters. *Chemical Physics*, 305(1-3):69-75.

Shao, X., Xiang, Y., y Cai, W., (2005). Structural Transition from Icosahedra to Decahedra of Large Lennard-Jones Clusters. Personal Communication.

Solov'yov, I. A., Solov'yov, A. V., y Greiner, W., (2003). Fusion process of Lennard-Jones clusters: global minima and magic numbers formation. ArXiv Physics e-prints, pages 1-47.

Wales, D. J. y Doye, J. P. K., (1997). Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*., 101(28):5111-5116.

Wales, D. J., Doye, J. P. K., Dullweber, A., Hodges, M. P., Naumkin, F. Y., Calvo, F., Hernández-Rojas, J., y Middleton, T. F., (1995). The Cambridge Cluster Database, Lennard-Jones clusters.
https://www-wales.ch. cam.ac.uk/CCD.html.

Wille, L. T., (1999). Lennard-Jones Clusters and the Multiple-Minima Problem. *Annual Reviews of Computational Physics,* VII:25-60.

Wolf, M. y Landman, U., (1998). Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(30):6129-6137.

Xiang, Y., Cheng, L., Cai, W., y Shao, X., (2004a). Structural distribution of Lennard-Jones clusters containing 562 to 1000 atoms. *Journal of Physical Chemistry A,* 108(44):9516-9520.

Xiang, Y., Jiang, H., Cai, W., y Shao, X., (2004b). An Efficient Method Based on Lattice Construction and the Genetic Algorithm for Optimization of Large Lennard-Jones Clusters. *J. of Physical Chemistry A,* 108(16):3586-92.

Polímeros

Elaboración de materiales poliméricos a base de polisulfona para la remoción de plomo de medios acuosos

Acuña Nicolás Jessica, Pérez Silva Irma, Ibarra Ortega Israel Samuel, Galán Vidal Carlos Andrés, Páez Hernández María Elena*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

*Autor para correspondencia: paezh@uaeh.edu.mx ORCID *: 0000-0003-0118-6049

Recibido:
27/mayo/2022

Aceptado:
23/junio/2022

Palabras clave:
Plomo,
fibras,
injerto

Keywords:
Lead,
fibers,
grafting

RESUMEN

Se elaboraron fibras de polisulfona (PSf) con injertos de ácido acrílico (AA) para la eliminación de iones plomo presentes en soluciones acuosas. El AA se injertó con éxito en PSf mediante un proceso por radicales libres variando la temperatura del proceso de injerto, la concentración de AA y de la solución iniciadora ($(NH_4)_2S_20_8/K_2S_2O_5$), empleando un diseño de experimentos factorial 2^3. El grado de injerto fue estimado mediante el método de azul de toluidina (TBO). Las fibras PSf-AA se caracterizaron por SEM e IR, mientras que la extracción de plomo se analizó empleando un diseño 2^4 en un sistema discontinuo obteniéndose que a pH 5, un tiempo de contacto de 90 minutos, fuerza iónica 1M y 20 mg de fibras injertadas, es posible tener un 70.02% de remoción. El isoterma de adsorción arrojó una capacidad máxima de adsorción de 2.47 $mg_{Pb(II)}/g_{fibra}$.

ABSTRACT

Polysulfone (PSf) fibers with acrylic acid (AA) surface grafts were made and extraction of lead ions from aqueous solutions was examined. AA was successfully grafted on PSf by free radical grafting. The effects of grafting temperature, AA concentration and starter solution concentration ($(NH_4)_2S_20_8/K_2S_2O_5$) are discussed, the degree of grafting was estimated by the toluidine blue method (TBO). PSf-AA fibers were characterized by SEM and IR, at 1728 cm^{-1} grafting of AA on PSf was confirmed. The extraction of lead at pH 5, contact time of 90 minutes, ionic strength 1M and 20 mg of grafted fibers was analyzed in a discontinuous system, 70.02% was obtained. An adsorption isotherm study was performed, which showed a maximum adsorption capacity of 2.47 $mg_{Pb(II)}/g_{fiber}$.

Introducción

En la actualidad la contaminación del agua se ha convertido en un desafío global debido al problema de abastecimiento que genera. Se conoce que una de las principales fuentes de contaminación es la presencia de metales pesados, los cuales pueden causar graves efectos sobre la salud (Rani et al., 2019). Por ello, la extracción de iones metálicos de soluciones acuosas ya sea para el control de la contaminación, para su recuperación o bien para su cuantificación, ha adquirido una importancia creciente en los últimos años (Coskun y Soykan, 2006). Las técnicas convencionales que se han utilizado para eliminar iones metálicos incluyen principalmente la precipitación y el intercambio iónico entre otros. Sin embargo, éstas en ocasiones no permiten su eliminación cuando los iones se encuentran en concentraciones muy bajas (Vilar et al., 2005). Por otra parte, los iones metálicos se pueden eliminar por adsorción en diversas fases sólidas, para lo cual se han utilizado adsorbentes como carbón activado y óxidos metálicos, entre otros (Coskun y Soykan, 2006). Asimismo, se han evaluado diversos materiales poliméricos como adsorbentes, los cuales pueden estar presentes en configuraciones tales como tubular, plana o esférica (Costa y Cabral, 2012). Los materiales poliméricos tipo tubular o fibra tienen como característica grandes áreas superficiales lo que contribuiría a alcanzar buenos porcentajes de extracción. Con el fin de mejorar las propiedades de adsorción de los materiales poliméricos han surgido técnicas para su modificación, una de la cuales consiste en injertarle monómeros funcionales para que éstos interaccionen más fuertemente con los iones metálicos, obteniendo así una extracción más enfocada a algún metal en particular así como una mayor capacidad de adsorción (Senthamizhan et al,. 2016). Un método de modificación química muy utilizado es el injerto en la superficie a través de la polimerización por radicales libres (Wang et al., 2006), proceso que se verifica en dos etapas y en donde primero se crean sitios activos sobre el polímero base mediante el uso de radiación o de una disolución iniciadora, por ejemplo. Posteriormente se lleva a cabo la modificación química del polímero, mediante la reacción con una especie de interés. Los materiales así elaborados poseen una alta estabilidad, un fácil manejo y una fuerte afinidad hacia los iones metálicos debido a los grupos funcionales injertados, lo cual mejora la capacidad de adsorción y selectividad.

Por lo anterior, en este trabajo se preparó un material polimérico injertado que fuera útil para la remoción de iones metálicos, el cual se evaluó por medio de la extracción de plomo. Esto, debido a que el plomo se encuentra dentro de los diez metales más tóxicos de acuerdo con la OMS y a que, debido a su amplia utilización en diversas aplicaciones industriales, los iones plomo pueden encontrase en medios acuosos, siendo así una fuente común de exposición a este elemento (Li y Bai 2006).

El material obtenido fue de tipo fibra y tuvo como polímero base a la polisulfona, la cual se injertó con ácido acrílico por medio de un proceso que involucró una solución iniciadora de persulfato de amonio/metabisulfito de potasio. Para su preparación se analizaron los efectos de diferentes condiciones reactivas sobre el proceso de injerto. Las fibras obtenidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja (IR). Asimismo, se estudió la capacidad de adsorción de las fibras hacia iones plomo mediante un sistema en *batch*, modificando el tiempo de contacto, el efecto del pH, la concentración inicial de iones plomo y la fuerza iónica, a la vez que se determinaron los parámetros termodinámicos de sorción conforme al modelo de Langmuir.

Metodología

Materiales

Para la elaboración de las fibras injertadas se utilizaron los siguientes reactivos y materiales: polisulfona (Aldrich M_n= 26,000), cloroformo y acetona (ambos J.T. Baker 99.9%), y un aerógrafo de acción simple con depósito de vidrio y compresor de 25 L de 4.2 CFM y 40 PSI. En las reacciones de injerto se usó ácido acrílico (Aldrich 99%), metabisulfito de potasio (Sigma 98%) y persulfato de amonio (Merck grado ACS). Para la estimación del grado de funcionalización con ácido acrílico, se usó azul de toluidina (Sigma 85%), y en los experimentos de adsorción de plomo se utilizó nitrato de plomo (J.T. Baker 99.3%) para la preparación de la disolución madre. Otros reactivos utilizados para el estudio de otras variables fueron nitrato de potasio (Aldrich 98%), ácido nítrico (J.T. Baker 69%) e hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich 98%). Todas las disoluciones acuosas se prepararon con agua desionizada (sistema Milli-Q, Millipore) con una resistividad no menor a 18 MΩ cm.

Fabricación de las fibras de polisulfona

El proceso para la fabricación de las fibras comenzó con la preparación de una solución homogénea del polímero polisulfona (PSf) al 10% p/v en una mezcla binaria de disolventes de cloroformo y acetona (4:1). La solución de polímero resultante se sometió a la técnica de hilado por soplado, empleando un suministro de gas a alta presión el cual la hizo pasar a través de la boquilla del aerógrafo. Al salir de la boquilla el disolvente de la solución de

polímero comienza a evaporarse debido a las fuerzas de estiramiento provocadas por el gas circundante que fluye a alta velocidad, formando así múltiples hebras que solidificadas se recogen en un colector (Figura 1) (Stojanovsk et al., 2016).

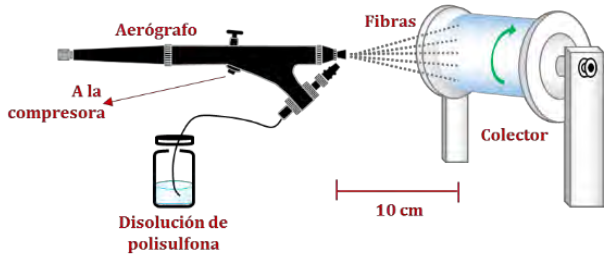


Figura 1. Esquema del proceso de preparación de las fibras de polisulfona.

Modificación de las fibras (injerto)

Antes del proceso de injerto, las fibras se cortaron a un tamaño apropiado (área aproximada de 25 mm^2) para que pudieran estar en mejor contacto con la solución. Posteriormente, una cantidad conocida de fibra de polisulfona se dejó en contacto durante 20 minutos con la disolución iniciadora de persulfato de amonio/metabisulfito de potasio. Con ello dio comienzo la formación de radicales libres a partir de reacciones redox, que atacan la columna vertebral de la polisulfona y generan sitos activos (Ganj et al., 2019). Los sitios activos permitieron el injerto de los monómeros de ácido acrílico, el cual se dejó en contacto por 100 minutos; en ambos pasos la temperatura se mantuvo controlada. Por último, las fibras injertadas (Psf-AA) se lavaron con agua desionizada con el fin de eliminar el exceso de las soluciones anteriores. La estimación de la cantidad de injerto se realizó mediante la técnica del azul de toluidina (TBO) (Ricciardi et al., 2012). El proceso de injerto se estudió mediante un diseño experimental factorial 2^3, donde se evaluó el efecto de las variables en la extracción de plomo.

Caracterización de las fibras

FTIR

Se obtuvieron espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para las fibras injertadas con un espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer Sytem 2000, para confirmar el injerto de AA en la PSf. De igual forma se analizaron las fibras de polisulfona sin injertar (Psf).

SEM

Las morfologías superficiales de PSf-AA y PSf se examinaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL IT 300 con aumento x200; las micrografías electrónicas de barrido se tomaron a un voltaje de 10 kV.

Experimentos de adsorción de plomo

Para el proceso de extracción se pesó una cantidad determinada de fibra de Psf-AA preparada bajo las mejores condiciones; éstas se mezclaron y agitaron con una solución acuosa de 10 ppm de plomo durante un tiempo fijo (proceso en *batch*). Posteriormente se separaron las fibras de la solución acuosa, la cual se analizó en un equipo de Absorción Atómica SpectrAA 880 (Varian) por flama para determinar el contenido de plomo. A fin de conocer las mejores condiciones para el proceso de extracción se realizó un diseño experimental factorial 2^4.

Determinación de la capacidad de adsorción del material polimérico

La influencia de la concentración de plomo sobre el proceso de extracción se estudió mediante la determinación de la capacidad de adsorción. Para ello se realizaron experimentos de extracción con las fibras PSf-AA partiendo de disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de plomo (1-100 ppm). Al mismo tiempo se realizó un estudio de isoterma para explicar el fenómeno de adsorción del material.

Resultados y discusión

Caracterización de las fibras obtenidas

Imágenes SEM

Las fibras obtenidas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder estudiar si existen cambios en su morfología después del proceso de injerto. Esto se confirmó con una diferencia en el diámetro promedio de las fibras, el cual aumentó de 1.82 µm para PSf, hasta 4.66µm para PSf-AA, derivado de los efectos que tienen lugar en el proceso de injerto. La figura 2 muestra las imágenes obtenidas.

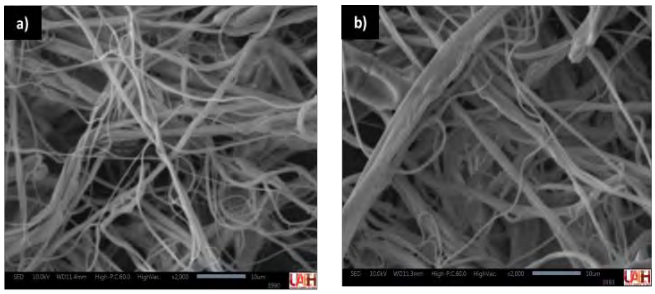


Figura 2. Microfotografías de las fibras **a)** polisulfona y **b)** polisulfona con ácido acrílico 1.6M.

Análisis FTIR

Con la finalidad de comprobar la presencia del injerto de ácido acrílico se realizó la caracterización de las fibras de polisulfona y las fibras polisulfona-acrílico mediante FT-IR. En los espectros (Figura 3) se lograron identificar los grupos funcionales presentes ya que se observan las bandas de estiramiento del grupo sulfona (O=S=O) en 1148 y 1171 cm^{-1} y el estiramiento del anillo aromático C=C-C en 1488 y 1586 cm^{-1}. En el espectro b) se puede ver la aparición de una banda débil alrededor 1728 cm^{-1} correspondiente al carbonilo del ácido acrílico, confirmando así, el proceso de injerto.

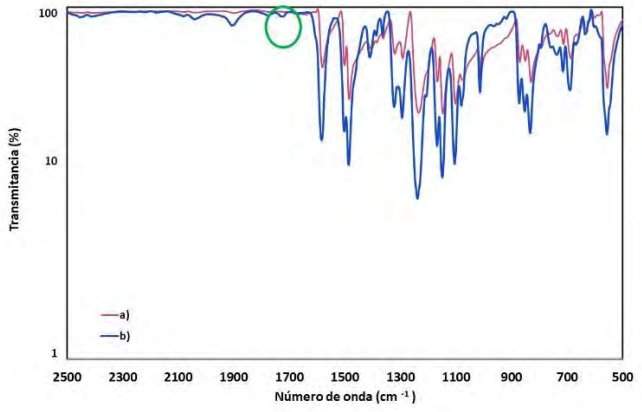


Figura 3. Espectro de IR de las fibras **(a)** polisulfona y **(b)** polisulfona injertada.

Efecto de las variables sobre la polimerización por injerto de las fibras de Psf

Para determinar las mejores condiciones para el proceso de injerto se llevaron a cabo los experimentos de un diseño factorial (DOE). Las variables estudiadas y los respectivos niveles, así como los experimentos resultantes y su porcentaje de extracción se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Experimentos realizados para la evaluación de las variables que influyen en el proceso de injerto y su efecto en el porcentaje de extracción.

Experimento	Concentración iniciadora (M)	Temperatura (^{0}C)	Concentración AA (M)	%E Pb^{2+}	%DER
1	0.015	20	1	37.75	8.68
2	0.030	20	1	47.42	3.93
3	0.015	55	1	43.59	4.24
4	0.030	55	1	35.34	3.02
5	0.015	20	1.6	49.54	5.33
6	0.030	20	1.6	49.07	3.38
7	0.015	55	1.6	56.64	9.44
8	0.030	55	1.6	41.92	8.71

De los resultados obtenidos se observa que un aumento en la concentración de la solución iniciadora no produce un mayor porcentaje de extracción. Esto se relaciona con el hecho de que ésta no solo activa a la fibra de PSf para introducir sitios activos en su esqueleto, sino que también inicia la homopolimerización, una reacción secundaria en la polimerización por injerto, ocasionando una disminución en la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo el injerto del monómero (ácido acrílico) (Russell. 2002).

En cuanto al efecto de la concentración de AA durante el proceso de injerto, se observó que al utilizar concentraciones superiores a 1.8 M, los monómeros presentes en el sistema comienzan a reaccionar entre sí convirtiendo la solución de reacción en un gel transparente que impide su unión al polímero base.

Al aumentar la temperatura la formación de radicales libres de la solución iniciadora es favorecida y estos a su vez forman una mayor cantidad de sitios activos en el polímero base (PSf). No obstante, lo anterior, es importante considerar que el aumento de la temperatura también puede favorecer la descomposición de la solución iniciadora y disminuir el grado de injerto, además de convertir la solución en un gel transparente como se mencionó anteriormente.

Considerando lo anterior, se eligieron las siguientes condiciones como las mejores para la elaboración de las fibras injertadas: temperatura del proceso de injerto 55^0 C, 1.6 M de AA y 0.015 M de la solución iniciadora.

Estimación de grupos carboxílicos con Azul de Toluidina (TBO)

Para estimar cuantitativamente la concentración de grupos COOH provenientes del injerto de AA y disponibles en las fibras, se realizaron extracciones en *batch* de azul de toluidina gracias a que el grupo amino contenido en la molécula de TBO reacciona con un grupo carboxílico superficial de la fibra en una relación 1:1

La diferencia de absorbancias de la disolución acuosa antes y después de la extracción permitió la cuantificación del número de grupos carbonilo cuando se analizó a una longitud de onda de 630nm con un espectrofotómetro de UV- Visible LAMBDA 40 (PERKIN ELMER). La cantidad resultante de grupos carbonilo en la fibra fue de $5.13x10^{-3}$ meq/g.

Efecto de las variables en la extracción de plomo

A fin de encontrar las mejores condiciones para la extracción, se evaluaron diferentes variables a través de un diseño factorial.

De acuerdo con los resultados obtenidos por el DOE, se determinó que las condiciones para alcanzar el mayor porcentaje de extracción fueron las del experimento 15 (Tabla 2).

Tabla 2. Experimentos realizados para la evaluación de las variables que influyen en el proceso de extracción.

Experimento	pH	t (min)	FI (M)	Masa (mg)	%E Pb^{2+}	%DER
1	5	10	0.001	10	37.36	4.24
2	6	10	0.001	10	46.96	9.31
3	5	90	0.001	10	45.38	7.74
4	6	90	0.001	10	56.40	6.41
5	5	10	0.100	10	49.28	6.49
6	6	10	0.100	10	48.60	6.07
7	5	90	0.100	10	57.03	4.14
8	6	90	0.100	10	62.50	2.40
9	5	10	0.001	20	38.17	8.27
10	6	10	0.001	20	52.37	1.87
11	5	90	0.001	20	50.81	4.29
12	6	90	0.001	20	53.45	2.99
13	5	10	0.100	20	58.05	3.56
14	6	10	0.100	20	61.68	8.36
15	5	90	0.100	20	70.02	0.10
16	6	90	0.100	20	68.09	2.36

Se encontró que el pH óptimo de trabajo es 5 lo cual se explica debido a que el ácido acrílico tiene un pKa=4.5; así, por debajo de ese pH el AA se encontrará protonado, lo que ocasiona que no exista interacción con los iones plomo y por lo tanto que no se lleve a cabo la extracción. Por el contrario, a valores de pH de 6 o mayores se comienzan a formar hidroxocomplejos de plomo, convirtiéndose por lo tanto en una competencia con los iones plomo "libres" para interactuar con el ácido acrílico.

Por otro lado, el tiempo de contacto es crucial para la evaluación de la rapidez del proceso de extracción, observándose en este caso que el equilibrio se alcanza a los 90 minutos.

Al incrementar la fuerza iónica mejora el proceso de extracción debido al efecto electrostático que se genera por la repulsión de cargas que existe entre el ion plomo y el catión de la sal utilizada, causando así una mayor afinidad entre los sitios activos y los iones metálicos. Sin embargo, a elevados valores de fuerza iónica el proceso de extracción se desfavorece ya que puede existir un efecto tipo pantalla entre los iones de la sal y los iones metálicos, además de existir una posible competencia por los sitios activos.

Cuando se varía la cantidad de fibra durante la extracción se observó que cuanto más adsorbente haya en el sistema, mayor es la extracción debido al aumento del número de sitios activos. No obstante, en este trabajo se observó que al usar una cantidad de masa grande se provoca que las hojas de fibras se aglomeren, disminuyendo el área de contacto de la fibra con la solución y dando como resultado un porcentaje de extracción menor (Figura 4).

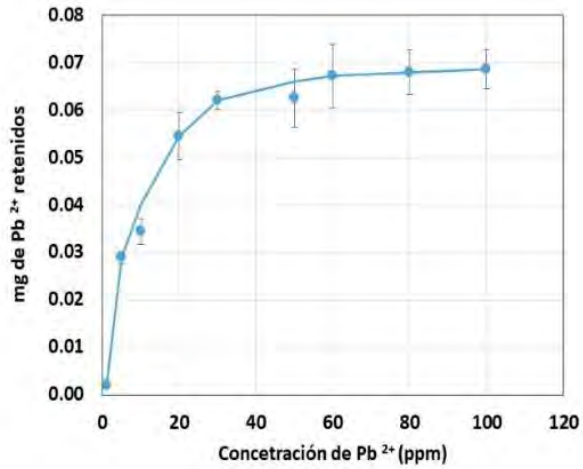


Figura 4. Cantidad de plomo retenido en la fibra injertada respecto a la concentración inicial. Condiciones: 30mg de fibra injertada, 5 ml de solución de plomo, I= 0.1 M

Con lo anterior, se definieron las siguientes variables como las mejores para este proceso: pH 5, tiempo de contacto 90 minutos, fuerza iónica 1M y 20 mg de fibras injertadas.

Efecto de la concentración inicial sobre la adsorción

La capacidad de extracción de las fibras se evaluó empleando disoluciones de diversas concentraciones de plomo. Lo que se observa en la Figura 4, es que a partir de concentraciones de 50 ppm de plomo la fibra alcanza su máximo de capacidad (2.33 mg/g).

Para explicar el fenómeno de adsorción se realizó un estudio de isoterma empleando los modelos de Langmuir y Freundlich, donde el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir representa un equilibrio entre la adsorción y desorción de moléculas en la superficie del sorbente (fibras).

Por otro lado, la isoterma de Freundlich se aplica a sistemas heterogéneos en los que la adsorción es reversible y no está definida por la formación de una monocapa de adsorbato (Khayyun y Mseer, 2019).

Los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo (Langmuir R^2 =0.9819 y Freundlich R^2=0.6980) muestran que la adsorción de plomo en las fibras se ajusta al modelo de isoterma de Langmuir, con los parámetros termodinámicos muestrados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos obtenidos con el modelo de Langmuir.

Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_{L1}	R_{L2}	Q_{exp} (mg/g)
2.47	0.15	0.92	0.06	2.33

Si bien la capacidad máxima de las fibras elaboradas se encuentra por debajo de lo reportado con otros materiales similares (Tabla 4), es suficiente para realizar la remoción de plomo de manera satisfactoria y con la ventaja de que su proceso de elaboración es más sencillo y económico, al mismo tiempo que se mantiene una gran área superficial de la fibra.

Tabla 4. Capacidades máximas de diferentes fibras empleadas en la remoción de plomo.

Material de elaboración de las fibras*	Capacidad (mg/g)	Referencia
Polisulfona con injerto de ácido acrílico	2.47	Este trabajo
Carbón sobre Poliacrilonitrilo/Polimetilmetacrilato	7.10	Mahar, 2019
Nanopartículas magnéticas inmovilizada en acetato de celulosa	44.05	Shalaby, 2017
Carbón activado cargadas con ZnO	92.59	Ibupoto, 2019
Poliacrilonitrilo/magnetita	156.25	Malik, 2017
Óxido de polietileno/quitosano	226.20	Aliabadi, 2013

*Todas son elaboradas por la técnica de electrohilado

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que las fibras de polisulfona injertadas con ácido acrílico son útiles para la extracción de iones plomo de medios acuosos en las mejores condiciones: 0.015 M, 55°C y 1.6 M respectivamente.

Se encontró que las mejores condiciones para la extracción fueron los siguientes: pH: 5; tiempo de contacto: 90 min, cantidad de fibra: 20 mg/5 mL y fuerza iónica: 0.1 M. con las cuales alcanzó un 70.02% de extracción de plomo.

Los resultados experimentales de adsorción se analizaron utilizando el modelo de Langmuir donde el valor del factor de separación (R_L) fue de 0.0617, el cual corresponde a un proceso de adsorción favorable y fácil de implementar.

Referencias

Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., & Parnian, M. J. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 220, 237–243.

Coskun, R., & Soykan, C. (2006). Lead (II) adsorption from aqueous solution by poly (ethylene terephthalate)-g-acrylamide fibers. *Journal of Polymer Research*, 13(1), 1-8.

Costa, C. A., & Cabral, J. S. (2012). Chromatographic and Membrane Processes in Biotechnology. New York, Estados Unidos: Springer Publishing.

Ganj, M., Asadollahi, M., Mousavi, S. A., Bastani, D., & Aghaeifard, F. (2019). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes by free radical graft polymerization of acrylic acid using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, 26(9), 1-19.

Ibupoto, A. S., Qureshi, U. A., Arain, M., Ahmed, F., Khatri, Z., Brohi, R. Z., … Ibupoto, Z. (2019). ZnO/Carbon nanofibers for efficient adsorption of lead from aqueous solutions. Environmental Technology, 1–30.

Khayyun, T. S., & Mseer, A. H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science*, 9(8), 1-8.

Li, N., & Bai, R. (2006). Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly (acrylic acid). *Industrial & engineering chemistry research*, 45(23), 7897-7904.

Mahar, F. K., He, L., Wei, K., Mehdi, M., Zhu, M., Gu, J., Kim, I. (2019). Rapid adsorption of lead ions using porous carbon nanofibers. *Chemosphere* 225, 360-367.

Malik, H., Qureshi, U. A., Muqeet, M., Mahar, R. B., Ahmed, F., & Khatri, Z. (2017). Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3557–3564.

Rani, K., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., Saranya, M., & Sudha, P. N. (2019). Banana fiber Cellulose Nano Crystals grafted with butyl acrylate for heavy metal lead (II) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 461-472.

Ricciardi, S., Castagna, R., Severino, S. M., Ferrante, I., Frascella, F., Celasco, E., ... & Rivolo, P. (2012). Surface functionalization by poly-acrylic acid plasma-polymerized films for microarray DNA diagnostics. *Surface and Coatings Technology*, 207, 389-399.

Russell, K. E. (2002). Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1007-1038.

Senthamizhan, A., Balusamy, B., Celebioglu, A., & Uyar, T. (2016). "Nanotraps" in porous electrospun fibers for effective removal of lead (II) in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(7), 2484-2493.

Shalaby TI, El-Kady MF, Zaki AHM, El-Kholy SM (2017) Preparation and application of magnetite nanoparticles immobilized cellulose acetate nanofibers for lead removal from polluted water. *Water Sci Technol Water Supply*, 17(1):176–187

Stojanovska, E., Canbay, E., Pampal, E. S., Calisir, M. D., Agma, O., Polat, Y., ... & Kilic, A. (2016). A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC advances*, 6(87), 83783-83801.

Tong, L., Chen, J., Yuan, Y., Cui, Z., Ran, M., Zhang, Q., … Xu, H. (2014). A novel lead ion-imprinted chelating nanofiber: Preparation, characterization, and performance evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8), n/a–n/a.

Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2005). Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by Gelidium and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry,* 40(10), 3267-3275.

Wang, W., Wang, L., Chen, X., Yang, Q., Sun, T., & Zhou, J. (2006). Study on the graft reaction of poly (propylene) fiber with acrylic acid. *Macromolecular Materials and Engineering,* 291(2), 173-180.

Evaluación de esferas composite de acetato de celulosa-hueso de aguacate en la remoción de cobre

Martínez Flores Francisco Javier, Páez Hernández María Elena, Ibarra Ortega Israel, Álvarez Romero Giaan Arturo, Pérez Silva Irma *

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

*Autor para correspondencia: iperez@uaeh.edu.mx ORCID: 0000-0001-7600-6706

Recibido:
29/mayo/2022

Aceptado:
28/agosto/2022

Palabras clave:
Cobre,
esferas,
acetato de celulosa

Keywords:
Copper,
spheres,
cellulose acetate

RESUMEN

La exposición prolongada a metales pesados puede ocasionar diversos problemas de salud tales como nauseas, daño a órganos como hígado o riñones e incluso problemas neurológicos. Debido a esto, es necesario contar con diversas metodologías fáciles económicas y amigables con el medio ambiente que permitan su eliminación. Para lograr lo anterior, en el presente trabajo se prepararon esferas composite de acetato de celulosa con hueso de aguacate inmovilizado por la técnica de polimerización interfacial. Las mejores condiciones encontradas para llevar a cabo la remoción de cobre son 5 mg/L de cobre a pH 6, 1 g de EM con 2,5% de HA y 90 min de tiempo de contacto con lo que se pudo remover el 77% de cobre presente en la solución acuosa.

ABSTRACT

Prolonged exposure to heavy metals can cause health problems such as nausea, damage to liver or kidney and neurological problems. Due to this, it is necessary to have easy, economical and environmentally friendly methodologies that allow its elimination. To achieve the above, in the present work, avocado seed-cellulose composite acetate spheres were prepared through the interfacial polymerization technique. The best conditions found to carry out the copper removal are 5 mg/L of copper at pH 6, 1 g of EM with 2.5% HA and 90 min of contact time, with which 77% could be removed of copper present in the aqueous solution.

Introducción

Una gran variedad de metales pesados es descargada en los cuerpos de agua como resultado de operaciones industriales como la minería, enchapado, curtiduría y producción de fertilizantes, etc., todo esto puede generar graves problemas de contaminación y salud (Sargin et al., 2015).

Dentro de este tipo de metales se encuentra el cobre, el cual es esencial para mantener buena salud pero que en altas dosis puede ser perjudicial ya que ocasiona problemas gastrointestinales, daño al hígado y problemas neurológicos (Taylor et al., 2020).

Lo anterior ha generado la necesidad de contar con diversos métodos que permitan su eliminación, entre estos se encuentra la precipitación química, la coagulación-floculación y tecnologías electroquímicas. Sin embargo, estos métodos presentan ciertas desventajas como lo son los altos costos derivados del consumo de energía o bien la gran cantidad de químicos empleados (Arbabi y Golshani, 2016).

Una alternativa para la remoción de cobre fácil, económica y amigable con el medio ambiente consiste en la implementación de compuestos de origen natural o residual disponible en grandes proporciones conocidos como biosorbentes. Aquí el proceso de remoción se lleva a cabo por la interacción electrostática de sus sitios activos (grupos carboxilo, hidroxilo, amino o sulfónico) con los iones metálicos con un rendimiento idéntico al de los solventes clásicos sin que se produzca un deterioro en el producto final (Gutiérrez et al., 2013).

Algunos de los biosorbentes que se han empleado para la eliminación de cobre son la cuasarina, la cáscara de papa, de plátano y el hueso de aguacate con excelentes capacidades de adsorción (Dai et al., 2018).

Considerando todo esto, el presente trabajo tuvo como objetivo el evaluar si el hueso de aguacate presente en la esfera composite de acetato de celulosa es capaz de aumentar el área superficial, la porosidad y la cantidad de sitios activos generados en la esfera con la finalidad de incrementar la sorción del cobre presente en la solución acuosa.

Para lograr lo anterior analizó la influencia de la cantidad de hueso de aguacate inmovilizado en la esfera composite, el pH de la fase acuosa, la carga y tamaño de la esfera y por último la masa de esferas utilizadas.

Metodología

Elaboración de las esferas composite

Lo primero que se realizó para la elaboración de las esferas composite (EC) fue la activación del hueso de aguacate. Para lograr lo anterior, el hueso de aguacate se limpió, trituro y se secó a temperatura ambiente por dos días, después, 1 g de hueso de aguacate se puso en contacto con 5 mL de ácido cítrico (J.T. Baker) 0.5 M por 2 h para posteriormente ser lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada y secado a 60^0 C, obteniéndose así, el material activado (HA).

Las esferas se prepararon mediante polimerización interfacial, para lo cual se preparó una solución polimérica al 7.5% de acetato de celulosa (M_n= 50,000, Aldrich) en N,N-dimetilformamida (J.T. Baker 99.7%). A esta solución se le agregaron diferentes cantidades de HA para posteriormente gotear la solución mediante una jeringa en un baño de solidificación que contenía una mezcla etanol-agua (1:4 $^v/_v$) y 0.02% $^p/_v$ de dodecil sulfato de sodio.

Las esferas formadas se separaron de la disolución etanólica y finalmente se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente por 12 h (Figura 1) (Ozcan, 2010). La caracterización de las EC se realizó mediante un microscopio digital ProScope HR.



Figura 1. Proceso de elaboración de las esferas composite (EC).

Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero se determinó por la técnica de inmersión. Para esto se colocaron 0.2 g EC en una solución 0.03M de NaCl (J.T. Baker) por 48 h a temperatura ambiente y un pH entre 2 y 10 (Fiol, 2009; Kataria, 2017).

Experimentos de remoción de Cu(II)

Los experimentos de remoción se realizaron en batch con una cantidad conocida de EC en agitación constante en una solución de cobre de 5 mg/L (preparada a partir de $CuCl_2.2H_2O$, J.T. Baker) durante 90 min a temperatura ambiente. la cantidad de Cu(II) presente en las fases acuosas se determinó por la técnica de Absorción Atómica por atomización en llama con un equipo Varian modelo SpectrAA 880. Todos los experimentos se realizaron por triplicado

Resultados y discusión

Caracterización de las esferas

Para realizar la caracterización de las esferas se realizaron cortes transversales en los que se puede observar la formación de poros (Figura 2). Lo anterior se puede atribuir a que al aumentar la viscosidad del medio por el incremento del HA en la solución polimérica se genera un gradiente de concentración en el baño de solidificación (Smolders, 1992).

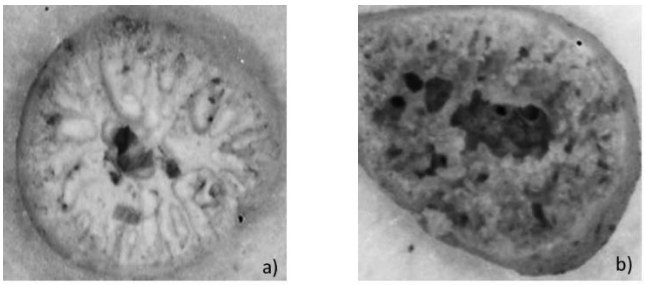


Figura 2. Vista transversal de las esferas a diversas concentraciones de HA. a) 5%, b)10%.

Es importante mencionar que el aumento de HA en la solución polimérica hace que las esferas sean mucho más rígidas lo cual puede disminuir los porcentajes de remoción.

Efecto de la concentración de HA presente en las esferas

Ya que la concentración de HA es un factor importante en la formación de las esferas, se evaluó su efecto en la remoción de cobre. Como se puede observar en la tabla 1, el porcentaje de remoción aumenta al utilizar una concentración de 2.5% de HA debido a un aumento de los sitios activos generados por los grupos funcionales del ácido cítrico durante el proceso de activación (Julius, 2015).

Tabla 1. Influencia de la concentración del HA sobre el porcentaje de remoción de Cu(II). Condiciones: 0.2 g de esferas, 10 mL de solución de 5 mg/L de Cu^{2+}.

Concentración de HA (% p/v)	Remoción de cobre (%)*
0	27.51 (2.21)
2.5	36.84 (5.51)
3.3	21.94 (8.18)
5	21.08 (0.21)
7.5	21.27 (1.81)
10	21.37 (5.68)

*CV entre paréntesis

Sin embargo, a concentraciones superiores se observa el efecto inverso, lo cual puede atribuirse a que al tener una mayor cantidad de HA en la esfera la interacción entre el analito y el sorbente se ve afectada debido a que se conduce una saturación de HA, alcanzando un equilibrio y quedando más iones metálicos en la solución (Wanja, 2015; Banerjee, 2012), por lo que, se utilizará una concentración de 2.5% de HA en la solución polimérica.

Influencia del tamaño de la esfera

Se sabe que una ventaja de la utilización de materiales poliméricos con configuración esférica en la remoción de contaminantes es el incremento del área superficial, por lo que el tamaño de las esferas es fundamental. Considerando lo anterior, se modificó la forma de goteo de la solución polimérica empleando una aguja de 0.8 x 32 mm. Esto permitió obtener un diámetro promedio de la esfera de 2 mm (una disminución aproximada del 40% del tamaño inicial) con lo cual se llegó a un porcentaje de extracción de 46.08 ± 0.81 %, siendo este tamaño el utilizado para los siguientes experimentos.

Efecto del pH

Uno de los parámetros que tienen mayor influencia en el proceso de remoción es el pH, ya que influye directamente en las propiedades superficiales del material y la especiación (Bhaumik et. al., 2014). En la tabla 2 se puede observar que a pH bajos el porcentaje de remoción disminuye, debido probablemente, a la presencia de iones hidronio (H_3O^+) que dificultan el acceso de los iones metálicos a los grupos funcionales de la superficie reduciendo así la posibilidad de unirlo al metal (Wanja, 2015).

Tabla 2. Influencia del pH sobre el porcentaje de remoción de Cu(II). Condiciones: 0.2 g de esferas 2.5% HA, 10 mL de solución de 5 mg/L de Cu^{2+}.

pH	Remoción de cobre (%)*
3	27.52 (2.21)
5	36.84 (5.51)
6	46.08 (0.81)
7	37.55 (3.15)
8	24.24 (4.00)

*CV entre paréntesis

Por otro lado, un incremento a valores de pH superiores de 6 también ocasiona una disminución en el porcentaje de remoción, lo cual puede deberse a la presencia de los grupos OH^- sobre la superficie del material y la presencia de hidroxocomplejos del cobre (Hossain, 2012; Wang, 2005). Debido a lo anterior se utilizará un pH de 6 en los siguientes experimentos.

Evaluación de la carga cero

Ya que los grupos carboxilatos presentes en las esferas son los encargados de atraer al Cu^{2+} a sus sitios de unión por medio de un intercambio iónico es preciso conocer la carga que generan la sobre la superficie del material.

De acuerdo con la figura 3, se puede observar que a valores superiores de pH aproximadamente 2.8 la superficie de las esferas se encuentra cargada negativamente lo cual facilita la remoción del cobre tal y como se muestra en la tabla 2.

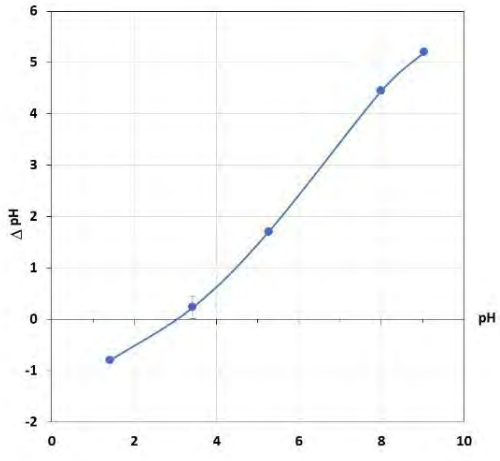


Figura 3. Determinación del punto de carga cero de las esferas modificadas con HA. Condiciones: 0.2 g de esferas al 2.5% de HA, 10 mL de solución de 0.03M de NaCl.

Lo anterior sugiere que el mecanismo por el cual se está realizando el intercambio iónico, involucra una interacción electrostática entre la superficie cargada negativamente y los cationes del cobre (Moyo et. al., 2013).

Efecto de la masa de esferas

Por último, se evaluó el efecto de la masa de esferas sobre el porcentaje de remoción de Cu(II), tal y como se muestra en la figura 4. Se puede observar que existe un incremento en la cantidad de cobre removido conforme aumenta la cantidad de EC llegando hasta aproximadamente un 77 % lo cual se puede atribuir al aumento de sitios activos disponibles durante el proceso de extracción.

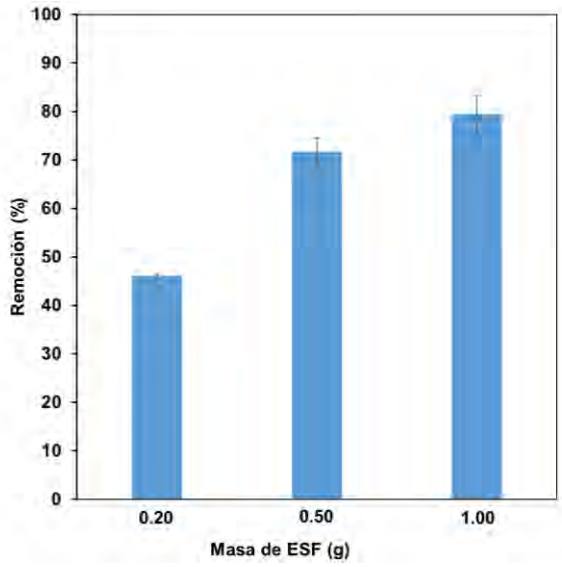


Figura 4. Efecto de la masa de esferas en la remoción de Cu(II). Condiciones: 0.2 g de esferas al 2.5% de HA, 10 mL de solución de 5 mg/L de Cu^{2+}, pH=6.

Conclusiones

De acuerdo a lo obtenido anteriormente se puede concluir que es posible llevar a cabo la remoción de cobre mediante esferas de acetato de celulosa modificadas con hueso de aguacate.

Dentro de los parámetros que influyen en el proceso de remoción de Cu(II) son, el pH de la solución, la concentración de HA y la masa de esferas empleada. Las mejores condiciones de trabajo son: 5 mg/L de cobre a pH 6, 1 g de EC con 2,5% de HA y 90 min de tiempo de contacto con lo que se pudo eliminar el 77% de cobre presente en la solución acuosa.

Referencias

Arbabi, M., & Golshani, N. (2016). Removal of copper ions Cu (II) from industrial wastewater: A review of removal methods. *International Journal of Epidemiologic Research*, 3(3), 283-293.

Bhaumik, M., Choi, H. J., Seopela, M. P., McCrindle, R. I., & Maity, A. (2014). Highly Effective Removal of Toxic Cr(VI) from Wastewater Using Sulfuric Acid-Modified Avocado Seed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(3), 1214–1224.

Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235–253.

Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of Sorbent Point Zero Charge: Usefulness in Sorption Studies. *Environmental chemistry letters,* 7, 79-84.

Gutiérrez, A. F. C., Vargas, D. D. C., & Pedreguera, A. Z. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Ingeniería*, 17(1), 1-9.

Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T.V. (2012). Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent . *GEOMATE Journal*, 2(4), 227–234.

Kataria, N., Garg, V., 2017. Removal of Congo red and Brilliant green dyes from aqueous solutions using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 5, 5420-5428.

Moyo, M., and Chikazaza, L. Dekhil, A. B.; Hannachi, Y.; Ghorbel, A. and Boubaker, T. (2013). Bioremediation of Lead (II) from Polluted Wastewaters Employing Sulphuric Acid Treated Maize Tassel Biomass. *Journal of Chemistry and Ecology*, 5: 689–695.

Ozcan, S., Tor, A., Aydin, M. E. (2010). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent. *Desalination,* 259, 179-186

Sargín, İ., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., & Ceter, T. (2015). Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 177, 1–7.

Smolders, C.A., Reuvers, A. J., Boom R.M., Wienk, I.M. (1992). Microestructuras en membranas de inversión de fase. Parte 1. Formación de macrohuecos; Journal of Membrane Sctence, 73, 259-275

Taylor, A.A., Tsuji, J.S., Garry, M.R., McArdle, M.E., Goodfellow, W.L., Adams, W.J., Menzie, C.A. (2020). Critical Review of Exposure and Effects: Implications for Setting Regulatory Health Criteria for Ingested Copper. *Environmental Management,* 65, 131–159.

Wang, X., & Qin, Y. (2005). Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran. *Process Biochemistry*, 40(2), 677–680.

Wanja, N. E., Murungi, J. A. N. E., Wanjau, R. U. T. H., & Hassanali, A. H. M. E. D. (2015). Application of chemically modified avocado seed for removal of Copper (II), Lead (II), and Cadmium (II) ions from aqueous solutions. *International Journal of Research in Engineerng and Applied Science (IJREAS),* 6, 1-15

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Evaluación *in silico* de la interacción de tereftalato de polietileno (PET) y polietileno de baja densidad (PEBD) con saborizantes artificiales disueltos en glicerol

Mendoza Téllez Jorge Luis, Vicente Escobar Jonathan Osiris, Solís Mendiola Dolores Silvia, Soto Estrada Ana María, Serratos Álvarez Iris Natzielly*

Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de Mexico. CP 09340. Mexico

*Autor para correspondencia: insa@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-8352-2423

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Acoplamiento molecular, polímero, saborizante

Keywords:
Docking, polymer, flavour

RESUMEN

En este trabajo se realizó un análisis comparativo de la interacción molecular entre los sistemas polímero-saborizante: PET-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, PET-ácido indol-3-acético, PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído y PEBD-ácido indol-3-acético, mediante estudios de acoplamiento molecular y cálculos de energía libre de unión (ΔG_u), con el objetivo de evaluar la inocuidad de los saborizantes con polímeros usados para almacenaje y venta de e-liquids. Se obtuvo que la interacción PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído posee una energía de unión negativa (ΔG_u<0), lo que se interpreta como una mayor retención del saborizante en el polímero, por lo que se espera una descomposición más temprana del e-liquid para este sistema. Por otro lado, para los complejos PET-saborizante, se obtuvo una energía de unión positiva (ΔG_u>0), lo que implica que en estos sistemas se puede mantener más inocuo el e-liquid.

ABSTRACT

In this work, we performed a comparative analysis of the molecular interaction between the polymer-flavour systems: PET-4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, PET-indole-3-acetic acid, PEBD-4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and PEBD-indole-3-acid-acetic, by molecular docking and binding free energy calculations (ΔG_b), with the aim of evaluating the harmlessness of flavour with polymers used for storage and sale of e-liquids. It was obtained that the LDPE-4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde interaction has a negative binding energy (ΔG_b<0), which is interpreted as a greater retention of the flavour in the polymer, so earlier decomposition of the e-liquid is expected for this system. On the other hand, for PET-flavour, was obtained a positive binding energy (ΔG_b>0), this means that they can keep the e-liquid more innocuous.

Introducción

En los últimos años, el uso del cigarro electrónico ha ganado importancia significativa, esto se debe principalmente a la popularidad que ha adquirido entre los consumidores de los cigarros tradicionales, provocando una transición en el uso del tabaco al empleo de dispositivos para fumar (Ayers et al., 2011; McAuley et al., 2012).

Uno de los principales atractivos de los cigarros electrónicos o vaporizadores, es que funcionan con líquidos esenciales (e-liquids), los cuales se presentan con una gran variedad de sabores frutales manteniendo opcional la presencia de nicotina (Kulhánek, y Baptistová, 2020). De manera general, los e-liquids se componen de una base de glicerina y propilenglicol a la que se le agregan saborizantes artificiales o aceites esenciales (Chen et al. 2021). En el presente trabajo se evaluaron únicamente saborizantes de vainilla y fresa, que son usados comúnmente en la elaboración de e-liquids.

El 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Figura 1) es una de las moléculas aromatizantes más importantes y utilizadas en aplicaciones alimentarias como saborizante. Este compuesto se encuentra naturalmente en las vainas de la vainilla, de las cuales se puede extraer, sin embargo, la esencia de vainilla más utilizada a nivel mundial es la que se obtiene artificialmente, debido a una gran diferencia en el costo de producción (Walton et al., 2003).

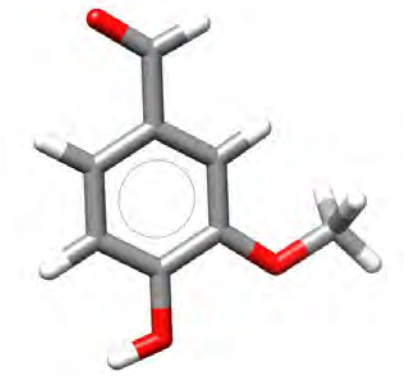


Figura 1. Estructura del saborizante de vainilla (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) representada en el programa UCSF Chimera (Pettersen et al., 2004).

La molécula de la vainilla es una de las más utilizadas en la industria de los e-liquids, ya que se trata de un sabor fácil de comercializar, barato y que también puede usarse como base para la obtención de sabores combinados (Pankow et al. 2020).

El sabor de la fresa se constituye de varias moléculas que por separado aportan el aroma y el dulzor. El ácido indol-3-acético (Figura 2), es una hormona presente en las plantas que ayuda a la maduración de los frutos y en el caso de la fragaria vesca, también contribuye en menor proporción al sabor característico de la fresa (Chemical & Engineering News, 2015).

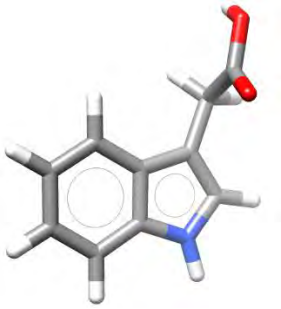


Figura 2. Estructura del saborizante de la fresa (ácido indol-3-acético) representada en el programa UCSF Chimera (Pettersen et al., 2004).

El envasado de productos de grado alimenticio se ha centralizado en el uso de polímeros, debido a la capacidad de los envases para mantener al producto en condiciones óptimas, de manera que no se afecten significativamente sus propiedades, en otras palabras, conservar el producto inocuo. Sin embargo, los polímeros poseen cualidades diferentes dependiendo los monómeros que los constituyan, por lo que puede cambiar su interacción con la materia que almacenen. Los e-liquids, generalmente se comercializan en polímeros de envase en forma de goteros conformados por PET o PEBD.

El polietilén tereftalato (PET) (Figura 3) es un poliéster que se obtiene a partir de una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico (TA) y el etilenglicol. Es considerado uno de los plásticos más inocuos para la salud humana (Cobos, 2016).

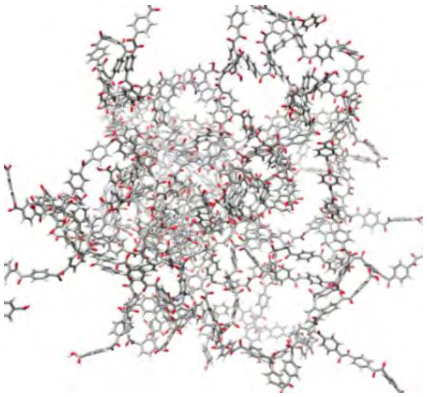


Figura 3. Red polimérica del PET construida en el software QuantumATK (Smidstrup et al., 2020).

El PET está aprobado para estar en contacto con alimentos y bebidas por la Food and Drug Administration a nivel internacional (FDA, 2022).

El polietileno de baja densidad (PEBD) (Figura 4) o por sus siglas en ingles LDPE (Low Density Polyethilene), es un homopolímero constituido por cadenas de etileno. El PEBD es un termoplástico, barato, flexible y resistente, con propiedades de barrera contra gases y humedad, por lo que es ampliamente utilizado en productos de uso cotidiano como bolsas, películas, tubos y recipientes. (Vasile et al., 2013). Al igual que el PET, el polietileno está aprobado por la FDA para estar en contacto con alimentos y bebidas (FDA, 2022).



Figura 4. Red polimérica del PEBD construida en el software QuantumATK (Smidstrup et al., 2020).

En este trabajo se comparó la interacción molecular entre los sistemas PET-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (saborizante de vainilla), PET-ácido indol-3-acético (saborizante de fresa), PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído y PEBD-ácido indol-3-acético, mediante estudios de acoplamiento molecular y cálculos de energía libre de unión (ΔG_u), con el objetivo de evaluar la inocuidad de los saborizantes con polímeros de envase, que son usados comúnmente para el almacenaje y venta de e-liquids.

Metodología

Obtención de estructuras

Construcción de los saborizantes

Las estructuras de los saborizantes (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído y ácido indol-3-acético) se construyeron en el programa Avogadro (Hanwell et al., 2012) y en el mismo se realizó la minimización de las moléculas.

Construcción de los polímeros PET y PEBD

La construcción de los polímeros PET y PEBD, se realizó en el programa QuantumATK (Smidstrup et al., 2020), en el que ya se cuenta con una base de datos de monómeros comunes y utilería precargada para la construcción de polímeros. Adicionalmente, en el mismo programa, se realizó un seguimiento de estabilidad de las estructuras por medio de dinámica molecular.

En la utilería de QuantumATK se utilizó el subprograma "PolymerBuilder" en donde se establece el tamaño de cada polímero (20 cadenas de 20 monómeros), el tipo de polímero (para PET y PEBD la construcción fue como homopolímero), el monómero, la densidad esperada (PET: 1.335 g/cm^3 [Thomson y Woods 1995], PEBD: 0.92 g/cm^3 [Jordan et al., 2016]) y el campo de fuerza (Universal).

Se utilizaron los subprogramas "OptimizeGemoetry" y "PolymerEquilibration", con los que se corren diferentes condiciones de dinámica molecular, preestablecidos por el programa, usando ensambles NVT y NPT, con un tiempo de integración de 0.001 ps y un tiempo total de simulación de 1560 ps. Una vez concluidos los cálculos anteriores, se exportó el resultado, en extensión ". xyz" para que se pueda reconocer en PyMOL y proceder a realizar la simulación de acoplamiento molecular.

Estudios de acoplamiento molecular de los sistemas polímeros-saborizantes

Para llevar a cabo los estudios de acoplamiento molecular, se utilizó el software *Autodock Vina* (Trott y Olson, 2010) implementado en *PyMOL (*Schrödinger y DeLano, 2020), en donde se generaron un total de 80 poses para los sistemas polímero-saborizante. Posteriormente, los datos obtenidos fueron procesados en el servidor PDB2PQR (Dolinsky, 2004), en donde se asignaron cargas y radios a cada sistema, generando archivos con extensión ". pqr", que más adelante fueron utilizados para los cálculos de energía, mediante el programa Adaptive Poisson-Boltzmann Solver (APBS).

Cálculos de la energía libre de unión y las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas

De acuerdo con Baker et al., 2001, la energía libre de unión se puede definir como la suma de las contribuciones energéticas electrostáticas y no electrostáticas del sistema (Ecuación 1).

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,electrostático} + \Delta G_{u,no\ electrostático} \qquad (1)$$

Para calcular la energía de unión de los sistemas polímero-saborizantes, se determinaron las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas de cada interacción.

Cálculos electrostáticos

La contribución electrostática ($\Delta G_{u,electrostático}$), está en función de la energía de solvatación (ΔG_{Sol}) y la energía coulómbica (ΔG_{Coul}), como se muestra en la ecuación 2.

$$\Delta G_{u,electrostático} = \Delta G_{Sol} + \Delta G_{Coul} \quad (2)$$

Donde ΔG_{Sol} se define como la energía necesaria para disgregar el sistema en el medio. Para lograr una mejor aproximación, en el programa APBS se utilizó una constante dieléctrica de 37.2 (Sengwa et al., 2008) que corresponde a la mezcla del medio compuesta por glicerina/propilenglicol en proporción porcentual 70/30.

De igual forma, en el programa se ingresan las constantes dieléctricas de los polímeros PEBD y PET con valores de 2.2 y 3.4 respectivamente (CROW, 2022).

Por otra parte, el ΔG_{Coul} describe la energía de interacción entre las cargas de los polímeros y los saborizantes.

Cálculos no electrostáticos

La contribución no electrostática ($\Delta G_{u,no\ electrostático}$), está referida a la energía necesaria para la liberación del disolvente contenido en el sitio de unión, previo a la llegada del saborizante.

Esta energía se encuentra en función del producto de un parámetro de tensión superficial (γ), con la diferencia de las áreas accesibles al solvente en el acoplamiento ($ASA_{Pol-sab}$), en el polímero (ASA_{Pol}) y en el saborizante (ASA_{sab}).

El valor de $\Delta G_{u,no\ electrostático}$, queda expresado como se muestra en la ecuación 3.

$$\Delta G_{u,no\ elec} = (\gamma)(\ ASA_{Pol-sab} - ASA_{Pol} - ASA_{sab}\ ) \quad (3)$$

Para obtener los valores ASA_{*}, se utilizó el programa Visual Molecular Dynamics (VMD) (Humphrey y Schulten, 1996), en el que a partir de los archivos ". pqr" de los complejos generados por las simulaciones de acoplamiento, y de los polímeros y saborizantes de forma aislada, se determinó el área accesible al solvente en cada caso.

Una vez calculados los valores de las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas, se resolvió la ecuación 1, obteniendo así la energía libre de unión para cada pose.

A partir de estos resultados se seleccionaron las poses que establecieron mejores contactos para cada sistema polímero-saborizante y esto se vió reflejado en los valores de ΔG_u.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados correspondientes al ΔG_u para los sistemas PEBD-saborizantes, en donde se puede observar que el complejo PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, posee una energía de unión negativa (el ΔG_u negativo, indica que la reacción es termodinámicamente favorable y ocurrirá espontáneamente), lo que puede significar que el saborizante deja de estar disuelto en la mezcla glicerina/propilenglicol, para formar el complejo con el polímero. Por lo anterior, los valores $\Delta G_u<0$, implican una mayor retención del saborizante en el polímero, y en consecuencia una descomposición más temprana de los e-liquids, que empleen el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído almacenado en PEBD.

Tabla 1. Resultados de las contribuciones energéticas para la formacion de sistemas PEBD-saborizantes.

Sistema	ΔG_{Sol} (kJ/mol)	ΔG_{Coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{u,no\ elec}$ (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
PEBD- ácido indol-3-acético				
	12.0	-0.1	-7.0	4.9
PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído				
	7.0	-1.0	-8.0	-2.0

Por el contrario, se puede observar que la interacción PEBD-ácido indol-3-acético, al tener un valor de $\Delta G_u>0$, implica menor retención del saborizante en el polímero, por lo que puede considerarse el sistema más inocuo en los complejos evaluados de PEBD-saborizante.

Es importante mencionar que la contribución energética no electrostática, es la que predomina para los acoplamientos PEBD-saborizantes, debido a que este polímero carece de heteroátomos que aporten carga en su estructura. Con base en lo anterior, las interacciones presentes en estos sistemas son de tipo van der Waals e hidrofóbicas. Esto se puede observar mejor en los poténciales electrostáticos detallados a continuación.

Para el sistema PEBD-ácido indol-3-acético (Figura 5), se puede observar la ausencia de carga en el PEBD aislado (color blanco) (Panel A). En el panel B, se aprecia un cambio en el potencial electrostático al formarse el complejo, a causa de una inducción de carga negativa (color rojo) por parte de la molécula saborizante, y también se mantienen los contactos hidrofóbicos, esto se refleja en las contribuciones al ΔG_u. Adicionalmente, en el panel C, se muestra el mapa de interacción del complejo en 3D.

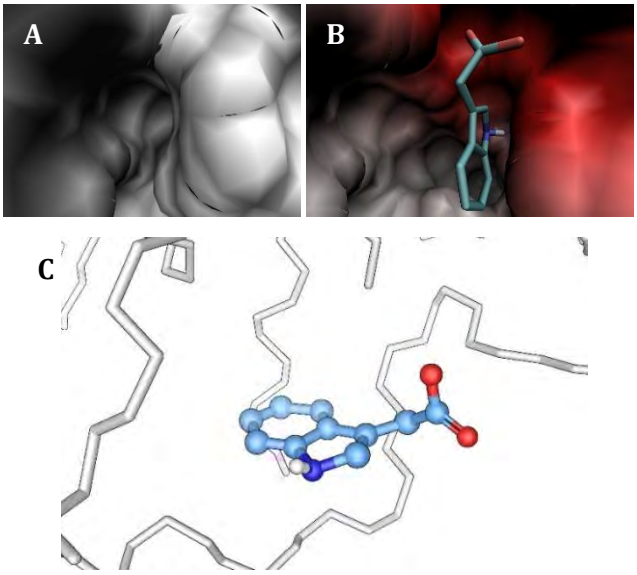


Figura 5. **A.** Potencial electrostático del complejo PEBD-ácido indol-3-acético. **B.** Potencial electrostático del polímero PEBD**. C.** Mapa de interaccion del complejo.

Para el sistema PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Figura 6), al igual que en el caso anterior, se puede observar la ausencia de carga en el PEBD aislado (Panel A), mientras que en el panel B, se muestra un ambiente electrostático constituido por cargas positivas y negativas (color azul y color rojo, respectivamente) al unirse el saborizante al PEBD, y por lo mismo, está interacción presentó un ΔG_u negativo.

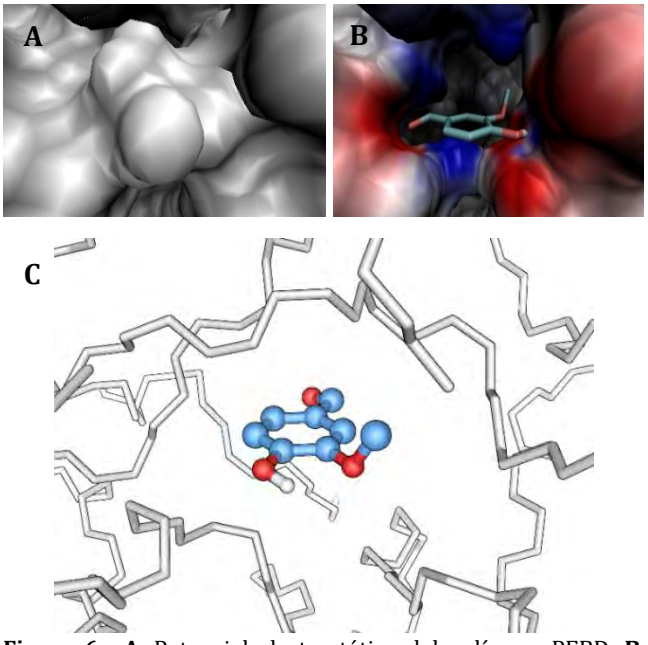


Figura 6. **A**. Potencial electrostático del polímero PEBD. **B.** Potencial electrostático del complejo PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído **C**. Zona de interaccion del complejo.

Asimismo, en el panel C, se muestra la zona de interacción del sitio de unión para el complejo conformado por 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído acoplado en PEBD.

En la tabla 2 se muestran los valores al ΔG_u para los sistemas PET-saborizantes y en ambos se obtuvieron valores positivos, lo que implica que la reacción no es espontánea por parte de las contribuciones electrostáticas.

Sin embargo, por el componente no electrostático es favorable.

Tabla 2. Resultados de las contribuciones energéticas para los acoplamientos de los sistemas PET-saborizantes.

Sistema	ΔG_{Sol} (kJ/mol)	ΔG_{Coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{u,no\ elec}$ (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
PET- ácido indol-3-acético				
	32	0<	-9.0	0<
PET-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído				
	12.0	0.4	-9.0	3.4

Para los sistemas PET-saborizante, al igual que los sistemas anteriores, se tiene una contribución no electrostática importante, debido a la abundancia de carbono en los polímeros.

Sin embargo, para estos acoplamientos, se manifiesta la relevancia de la contribución coulómbica, debido a que el PET posee grupos carbonilos, que propician la formación de enlaces de hidrógeno e interacciones electro repulsivas, con los átomos de oxígeno que contienen los saborizantes en su estructura química.

Para el sistema PET-ácido indol-3-acético (Figura 7), se obtuvieron los potenciales electrostáticos, en donde en el panel A, se puede observar la presencia de carga negativa por los átomos de oxígeno que se encuentran en la estructura del PET (color rojo), previo al acoplamiento.

Sin embargo, en el panel B puede apreciarse un cambio electrostático en el polímero, a causa de la presencia del saborizante, lo que conlleva interacciones electro repulsivas en este sistema (color rojo intenso), por lo que se obtuvieron valores de ΔG_u positivos.

Por otro lado, en el panel C, se manifiesta la aparición de un puente de hidrógeno entre el grupo amino del saborizante y un carbonilo del polímero.

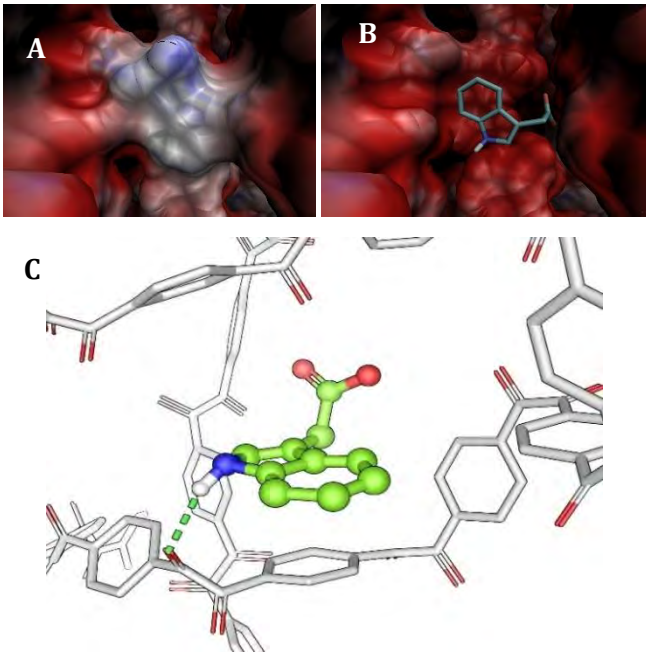


Figura 7. A. Potencial electrostático del polímero PET. **B.** Potencial electrostático del sistema PET-ácido indol-3-acético. **C.** Mapa de interaccion del complejo en 3D.

Para el sistema PET-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Figura 8), también se obtuvieron los potenciales electrostáticos, en el panel A, se puede observar mayormente la presencia de carga negativa en la estructura del PET previo al acoplamiento molecular.

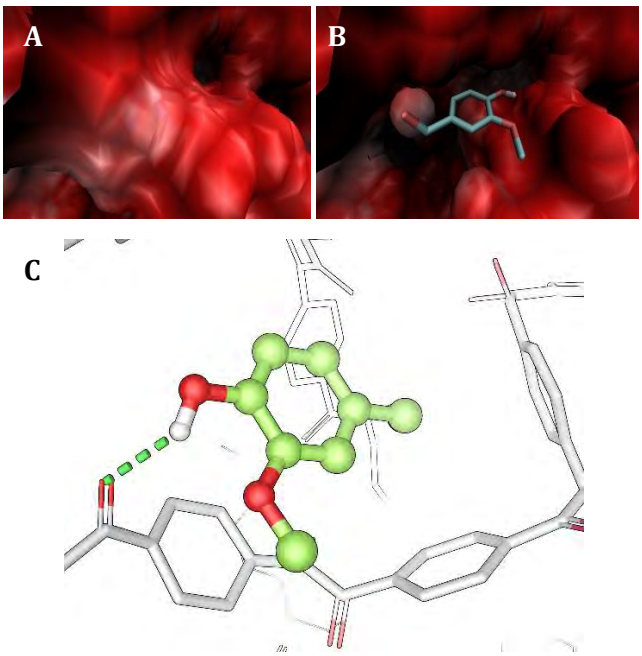


Figura 8. A. Potencial electrostático del polímero PET. **B.** Potencial electrostático del complejo PET-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído. **C.** Mapa de interaccion en 3D.

En el panel B se muestra un aumento en la carga electrostática negativa del PET, a causa de los átomos de oxígeno presentes en la estructura del saborizante, lo anterior recae en interacciones tipo electro repulsivas en el complejo, obteniendo valores de energía positivos en el componente electrostático (Tabla 2). Adicionalmente, en el panel C, se denota la aparición de un puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del saborizante y un carbonilo del polímero.

Conclusiones

Con base en los resultados de energía libre de unión para las interacciones polímero-saborizante, se destaca la formación del complejo PEBD-4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, debido a que este sistema presentó un ΔG_u<0, lo que se puede interpretar como una mayor retención del saborizante en el polímero, por lo que se espera una descomposición más rápida del e-liquid para este sistema.

En las interacciones PET-saborizante, se observó la formación de puentes de hidrógeno que representaron una contribución importante en la energía coulómbica de los sistemas, sin embargo, dada la constitución del PET, predominaron las interacciones electrostáticas repulsivas, que se ven reflejadas en los valores ΔG_u>0 , que implican sistemas más inocuos, debido a una menor retención de los saborizantes en el polímero, por lo que se puede inferir que el PET permite mantener mejor las propiedades de los e-liquids.

Cabe resaltar que un factor importante entre las interacciones polímero-saborizante, es la diversidad química de los grupos funcionales en los saborizantes, ya que un cambio en su estructura puede manifestar diferencias notorias en los acoplamientos y en los valores de las energías de unión.

Este trabajo se limitó únicamente al estudio de 4 interacciones polímero-saborizante, por lo que los resultados aún pueden complementarse realizando más acoplamientos con otros saborizantes usados comúnmente.

De igual manera, se puede ampliar este estudio con un respaldo experimental replicando las condiciones propuestas computacionalmente.

Agradecimientos

Jonathan Osiris Vicente Escobar agradece a CONACyT por la beca de posgrado No. 375880 otorgada para los estudios del Doctorado en Ciencias (Química).

Referencias

Ayers W. John, Kurt M. Ribisl, John S. Brownstein. (2011). Tracking the Rise in Popularity of Electronic Nicotine Delivery Systems (Electronic Cigarettes) Using Search Query Surveillance, *American Journal of Preventive Medicine*, 40, 448-453 doi.org/10.1016/j.amepre.2010.12.007.

Baker Na., Sept D., Holst M., McCammon JA. (2001). Electrostatic of nanosystems: application to microtubules and the ribosome. Proc. Natl. Acad. Sci., 98:10037-10041.

Chemical & Engineering News (16 de Junio de 2015) Periodic Graphics: The Chemistry of Strawberries.

https://cen.acs.org/articles/93/i24/Periodic-Graphics-Chemistry-Strawberries.html

Chen, J.Y.; Canchola, A.; Lin, Y.-H. (2021) Carbonyl Composition and Electrophilicity in Vaping Emissions of Flavored and Unflavored E-Liquids. *Toxics*, *9*, 345. doi.org/10.3390/toxics9120345.

Cobos RR. (2016) El polietilén tereftalato (PET) como envase de aguas minerales. *Bol Soc Esp Hidrol Med*, 31(2): 179-190. DOI: 10.23853/bsehm.2017.0212.

CROW, (2022), Polymer data base. https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Epsilon%20Table.html

Dolinsky, T. J., Nielsen, J. E., McCammon, J. A., Baker, N. A. (2004). PDB2PQR: An Automated Pipeline for the Setup of Poisson-Boltzmann Electrostatics Calculations. *Nucleic Acids Res*., 32, W665–667.

FDA (US Food and Drug Administration) (29 de marzo de 2022). CFR - Code of Federal Regulations Title 21. https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=177.1630

Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. (1996). "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics,* vol. 14, pp. 33-38.

Jordan, J.L., Casem, D.T., Bradley, J.M. et al. (2016). Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene. *J. dynamic behavior mater.* 2, 411–420. doi.org/10.1007/s40870-016-0076-0

Kulhánek, A., & Baptistová, A. (2020). Chemical Composition of Electronic Cigarette E-Liquids: Overview of Current Evidence of Toxicity. Adiktologie, 20(3-4), 137-144. doi 10.35198/01-2020-002-0007.

Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison. (2012). "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" Journal of Cheminformatics, 4:17.

McAuley TR, Hopke PK, Zhao J, Babaian S. (2012) Comparison of the effects of e-cigarette vapor and cigarette smoke on indoor air quality. Inhal Toxicol. 24(12), 850-7. doi: 10.3109/08958378.2012.724728. PMID: 23033998.

Pankow F. James, Anna K. Duell, and David H. Peyton. (2020). Free-Base Nicotine Fraction αfb in Non-Aqueous versus Aqueous Solutions: Electronic Cigarette Fluids Without versus With Dilution with Water. *Chemical Research in Toxicology*. 33 (7), 1729-1735. DOI: 10.1021/acs.chemrestox.0c00008

Pettersen, E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., and Ferrin, T.E. (2004). UCSF Chimera - A Visualization System for Exploratory Research and Analysis. *J. Comput. Chem.* 25(13):1605-1612.

Schrödinger, L., & DeLano, W. (2020). PyMOL. Retrieved from http://www.pymol.org/pymol

Sengwa, R.J., Sankhla, S. & Shinyashiki, N. (2008). Dielectric Parameters and Hydrogen Bond Interaction Study of Binary Alcohol Mixtures. J Solution Chem, 37, 137–153. https://doi.org/10.1007/s 10953-007-9230-6

Smidstrup Søren, Troels Markussen, Pieter Vancraeyveld, Jess Wellendorff, Julián Schneider, Martes Gunst, Brecht Verstichel, Daniele Stradi, Petr A Khomyakov, Ulrik G Vej-Hansen, Maeng-Eun Lee, Samuel T Frío, Filip Rasmussen, Gabriele Penazzi, Fabiano Corsetti, Ari Ojanperä, Kristian Jensen, Mattias L N Palsgaard, Umberto Martínez, Anders Blom, Mads Brandbyge y Kurt Stokbro. (2020). QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tolos. *J. Phys.: Condens. Matter,* 32, 015901.doi.org/10.1088/1361-648x/ab4007

Thompson, A., Woods, D. (1955). Density of Amorphous Polyethylene Terephthalate. *Nature* 176, 78–79 https://doi.org/10.1038/176078b0

Trott O., Olson A. J. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with anew scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry.* 31: 455-461.

Vasile Cornelia, Raluca Nicoleta Darie, Catalina Natalia Cheaburu-Yilmaz, Gina-Mihaela Pricope, Matej Bračič, Daniela Pamfil, Gabriela Elena Hitruc, Donatella Duraccio. (2013) Low density polyethylene – Chitosan composites. *Composites Part B: Engineering, 55,* 314-323, doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.06.008

Walton J. Nicholas, Melinda J. Mayer, Arjan Narbad. (2003) Vanillin, *Phytochemistry*, 63, 505-515. doi.org/ 10.1016/S0031-9422(03)00149-3

Desarrollo de concretos poliméricos a base de desperdicio de PRFV

Padilla Ramírez Amando José, Flores Bustamante Jesús Antonio, Panamá Armendáriz Mauricio Iván, Monter Espinosa Oscar Isidro

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

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

Recibido:
28/junio/2022

Aceptado:
24/agosto/2022

Palabras clave:
Concreto polimerico,
PRFV,
reciclado

Keywords:
Polymer concrete,
FRP,
recycling

RESUMEN

El presente trabajo muestra el efecto en el peso y la resistencia a compresión de un desperdicio proveniente de la industria del plástico reforzado (PRFV) empleado como carga en el desarrollo de concretos poliméricos. Este tipo de desperdicios contienen fibra vidrio recubierta con resinas poliéster, por lo que se pueden emplear como refuerzos en diversas matrices tanto poliméricas como cementicias. La adición de éste en porcentajes que varían entre el 20 al 30% permite reducir la densidad del concreto polimérico en un 16% respecto al testigo, sin afectar de manera sensible la resistencia a la compresión, ya que esta se mantiene en niveles del orden de los 700 a 800 kg/cm^2.Así mismo se reduce el costo del concreto por unidad de volumen en un 16%, pues se reduce el consumo de resina. Los resultados se comparan contra concretos poliméricos tradicionales a base de cargas de marmolinas de malla 30 y 100.

ABSTRACT

This work shows the effect of glass fiber coming from reinforcing plastic (FRP) waste on physical and mechanical properties of polymer concrete. This kind of waste is employed as filler, and it is formed by glass fiber, which is covered by polyester resin. In this way, this material can use not only as filler but also as reinforcing material for polymer and cementicia matrix. Addition of 20% to 30% in weight leads to reduce polymer concrete density 16%, respect to the witness, without collateral effect in mechanical properties. In this way, compression resistance of polymer concrete with FRP waste is in the range of 700 to 800 kg/cm^2. Also, the cost per volume of the polymer is reduce around 16% due to reduction of resin consumption. Results are compared with traditional polymer concrete based on marmolite fillers mesh 30 a 100.

Introducción

La industria siempre requiere de nuevos y mejores materiales que permitan remplazar a los existentes, ofreciendo ventajas tales como un menor peso específico, mayor resistencia mecánica y un menor costo. De aquí el desarrollo de nuevos materiales llamados compuestos, aprovechando las propiedades de los polímeros (Nielsen L.E., 1974), así mismo el desarrollo de concretos mejorados con polímeros como lo muestran los trabajos de Ohama Y., et.al, (1974) y de Gemert, D. V et. al (2005). Estos trabajos y muchos más ha impulsado el desarrollo e implementación de la Guía para el Uso de Polímeros en Concretos por parte del American Concrete Institute, en Estados Unidos (ACI, 2009).

Por otro lado, en la actualidad existe la tendencia a la reutilización de subproductos y desechos industriales, con el fin de reducir la contaminación ambiental entre otros objetivos. Este es el caso de los desperdicios industriales de fibra de vidrio provenientes de la fabricación de piezas para la industria del transporte fundamentalmente. Este material de desperdicio, que se estima de un 15% a un 30% en peso del consumo total de PRFV, es una fuente interesante e importante y de difícil eliminación por lo que tiene efectos negativos en la ecología. Actualmente las empresas pagan por el retiro de este desperdicio. Este material de desperdicio está formado generalmente por fibra de vidrio recubierta de resina poliéster insaturada. La relación de fibra-resina es del orden de 30-70, por lo que se espera que coadyuve a las propiedades mecánicas del concreto polimérico, ya que la presencia de fibra de vidrio favorece el incremento de las propiedades a flexión (Laredo M. J, (2005). El material de PRFV, generalmente se recupera en trozos planos, de diversos tamaños, por lo que es necesario molerlo para poder ser usado como carga. El empleo de cargas para fines específicos requiere del conocimiento de al menos la granulometría de la carga, es decir la distribución de tamaños de partículas, así como el porcentaje de cada tamaño en particular. Resulta también importante tener una geometría de la carga que permita tener una buena fluidez y compactación. Todos estos conceptos de selección de cargas han sido ampliamente estudiados (Fowler D, 1999).

Metodología

La metodología seguida en este desarrollo se enfocó en la selección de las materias primas: resina y cargas inorgánicas usuales como es la marmolina y en la molienda de desechos de PRFV para usarlas como carga en la elaboración del concreto polimérico.

Los ensayos para evaluar las diferentes propiedades de los concretos poliméricos de cada formulación se realizaron por quintuplicado.

Materiales

Los materiales empleados fueron una *resina poliéster ortoftálica*, pre acelerada y tixotrópica, con una viscosidad de 150 cps @ 60 rpm, un índice tixotrópico de 1.5. La figura 1, muestra el comportamiento reológico de esta resina a temperatura ambiente (@25°C). La densidad de la resina es de 1.2 g/cm3, determinado por picnometría y su resistencia a la compresión es de 900 kg/cm^2.

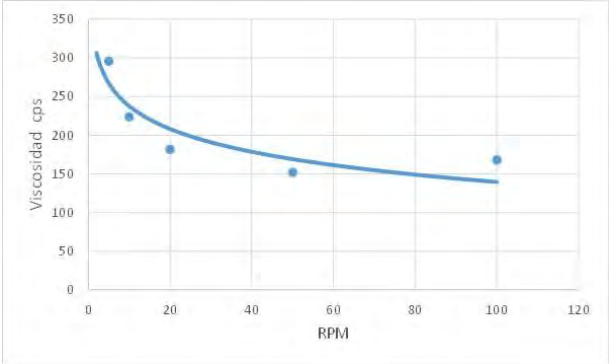


Figura 1. Comportamiento reológico de la resina empleada. Variación de la viscosidad con la rapidez de corte en un viscosimetro tipo Brockfield.

Las cargas empleadas son del tipo marmolinas, procedentes del desecho de mármol. Las marmolinas seleccionadas son marmolinas malla 30 (M30) y marmolinas malla 100 (M100) y una mezcla de las estas marmolinas, para incrementar el peso volumétrico suelto, que se relaciona directamente con el factor de empaquetamiento y reducir el uso de resina. La densidad media de las marmolinas es de 2.40 g/cm^3, y el tamaño de las partículas es de 149 micras y 595 micras para las marmolinas malla 100 y malla 30 respectivamente.

Molienda y granulometría de PRFV de desecho

Un primer reto del estudio fue determinar el método de molienda más adecuado y evaluar la granulometría que se obtiene en la molienda. A ese respecto se seleccionó un molino de bolas conformado por 8 bolas de acero con un diámetro de 46.8 mm y un peso de 430 gramos por bola.

El material se molió primeramente en un lapso de 2 horas y en una segunda ocasión por un lapso de 4 horas. El gráfico de la figura 2, muestra la distribución de tamaños logrados en 2 y 4 horas de molienda.

La eficiencia de la molienda se incrementó sustancialmente de las 2 horas de molienda a las 4 horas, lográndose una eficiencia del orden del 90%.

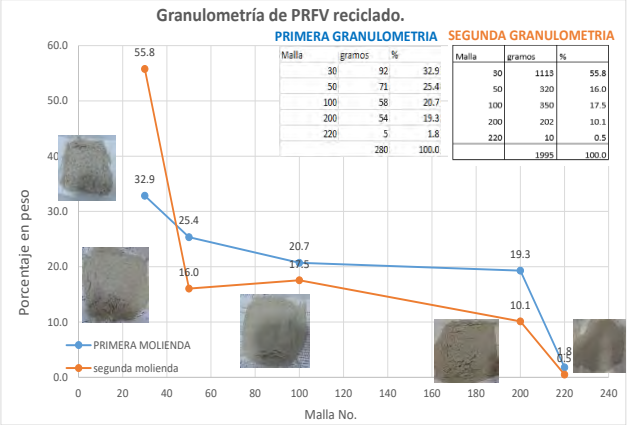


Figura 2. Curvas granulometricas de las dos muestras de PRFV molidas, una durante 4 horas de molineda (Primera granulometria) y por 2 hora de molienda (Segunda granulometría).

A mayor tiempo se logra una mayor fragmentación de los pedazos grandes de PRFV. La molienda a 4 horas, es la seleccionada en este estudio.

En ambas moliendas, predominan los tamaños de partícula retenidos en malla 30, observándose porcentajes menores al 10% de partículas retenidas en la malla 200. Esto en principio permite reducir el consumo de resina ya que el área efectiva de la carga se reduce.

Diseño de formulaciones

El diseño de formulaciones de concretos poliméricos testigos, así como concretos poliméricos con PRFV molido se basa en la combinación de agregados normales gruesos y finos con la resina.

El desarrollo de concreto polimérico se enfoca a obtener la relación más eficiente entre resistencia y peso y el costo (Arzaluz José Luis, 2002). En este caso, se emplea conjuntamente los desechos de PRFV con marmolinas malla 30 (M30) y marmolinas malla 100 (M100) y una mezcla de las marmolinas mencionadas para incrementar el factor de empaquetamiento.

La densidad media de las marmolinas es de 2.40 g/cm^3, y el tamaño de las partículas es de 149 micras y 595 micras para las marmolinas malla 100 y malla 30 respectivamente.

La tabla 1 muestra 12 formulaciones de concretos poliméricos testigos que se evalúan previamente, para después seleccionar solo algunas formulaciones en las cuales se sustituye parte de la marmolina por el material molido de PRFV.

Tabla 1. Formulaciones base de concretos poliméricos cargados solamente con marmolina.

Formulación No.	Resina (%w)	Carga M-30 (%w)	Carga M-100 (%w)	Densidad estimada (g/cm^3)
1	30	70	-	1,85
2	25	75	-	1.92
3	20	80	-	2.00
4	15	85	-	2.09
5	30	-	70	1.85
6	25	-	75	1.92
7	20	-	80	2.00
8	15	-	85	2.10
9	30	49	21	1.85
10	25	52.5	22.5	1.92
11	20	56	24	2.00
12	15	59.5	25.5	2.00

La cantidad de resina va desde un 30% y se reduce hasta un 15%. La reducción de resina en general reduce la resistencia mecánica del concreto, pero incrementa su viscosidad y también el costo del concreto.

En muchos casos, los altos costos de los concretos poliméricos se minimizan debido a la reducción del tamaño de los elementos estructurales, dado que ofrecen resistencias mecánicas superiores a los concretos hidráulicos, o también llamados concretos Portland, resultando una reducción global del costo (Padilla et.al, 2005).

Método de procesamiento

Los concretos poliméricos pueden manufacturase por un proceso de vaciado seguido de un proceso de compactación o vibrado para eliminar el aire atrapado dentro de la mezcla.

El uso del material reciclado (PRFV) debido a su naturaleza a química permite una mayor adherencia a la matriz (resina), lo que puede favorecer el obtener una mejor resistencia mecánica.

Resultados y discusión

Este trabajo presenta el efecto de este nuevo tipo de agregado en las propiedades del concreto en estado líquido y sólido. Se analiza el efecto del contenido de PRFV en formulaciones seleccionadas y previamente desarrolladas de concreto polimérico testigo en los que se ha evaluado el efecto y contenido de los dos tamaños de agregados de marmolina.

Efecto en el peso específico

De acuerdo a las densidades de los materiales empleados y la proporción en que intervienen, es de esperarse que, a mayor contenido de carga, la densidad se incremente. La densidad de la resina es de 1.18 g/cm^3, y la de la marmolina de 2,4 g/cm^3. La densidad es determinada por psicometría empleando un picnómetro de sifón de acuerdo a la Norma NMX-C 164. De esta forma las formulaciones con mayor contenido de carga (4, 8 y 12) muestran densidades por arriba de 2 g/cm^3. Los valores medios de las formulaciones elaboradas se presentan en el gráfico de la figura 3.



Figura 3. Variación del peso específico con el tipo y contenido de carga de marmolina.

La línea sólida en la figura 3 corresponde al valor medio de todas las densidades de las diferentes formulaciones, pudiéndose observar una tendencia lineal del incremento de la densidad con el contenido de carga, independientemente de la malla empleada.

Aparentemente, la marmolina malla 100 (M100) es la que incrementa un poco más la densidad del concreto con respecto al efecto de la marmolina malla 30 (M30) y la mezcla de marmolinas malla 30/100 (M30/100), en particular a concentraciones arriba del 80% en peso. Este efecto puede deberse una mayor compactación del concreto debido a que predominan partículas finas con un tamaño medio de 149 micras.

Efecto en la fluidez

En este caso, a menor cantidad de resina en el concreto menor índice de fluidez (mayor viscosidad). La fluidez de las diversas formulaciones, es determinada mediante el empleo de la mesa de fluidez de acuerdo a la Norma ASTM-C 230.

Los valores observados en las diversas formulaciones varían desde 20 hasta 160.

La fluidez, se ve afectada en principio por el contenido de carga y el tamaño de las partículas de la carga. Como se puede apreciar en el gráfico de la figura 4, la fluidez disminuye de manera lineal con el incremento de contenido de carga. Aparentemente a concentraciones superiores al 80%, la fluidez disminuye un poco más en las formulaciones con marmolina malla 100 (M100), lo cual es concordante con el hecho de que existe una mayor cantidad de área de contacto entre la carga y la resina incrementando la resistencia al flujo.

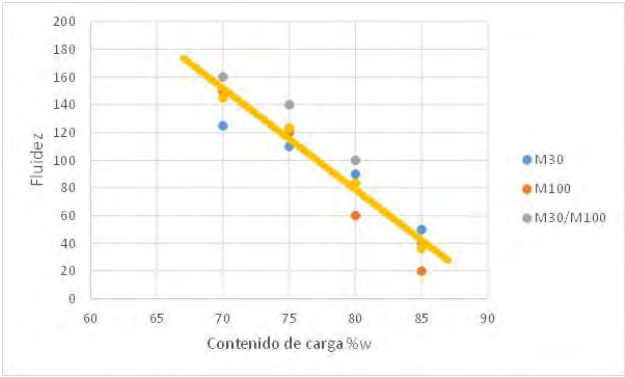


Figura 4. Determinación de la fluidez experimental de las densidades de concretos poliméricos testigos a base de marmolinas y resina poliéster.

Efecto en la resistencia mecánica

El efecto del contenido de las distintas formulaciones de cargas se observa en la resistencia a la compresión por la incorporación de las cargas se observa en el gráfico de figura 5. Aunque si existe una ligera disminución de la resistencia a la compresión con el incremento de contenido de carga, el efecto del tamaño de las partículas de carga es mucho más notorio.

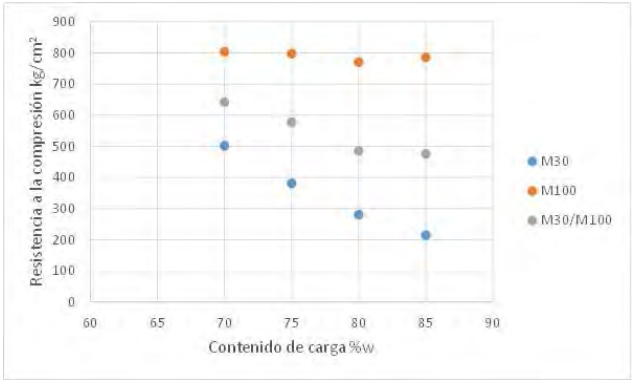


Figura 5. Resistencia a la compresión de las diversas formulaciones concretos poliméricos testigo.

En este caso, la incorporación de marmolinas de malla 100 (M100) muestra el máximo de resistencia a la compresión, la cual se mantiene prácticamente constante independientemente de contenido de carga.

Por otro lado, las formulaciones de concreto polimérico con carga de malla 30 (M30) muestran una disminución de la resistencia mecánica con el incremento del contenido de carga. Comportamiento similar, aunque a un nivel superior en cuanto a los valores, se observa en las formulaciones donde la carga es una combinación de marmolinas de malla 30 y malla 100 (M30/100). En esta combinación la cantidad de marmolinas malla 30 representa un 70% del total de carga.

Selección de formulaciones

Basados en los resultados de los concretos poliméricos testigos, se seleccionan tres formulaciones, las cuales se modifican por la adición de del PRFV reciclado. Las formulaciones en cuestión son: las formulaciones 1 y 5.

Las formulaciones de concretos poliméricas propuestas con PRFV reciclado, son presentadas en la tabla 2. La notación de estas formulaciones contiene después del número de la formulación original la letra "R".

Tabla 2. Formulaciones de concretos poliméricos con PRFV reciclado.

Formulación No.	1R-1	1R-2	1R-3	5R
PRFV reciclado (% w)	30.00	35.00	40.00	30.00
Carga M-30 (% w)	40.00	35.00	30.00	-
Carga M 100 (% w)	-			40.00
Resina (% w)	30.00	30.00	30.00	30.00
Densidad estimada (gr/cm^3)	1.56	1.52	1.56	1.52

Los porcentajes de PRFV reciclado agregados en cada formulación sustituyen parcialmente las cargas de marmolina. En el caso de la formulación 1, se derivan tres formulaciones, en las que se incrementa el contenido de PRFV reciclado, teniendo valores de 30%, 35% y 40%.

La disminución de la densidad estimada (mediante la regla de las mezclas), de las diversas formulaciones se atribuye al uso del desecho molido de PRFV que tiene una densidad media de 1.40 g/cm^3, que es 53% menor a la densidad de la marmolina (2.6 g/cm^3).

Resultados de concretos modificados con agregados de PRFV reciclado

La tabla 3 muestra los valores medios obtenidos de las cuatro formulaciones elaboradas. Los valores reportados corresponden a la densidad, la fluidez y la resistencia a la compresión.

Tabla 3. Propiedades de los concretos polimericos con PRFV reciclado.

Fórmula	Contenido PRFV %w	Densidad g/cm^3	Fluidez	Resistencia a la compresión kg/cm^2
IR-1	30	1.57	20	837
1R-2	35	1.45	20	744
1R-3	40	1.32	20	721
5R	30	1.56	15	799

De estos resultados se puede hacer notar los siguientes hechos:

(1) De manera global se reduce la densidad con el contenido de PRFV reciclado. El gráfico de la Figura 6 muestra una correlación lineal de la densidad contra el contenido de PRFV reciclado. Se excluye los datos de la formulación 10R.

(2) Se puede apreciar una relación cuadrática de la resistencia a la compresión con la densidad del concreto polimérico, tal y como lo muestra esquemáticamente el gráfico de la figura 6.

(3) El incremento de PRFV reciclado, reduce la densidad y la resistencia a la compresión. No tiene efecto en la fluidez como lo muestran las formulaciones 1R-1, 1R-2 y 1R-3.

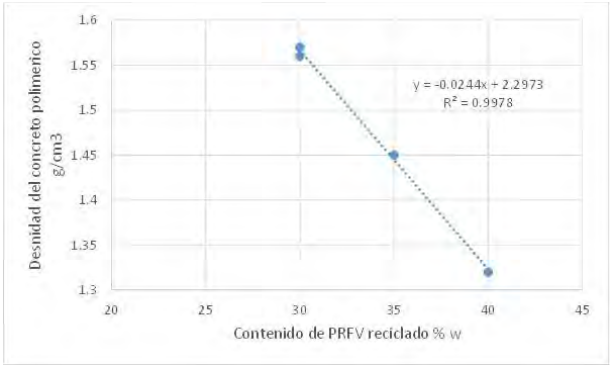


Figura 6. Efecto del contenido de PRFV reciclado en la densidad del concreto polimérico.

Finalmente, la sustitución de marmolina por PRFV reciclado, reduce la densidad a niveles del orden del 10% al 16%. Desde un punto de vista económico, esto implica una reducción de costo por masa volumétrica del 16%, debido a un menor consumo de resina por volumen.

Además, la reducción de densidad no afecta sensiblemente la resistencia mecánica del concreto polimérico, ya que se logran resistencias a la compresión superiores a los 700 kg/cm^2, ver figura 7.

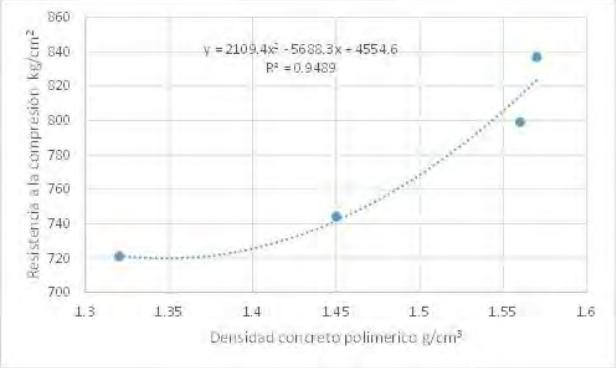


Figura 7. Correlación entre la resistencia y la densidad del concreto polimérico con agregados de PRFV reciclado.

Conclusiones

Resulta interesante que la sustitución de marmolina por PRFV reciclado presenta los siguientes efectos:

Reduce la densidad de del concreto en un 16%.

No se afecta la resistencia mecánica a la compresión de manera significativa.

Reduce el costo por unidad de volumen del material, al reducir el consumo de resina.

Referencias

ACI. (2009). ACI 548.1R-09 Guide for the Use of Polymers in Concrete, USA.

Arzaluz José Luis, (2002). Concreto polimérico, 28 al 29 de noviembre, publicación del Primer Curso de Tecnología Avanzada, Universidad Iberoamericana, México D.F.

Fowler, D. (1999). Current status of polymer concrete in the United States", In 9° International Congress on Polymer in Concrete, Universidad de Estudios de Bolonia, Italia, pp.37-44.

Gemert, D. V., Czarnecki, L., Maultzsch, M., Schorn, H., Beeldens, A., Lukowski, P. y Knapen, E., (2005). Cement concrete and concrete-polymer composites: Two merging worlds. In: 11° ICPIC Congress in Berlin", 2004. Cement & Concrete Composites, N° 27, pp. 926-933.
Laredo M. J., (2005), "Mechanical Characterization of Fiber Reinforced Polymer Concrete"; Materials Research, Vol. 8, N°.3, pp. 357-360.

Ohama Y., Kawakami M. and Fukusawa. K. (1997). Polymers in Concrete, College of Engineering Nihon University, Koriyama Japan.

Padilla Amando, Landa Guillermo, Trejo Alejandro y Reyes Julio Cesar, (2005). Concreto Polimérico, Opción para la Construcción" 3er Congreso Nacional sobre Práctica Profesional, Docencia y Capacitación en Ingeniería Civil; Cholula, Puebla.

Nielsen L.E., (1974). Mechanical Properties of Polymer and Composites, 2, New York, Marcek Dekker Inc.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Diseño y evaluación de pintura casera "Alvibe" empleando desperdicios de poliestireno y cargas minerales

Juárez Arce Jesús Bernardo[1]*, Monroy Romano María Victoria[1], Muñiz Pacheco Anel Alejandra[1], Padilla Ramírez Amando José[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Fisicoquímica, Circuito Escolar S/N Facultad de Química, Coyoacán, Ciudad Universitaria. 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: 310280372@quimica.unam.mx

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
30/agosto/2022

Palabras clave:
Pintura,
unicel,
poliestireno reciclado

Keywords:
Paint,
styrofoam,
recycle polystyrene

RESUMEN

Se presenta la elaboración de pintura vinílica, mediante un método casero, empleando como materia prima poliestireno de desperdicio (unicel reciclado), dispersado en un solvente comercial (thinner), y mezclado con una solución acuosa con Blanco de España, adhesivo comercial base polivinil acetato y colorante para cemento. El objetivo es realizar una pintura económica y resistente, y la determinación de propiedades de la pintura. La pintura desarrollada, tiene una densidad de 1,250 kg/m^3, una tensión superficial de 38 dinas/cm, una adherencia del 95% y una viscosidad de 1,320 cp, Estas propiedades son similares a las de las pinturas existentes en el mercado. La pintura desarrollada ofrece un acabado ideal para madera, cerámica y cemento, y que resulta ser un buen impermeabilizante y duradera.

ABSTRACT

This work shows a vinyl paint elaborated by a homemade method. The paint is elaborated using waste polystyrene (recycled styrofoam) as raw material, which is dispersed in a commercial solvent (thinner) and mixed with an aqueous solution based on white from Spain, commercial adhesive based on polyvinyl acetate and cement dye. The objective is to make an economical and resistant paint, as well as the determination of paint properties. Development paint has a density of 1,250 kg/m3, its surface tension is 38 dyne/cm, paint has an adherence of 95% and a viscosity of 1,230 cp. These properties are similar to those of the existing paints in the market. The developed paint offers an ideal finish for wood, ceramics and cement, and it turns out to be a good waterproofing and durable.

Introducción

Hace más de 20 000 años que el hombre de las cavernas pintaba las paredes de sus cuevas utilizando la pintura que él mismo preparaba. Tenía la necesidad de expresar sus sentimientos, por lo que pintaba animales y otros elementos. A medida que la población mundial creció y comenzó a viajar, comercializar, surgió la necesidad de crear recubrimientos decorativos y de protección. Nuestros ancestros aplicaron recubrimientos a sus barcos, utensilios, instrumentos musicales, armas y palacios con una siempre creciente variedad de pigmentos y resinas naturales.

Con la entrada del siglo XX, la industria de las pinturas, como cualquier otra industria manufacturera, experimentó cambios dramáticos. Hubo más progreso en 50 años que en miles que habían transcurrido. Empezando por el casi casual desarrollo de la goma Esther, (Zambrano et al, 2016). El paso se fue acelerando, con la investigación industrial de la química sintética en crecimiento. Aglutinantes tradicionales se fueron sustituyendo por resinas sintéticas, y muchos nuevos campos de la tecnología de los recubrimientos se abrieron con el desarrollo de la nitrocelulosa, fenólicos, urea y formaldehídos de melanina, acrílicos, vinilos, alquinales, terpenos, cumaronas, epoxis y uretanos.

Después de la segunda guerra mundial, con la fabricación de la primera pintura con una emulsión de látex a base de estireno, comenzó la gran aceptación y rápido crecimiento de este tipo de recubrimientos. Hoy en día hay una gran variedad de emulsiones en el mercado para una amplia diversidad de aplicaciones.

La industria de pinturas elabora una gran gama de productos, entre los que destacan las pinturas (base agua o solvente), barnices, lacas y esmaltes. Estos productos se clasifican de acuerdo a su uso, ya sea industrial (minería, industria pesada, construcción naval, industria en general) o decorativo (arquitectónico, uso doméstico). También son clasificados según el vehículo o disolvente base (agua o solvente), que se evapora luego de la aplicación del producto.

Las pinturas basadas en solventes, incluyen un solvente, pigmentos, resinas, sustancias secantes y agentes plastificantes. Los pasos en la elaboración de pinturas cuyo vehículo es un solvente son similares. Inicialmente, se mezclan los pigmentos, resinas y agentes secantes en un mezclador, seguidos de los solventes y agentes plastificantes. Una vez que se ha completado la mezcla, el material se transfiere a un segundo espacio de mezclado, en donde se adicionan tintes y solventes.

Su uso es muy apreciado, como es el caso de la pintura para fachadas, que brinda una defensa necesaria e imprescindible para que agentes atmosféricos, como son el sol, la lluvia, la contaminación o el polvo, no dañen las fachadas y construcciones.

Ahora bien, en este proyecto, se planteó la utilización del poliestireno de desecho, proveniente de envases y de empaques como elemento para elaborar una pintura que inclusive se puede realizar a nivel “casero”.

Este planteamiento en principio busca la reutilización de un desecho plástico de alto peso molecular, como es el poliestireno, con el objetivo ecológico de reducir la contaminación ambiental, ya que este polímero es empleado en platos, vasos y utensilios desechables, y empaque rígido, que por lo general tienen un tiempo de vida útil muy corto y rápidamente pasan a formar parte de la basura y desperdicios urbanos. De acuerdo con la revista de Fundación UNAM (2022), el volumen de consumo de unicel en México es del orden de 125,000 toneladas anuales, que pasan a formar rápidamente parte de la basura plástica y urbana en México.

Paralelamente, se desarrolla un método de fabricación “casero” y se evalúan las propiedades de la pintura generada. Estas evaluaciones también se realizan empleando recursos domésticos.

Cabe señalar que este proyecto se realizó durante el tiempo en que la pandemia obligó al cierre de clases y actividades presenciales en las universidades.

Metodología

Basados en el objetivo de aprovechar el poliestireno desechado, se planteó el desarrollo de una pintura con ayuda del solvente comercial, cargas minerales, aditivos y pigmentos.

El desarrollo de este proyecto se llevó a cabo en diversas etapas.

La primera etapa, está orientada a la selección de los materiales requeridos para elaborar la pintura, partiendo del hecho de usar poliestireno de desecho juntamente con el blanco de España como carga, resistol blanco como aditivo y thinner como solvente.

La segunda etapa, se enfocó en definir el método de elaboración

La tercera etapa, se orienta al diseño de formulaciones.

La última y cuarta etapa, se concentra en evaluar las propiedades de la pintura más adecuada

Materiales

Los materiales empleados se seleccionaron en base a información en la literatura y ensayos previos que se realizaron. A continuación, se describen dichos materiales:

Poliestireno, es un polímero de fórmula condensada $(C_8H_8)_n$, donde n, es el grado de polimerización y es la base de la familia de los plásticos estirénicos. Es un polímero lineal de alto peso molecular (de 100,000 a 400,000 gmol), su fórmula química es CH (C_6H_5) $CH_2]n$.

El poliestireno tiene un consumo mundial en el año 2000, fue de unos 13 millones de toneladas al año (Lumitos A.G 1997-2022a), siendo el poliestireno el cuarto plástico más consumido, por detrás del polietileno, el polipropileno y el PVC.

El poliestireno empleado proviene de empaques, de platos y vasos desechables (unicel). El poliestireno se fragmenta en pedazos pequeños para acelerar el proceso de dispersión en thinner.

Thinner americano, empleado como solvente para el poliestireno. El thinner también conocido como diluyente o adelgazador de pinturas, es una mezcla de solventes de naturaleza orgánica, derivados de petróleo, que ha sido diseñado para disolver, diluir o adelgazar sustancias, insolubles en agua, como la pintura, aceites y grasas. El thinner tiene como solventes principales al tolueno, benceno, xileno, hexano y una serie de alcoholes y cetonas, sustancias todas ellas tóxicas para el hombre (Lumitos AS, 1997-2022b). La tabla 1 muestra la composición de esta clase de solventes.

Tabla 1. Componentes de Thinner**.**

Sustancia	Porcentaje
Tolueno	5 - 50%
Alcohol metílico	15 - 50%
Cetonas	5 - 40%
Hexano	5 - 30%
Alcoholes	5 - 40%
Xileno	5 - 20%
Esteres	3 - 50%
Las cantidades varían según el producto deseado	

Por lo mencionado anteriormente, no tenemos una fórmula molecular en específico para la composición del thinner, independientemente de la composición, se debe tener estrictos cuidados para su uso y manejo, ya que puede causar daños a su inhalación.

Blanco de España, es un material a base de carbonato de calcio, similar a la calcita, con una densidad media de 2.83 g/cm^3, con una masa molecular de 100.1 g/mol, en base a información de Cosmos, "Información Técnica y Comercial del Blanco de España" (1995-2022). Este material es ampliamente usado en la manufactura de pinturas, hule, plástico, pintura, papel etc. Por lo que se considera, que el blanco de España pueda controlar la consistencia de la pintura, al ser agregado como aditivo, el cual se mezcla con agua previamente (teniendo la consistencia de pasta).

Resistol Blanco, es un adhesivo a base de acetato de polivinilo (PVA), incoloro, generalmente no tóxico, que se prepara mediante la polimerización de acetato de vinilo. Es uno de los adhesivos dispersos en agua más utilizados. En nuestro caso de estudio se emplea como elemento ligante entre la fase orgánica formada por el poliestireno/ thinner, y las fases acuosas que contienen el blanco de España y el pigmento para cemento. El adhesivo blanco utilizado es una presentación comercial.

El pigmento para cemento, es una sustancia soluble en agua, que cambia el color del cemento o del hormigón en el que es aplicado. Es un pigmento de tipo inorgánico con una densidad de 1.1 g/L, y tamaño de partícula de 5 a 7 mm, de acuerdo con la ficha técnica de la empresa Sika "Hoja Técnica SikaCim Color S", (2014).

Este pigmento fue utilizado como aditivo en la pintura, diluido en agua, teniendo un gran poder cubriente, con facilidad de dispersión y una buena resistencia a los ácidos.

Agua, es un excelente diluyente para el blanco de España y el pigmento para cemento. El agua empleada, es corriente y potable.

Procedimiento de elaboración de la pintura

Este proceso se debe realizar en un lugar con ventilación y de preferencia utilizando cubrebocas. Los pasos para elaborar la pintura consisten en:

Elaboración de las mezclas

(a) Mezcla del sellador a base de poliestireno disperso en thinner americano y resistol blanco en una concentración del 50%w de poliestireno y un 25%w de cada uno de los otros componentes.

(b) Elaboración de una mezcla usando agua corriente y blanco de España, mediante un proceso de agitación hasta tener una solución homogénea. La cantidad de blanco de España en esta solución es del orden del 71%w.

(c) Elaboración de una mezcla usando agua corriente y pigmento azul. La concentración de pigmento varía en función del color logrado. Un valor típico es de 70%w.

Elaboración de la pintura

Se mezclo mediante agitación las tres mezclas anteriores hasta tener una mezcla homogénea, en las siguientes proporciones: 50% de sellador, 40% mezcla blanco de España y 10% de mezcla del pigmento. Este proceso se muestra esquemáticamente en el Cuadro 1.

Formulaciones

Se elaboraron diferentes preparaciones, variando las cantidades de las cargas y aditivos, para la obtención de la formulación de la pintura, con la metodología descrita anteriormente, con el fin de determinar las cantidades de los componentes, para obtener una pintura viable y económicamente rentable, ver figura 1.

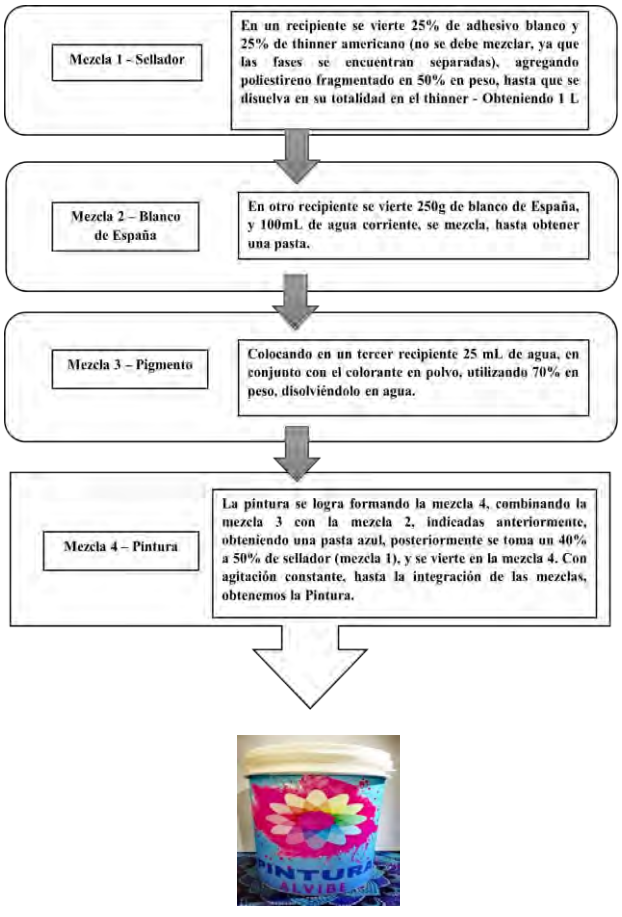


Figura 1. Proceso de elaboración de la pintura.

La tabla 2 muestra las formulaciones para el desarrollo de la pintura. En estas formulaciones, se variaron la concentración del pigmento, cabe señalar que el pigmento para cada caso fue de diferente tonalidad de azul: azul celeste y azul rey.

Tabla 2. Formulaciones de las muestras iniciales de pintura.

Muestra No.	Sellador	Solución Blanco de España	Solución de pigmento	Adhesivo Blanco
1	40%	20%	20%	20%
2	50%	25%	10%	20%
3	50%	25%	15%	20%

Ensayos de caracterización de la pintura

La pintura se evalúa mediante algunos ensayos y se comparan los datos obtenidos de la literatura. Los ensayos que se realizan, fueron seleccionados para evaluar la funcionalidad de la pintura. Estos ensayos son:

Tensión superficial. Esta propiedad es fundamental en los procesos de mojado y adherencia de las pinturas, por lo que se determina la tensión superficial mediante el método de la gota. En este método la tensión superficial se calcula empleando el modelo matemático siguiente:

$$\gamma = Km \qquad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

γ : Es la tensión superficial (dinas/cm)

K : Constante del equipo

m: es la masa de la gota del líquido (pintura)

Viscosidad. La viscosidad de la pintura es fundamental en el proceso de extensión de la pintura sobre la superficie a cubrir, por lo que se determina la viscosidad empleando el método de caída de la bola; regularmente se hace en un viscosímetro de caída de bola, también conocido como viscosímetro de bola, el cual está diseñado para la medir la viscosidad de líquidos no newtonianos.

La determinación se basa en la variación de la velocidad de caída de un sólido esférico en el seno de un fluido como consecuencia del mayor o menor valor del coeficiente de fricción o viscosidad de éste como se muestra en la figura 2.

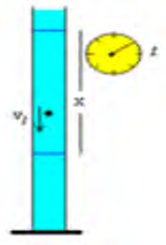


Figura 2. Representación de cómo medir la viscosidad de forma casera.

En este caso se emplea una bola de plastilina con un diámetro de 2 cm y un peso de 10 gramos. Siendo la densidad de la bola de 2,387 kg/m^3.

La viscosidad en este ensayo queda determinada mediante la expresión siguiente:

$$Viscosidad = \frac{(D\ esfera - D\ Líquido)\ g\ r^2}{9 \times Velocidad} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde

$D\ esfera$: Densidad de la bola de plastilina

$D\ Líquido$**:** Densidad del Líquido (Pintura)

g: Gravedad

r: Radio de la bola de plastilina

$Velocidad$**:** La velocidad de la bola de plastilina que atraviesa el fluido

Adherencia. Se determina la adherencia de la pintura sobre una superficie de papel mediante el desprendimiento de una cinta masking. Puede hacerse también sobre cualquier superficie.

El procedimiento de este ensayo consiste en aplicar una capa uniforme de pintura sobre la superficie y dejarla secar. Para esto, se delimita un área (de 20 cm x 30 cm) mediante cintas masking. Se deposita o se pinta la superficie delimitada y con ayuda de una regla, que se desplaza sobre la cinta masking, se empareja y se retira el excedente de pintura tratando de tener un espesor constante. La fotografía de la figura 3, muestra una superficie de papel pintada.

En la siguiente prueba, la pintura se aplica y se deja secar, y posteriormente dentro de un área definida, se marca un cuadriculado de 5 mm de lado con la ayuda de un cúter. Se determina el número de cuadros en el área pintada. Aplicar la cinta masking sobre esta área, se aplica presión para lograr una buena adherencia sobre la pintura y posteriormente levantar la cinta masking.

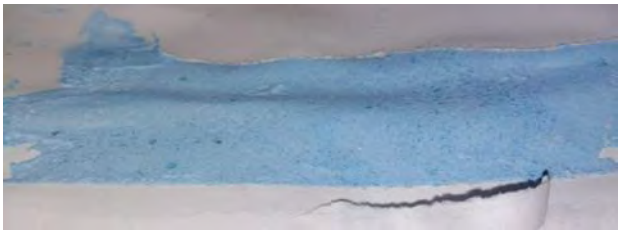


Figura 3. Cinta masking tape en forma paralela, colocando pintura entre las cintas, secando y tirando de las cintas, se puede apreciar el resultado. El desprendimiento nulo de la pintura.

Eventualmente se levantará (quedará pegado a la cinta) una serie de los cuadros marcados. Se determina el número de cuadros que no se pegan a la cinta y se expresa la adherencia como el porcentaje de cuadros que permanecen adheridos al papel. La fotografía de la figura 4 muestra el área en la que se aplicó la cinta y se desprendió, así como la cara (reverso) de la cinta masking que estuvo en contacto con la pintura.

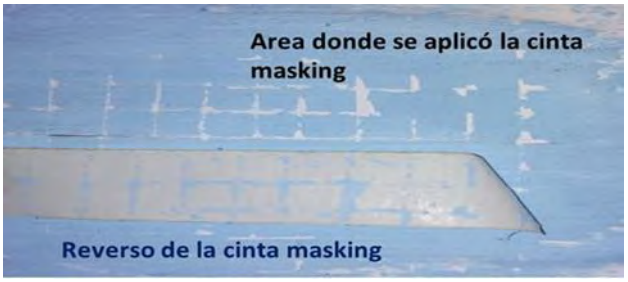


Figura 4. Superficie pintada y cuadriculada sobre la que se aplica la cinta masking y se desprende posteriormente. Se aprecia sobre la cinta el área desprendida de pintura y prácticamente todos los cuadros de pintura se mantienen adheridos a la superficie.

Resultados y discusión

Ensayos previos

A fin de definir, los materiales más adecuados para el diseño de las formulaciones iniciales se evaluaron de manera funcional, varias formulaciones, es decir, se observó su consistencia, el color, la facilidad de aplicación sobre diferentes superficies (cerámica, madera y cemento)**.**

Primer ensayo

En este primer ensayo se evaluó el uso de cal y blanco de España como cargas para la pintura.

Al realizar la primera prueba experimental por triplicado, se puede descartar a la cal, como materia prima, ya que la consistencia, no fue la deseada y en su lugar realizar las pruebas siguientes con el blanco de España. También se define la cantidad a utilizar de cada reactivo de forma definitiva, como es el caso del pigmento, en este primer ensayo se trabajó con colorante a base agua y colorante vegetal, los cuales a su vez también se descartaron en este ensayo, por la pigmentación obtenida. La figura 5 muestra el primer ensayo.



Figura 5. Fotografías de las pinturas obtenidas en el primer ensayo. Se realizan tres diferentes formulaciones.

Segundo ensayo

Se evalúa el efecto de contenido de pigmento. Se observa que el uso de colorante para cemento, se tiene mayor cobertura y color, pero la solución resultante del colorante, al mezclarlo con la pintura, esta muestra una menor viscosidad, por lo que es necesario agregar mayor cantidad de poliestireno, para que se obtenga una mejor consistencia en la pintura. Las fotografías en la figura 6, muestran el efecto del pigmento en el color de la pintura.



Figura 6. Evaluación de pigmento correspondiente al segundo ensayo. Se realizan también tres formulaciones.

Tercer ensayo

Considerando los experimentos anteriores, se modifica ligeramente la composición para llegar a la formulación final, teniendo un producto con buena textura, adherencia y color. Las fotografías de la figura 7 muestran la pintura final, en diferentes empaques y tono azul. Esta formulación se evalúa de acuerdo con los ensayos mencionados en el apartado de métodos de prueba, para analizar una muestra de pintura con las pruebas siguientes.



Figura 7. En el tercer ensayo: formulación final de la pintura. Se obtienen tres formulaciones distintas.

Evaluación de la pintura seleccionada

En la tabla 3 se muestran las propiedades evaluadas de acuerdo con los ensayos descritos en el apartado de métodos de evaluación, que incluyen:

(a) Tensión superficial determinada por el método de la gota.

(b) Viscosidad de la pintura mediante el método de caída de bola.

(c) Adherencia de la pintura a una superficie celulósica.

Tabla 3. Propiedades evaluadas de la pintura a base de desecho de poliestireno.

Propiedad	Valor	Observaciones
Densidad	1,250 kg/m^3	Determinado por picnometría
Tensión superficial	38 dinas/cm	La literatura reporta valores mayores a 45 dinas/cm
Viscosidad	1,320 cp	La literatura indica que la viscosidad de las pinturas varía entre los 1,000 cp a 10,000 cp,.
Adherencia	95 %	Se observó tan solo un desprendimiento de pintura del 5%.

Densidad

La densidad de las formulaciones de la pintura, se determina mediante picnometría, obteniéndose un valor medio de 1.25 ± 0.1 g/cm^3.

Tensión superficial

La tensión superficial obtenida por el método de la gota, mostró valores entre 38 y 42 dinas/cm. Valores determinados de pinturas comerciales por el método de anillo de Du Noüy muestran valores desde 45 a 55 dinas/cm. Cabe hacer mención que el método del anillo es un método más preciso al cual desafortunadamente, no se tuvo acceso por la pandemia.

Viscosidad

Al igual que en la determinación anterior, el método de viscosímetro de Brookfield es un excelente método para determinar la viscosidad de líquidos no newtonianos. De hecho, la Norma Mexicana NMX-U-038-SCFI-2012, recomienda la determinación de la viscosidad por los métodos Stormer y Brookfield (Secretaría de Economía, 2012). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la viscosidad se determinó por el método de la caída de bola. Los valores obtenidos fueron del orden de 1,320 cp. valores reportados por Whittingstall, (2011), muestran que la viscosidad de la pintura desarrollada cae dentro del rango de viscosidades reportadas para diferentes tipos de pinturas comerciales en USA y Reino Unido, mismas que se muestran en la figura 8.

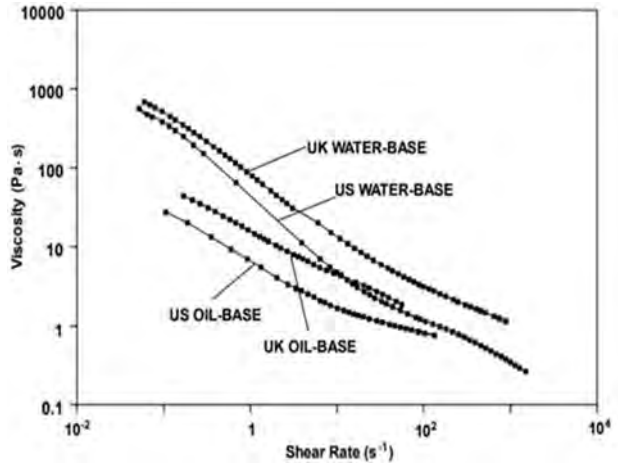


Figura 8. Viscosidades de pinturas comerciales a base agua y aceite a diferentes velocidades de corte. Tomado de Whittingstall, (2011).

Adherencia

El ensayo de adherencia mostró que la pintura se adhiere en buena medida sobre diferentes superficies. El ensayo de adherencia se realizó sobre papel que es un material de baja energía superficial (comparado con metales o cerámicos) lo que limita la adherencia de líquidos de alta tensión superficial. El valor que se reporta es una adherencia del 95%, tal y como lo muestra la fotografía de la figura 4.

Otros ensayos

Cobertura, y facilidad de aplicación

Se aplicó la pintura en diferentes superficies como: madera, cerámica, cemento y metal, observándose en todas ellas un buen poder cubriente, facilidad de pintado y muy buen acabado, tal y como lo muestran las fotografías de la figura 9.



Figura 9. Se obtienen las siguientes evidencias fotográficas de la cobertura de la pintura en superficie de madera, notando un brillo, acabado liso y uniforme, con un tiempo de secado de 9 minutos.

Los tiempos de secado son cortos, desde 8 minutos a 15 minutos dependiendo del espesor de la capa de pintura y las condiciones atmosféricas, generando superficies con buen brillo, tal y como se muestran las fotografías de superficies cerámicas pintadas en la figura 10.



Figura 10. Se obtienen las siguientes evidencias de la cobertura en superficie de cerámica, dando como resultado un tiempo de secado de 8 minutos, mientras que conserva el brillo, cobertura y adherencia.

Sobre superficies de cemento, la pintura se aplica de manera uniforme sin que se observen grumos (véase fotografías de la figura 11). Superficies de concreto pintadas, fueron también expuestas a la intemperie durante un lapso de 3 meses, durante este periodo no se observaron daños en el recubrimiento, por lo que posiblemente se puede utilizar como impermeabilizante.



Figura 11. Se obtienen las siguientes evidencias de la aplicación de la pintura en superficie de cemento, se puede observar una cobertura total, con terminado uniforme, sin grumos y buena adherencia, resistente a los cambios de clima, la prueba fue expuesta a la intemperie, con sol directo y lluvia.

Análisis de costo de materiales

Con la finalidad de evaluar la viabilidad económica de la pintura casera desarrollada, se determinan los costos por concepto de materiales.

La tabla 4 muestra la estimación del costo de la pintura por kilogramo y por litro, considerando una densidad de la pintura de 1.2 g/cm^3.

Tabla 4. Tabla Costo de materia prima para un kg de pintura.

Componentes de Alvibe	% en peso	Costo unitario Pesos/kg,L	Costo Pesos
Poliestireno	5.4%	1.5	$ 0.09
Thinner	9.0%	88	$ 8.8
Blanco de España	22.5%	10	$ 2.5
Pigmento	3.6%	70	$ 2.8
Resistol blanco	9.0%	55	$ 5.5
Agua	50.5%	2	$ 1.12
Subtotal	100.0%	----------	$ 20.81
Envase de Plástico		3	$ 3.00
Total			$ 23.81

Al final obtenemos que el costo de nuestra pintura por concepto de materia prima -incluyendo el envase- es de aproximadamente $23.81 por Kg y de $25.00 por litro, considerando la densidad de 1.2 g/cm^3.

Si se considera que, para este tipo de productos, el costo de materiales representa el 40% sobre el precio de venta, entonces, el precio de venta de esta pintura sería del orden de $65.00. Comparando con los precios de venta del mercado de la figura 11, respecto a su precio de venta de esta pintura, estaría en el límite inferior de los precios en el mercado.

También se requeriría analizar un estudio de desempeño de las pinturas en el mercado, para compararlo con el desempeño de la pintura desarrollada en este trabajo.

Estudio de Mercado

Considerando las pinturas, que existen en el mercado actualmente, mostrados en la figura 12, podemos observar un comparativo de pinturas Comex, Acuario, Berel, IPESA y Politec, en presentaciones de 1 Litro, que son vinílicas y para exteriores, se analiza que su precio ronda entre $64.50 pesos el litro hasta $189.00 pesos por litro de pintura.



Figura 12. Precio por cada Litro de Pintura, marcas reconocidas en el mercado (2022).

Con base a los precios del mercado, se puede proponer un precio de venta de la pintura Alvibe de $76.00 el litro, precio que puede ser competitivo en el mercado. El incremento del 17% sobre el precio de venta de $65.00 estimado inicialmente, tiene como objetivo, cubrir otros factores que pudieran afectar el costo original estimado, como es la inflación de los insumos, y otros incrementos o gastos no considerados, entre otros. La figura 13, muestra esquemáticamente la posición de precio de venta de la pintura desarrollada y las pinturas existentes en el mercado.

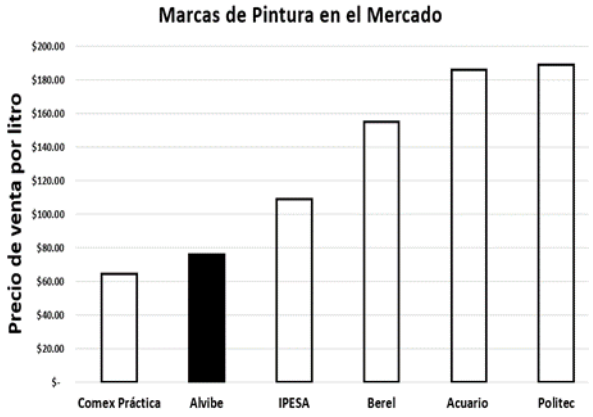


Figura 13. Precio de venta de pinturas en el Mercado (Nov 2022).

Conclusiones

En nuestro producto final se observa una mayor cobertura de nuestra pintura en distintas superficies, madera, cerámica, metal y cemento, por lo que uno de los objetivos que se tenían se cumplió, a pesar de las limitantes que podríamos haber tenido al ser un producto de fabricación casera.

La adherencia de nuestra pintura es satisfactoria, ya que, al colocar la pintura en distintas superficies, se puede observar la textura, fija, con dureza y plastificada, además que cumple las pruebas de exposición a la lluvia y sol directo, conservando su aspecto inicial.

En comparación con las pinturas de marcas establecidas, podemos observar de primera instancia, que nuestra pintura tiene mayor fijación y textura, es una pintura que no presenta grumos en su consistencia, es manejable, de fácil aplicación. A su vez el uso de poliestireno como alternativa ecológica y su elaboración es fácil debido a lo común y fácil acceso de los materiales, por lo que no requiere utilizar procesos complejos que hacen que su elaboración sea prácticamente casera, con utensilios caseros. Otra ventaja de la pintura es el tiempo de secado, en su totalidad de aproximadamente de 10 a 15 minutos, agregando que es una pintura de un costo mucho menor en comparación a la competencia que existe en el mercado, nuestra pintura Alvibe se vuelve una buena opción de compra, por beneficios y costo. Además de que cubre la necesidad de contribuir con el medio ambiente.

Agradecimientos

Agradecemos la oportunidad que nos la brinda el Comité Organizador del XIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, de presentar el trabajo de investigación y poder proyectar una perspectiva de la elaboración de un producto, ecológico, rentable, de fácil elaboración y realizándose en un nivel casero, en el entorno de la pandemia, obteniendo resultados satisfactorios y rentables, a pesar de las limitaciones en instrumentación y en equipo que se tuvieron; a su vez agradecemos a nuestra casa de estudios UNAM, de brindarnos los conocimientos necesarios del Laboratorio Unificado de Fisicoquímica, para luego aplicarlos en el área y por último, gracias a los que participaron en este proyecto por dedicar su tiempo, espacio y recursos para la elaboración del mismo.

Referencias

Comisión Nacional del Medio Ambiente - Región Metropolitana. (1998) *Guía para el control y la prevención de contaminación industrial, Industria de la Elaboración de Pinturas*. Santiago, Chile.

Cosmos, (1995-2022) Información Técnica y Comercial de Blanco de España, https://www.cosmos.com.mx/wiki/blanco-de-espana-vease-tambien-carbonato-de-calcio-cpxg.html

Fundación UNAM, (2022) Contaminación de Poliestireno, https://www.fundacionunam.org.mx

Lumitos AS., (1997 – 2022a) Química. Es, Poliestireno, https://www.quimica.es/enciclopedia/Poliestireno.html#Tipos_de_poliestireno

Lumitos AS., (1997 – 2022b) Química. Es, Thinner, https://www.quimica.es/enciclopedia/Thinner.html

Secretaría de Economía, (2012) Norma Mexicana, Recubrimientos, Pinturas, Barnices y productos afines,https://caisatech.net/uploads/XXI_2_MXD_C2022_NMX-U-038-SCFI-2012_R0_15ABR2013.pdf

SikaCim Color S, (2014) Hoja técnica del Producto, Colorante en polvo para mortero y hormigón, https://ecu.sika.com/content/dam/dms/ec01/3/SikaCim_Color_S_PDS.pd

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (2013) División Académica de Ciencias Biológicas. KUXULKAB', Revista de *Divulgación*, Volumen XIX, Número 36, enero - junio 2013. Artículo, Crystell Martínez López & José Ramón Laines Canepa, Poliestireno Expandido (EPS) y su problemática ambiental, https://revistas.ujat.mx/index.php/kuxulkab/article/view/339/262

Zambrano R., Ramírez S. y Bolívar C. (2016) Principios y Procesos Químicos: Proceso de las Pinturas y Resinas Sintéticas, Escuela de Ingeniería Industrial.

Mexpoliemeros, Acetato de polivinilo y alcohol de polivinilo, https://www.mexpolimeros.com/pva.html

Química Inorgánica

Polioxometalatos de la serie 12 con cationes orgánicos

Zaxárovich Kaziev Garry[1], Fédorona Stepnova Anna[1], Holguín Quiñones Saúl[2]*, Morales Sánchez Leticia Andrea[3], Flores Valverde Erasmo[2]

[1]Universidad Pedagogica Estatal de Moscu, Fed. Rusa
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico. C.P. 02200. Mexico.
[3]Instituto Politecnico Nacional, Mexico.

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

Recibido:
04/mayo/2022

Aceptado:
30/agosto/2022

Palabras clave:
Heteropolicompuestos, estructura Keggin, cationes organicos

Keywords:
Heteropolycompounds, Keggin structure, organic cations

RESUMEN

Se reporta la síntesis de los heteropolicompuestos $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$, [o y $[m\text{-}C_6H_5NH_3NH_2)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$, y $(o\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ particularmente empleando heteropolianiones con estructura Keggin, utilizando para su estudio preeliminar espectrometría de masas laser elemental, análisis estructural por difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis of the heteropoly compounds $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$, [o or $m\text{-}C_6H_5NH_3NH_2)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ and $(o\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ is reported, particularly using heteropoly anions with Keggin structure, using for their preliminary study, elemental laser mass spectrometry and X-ray analysis structural diffraction.

Introducción

El diseño y estudio de las propiedades fisicoquímicas de nuevos materiales híbridos, obtenidos como resultado de componentes orgánicos e inorgánicos, permite pronosticar usos diversos, lo que se convierte en una perspectiva en la investigación (Hagmann D., 2000). La síntesis de tales compuestos abre nuevos frentes en la química de materiales multifuncionales, con propiedades magnéticas, electromagnéticas, ópticas, etc. (Maxim-Vasiliev et al, 2003; Coronado A. E. et al, 2003; Dey K.C., Sharma V., 2010; Marci G. et al, 2013).

La síntesis de compuestos órgano- inorgánicos con la participación de grupos polioxometálicos como componentes de bloques nanoestructurales resulta interesante, pues permite la posibilidad de prever y aplicar una gran cantidad funciones significativas de los polioxometalatos en esferas tales como catálisis, magnetismo molecular, fotoquímica, medicina (Hill C. L., 1998). Ejemplos de tales compuestos son las sales sintetizadas a partir de polioxometalatos y tetratiofulvalenos (Coronado E., Gomez García C. J., 1998,), o como derivados donadores aromáticos planos como antraceno y del perileno (Toshihiro Yamase, Michael T., 2004; Clemente-Leon M. et al, 2012), polioxometalatos fijados en polímeros conductores (Otero T. F. et al 1, 2000; Otero T. F. et al 2, 2000), en matrices sol-gel (Polarz O. et al, 2000; San S. K. Y., Mayer J., 1999) y muchos otros (Sanchez Z. et al, 2001).

Los polioxometalatos juegan un papel relevante como componentes de compuestos supramoleculares en virtud de poseer propiedades singulares y diversas, controlando la formación de redes híbridas órgano – inorgánicas en procesos de autoorganización. Este punto de partida se aplicó exitosamente para la creación de películas con polioxometalatos, aplicando la técnica de Lengmure-Blodgett (Clemente-Leon M. et al, 2001) y la técnica de precipitación por capas (Kurth D. J. et al, 2000). Como ya se indicó, los polioxometalatos poseen propiedades potenciales de autoensamblado, pero para utilizar esta capacidad es necesario diseñar o modelar el componente orgánico para la síntesis del material híbrido.

Desgraciadamente, los polioxometalatos a menudo precipitan muy rápido y no selectivamente en presencia de contracationes, lo que conduce a la formación de partículas sólidas amorfas. Existe escasa información sobre heteropolicompuestos (HPC) con cationes orgánicos, a diferencia de sus análogos con cationes metálicos.

Particularmente, se han hecho estudios de HPC con cationes orgánicos sulfurados (Otwinovski Z., Minor W., 1997).

Prácticamente no existe información sobre estructura y propiedades fisicoquímicas de estos compuestos. Nosotros hemos observado que la cristalización conjunta de cationes orgánicos con heteropolianiones puede conducir a resultados diversos de acuerdo a la estructura y carga del heteropolianión y de la naturaleza del catión orgánico.

Otras sales fueron sintetizadas por reacción de intercambio entre acetatos o clorhidratos de 1,2-amminoanilina (Kaziev G. Z. et al, 2005), 1,2-fenilen diamina (Kaziev et al, 2018), 1,3-amminoanilina (Holguin S. H. et al, 2007), ácido nicotínico(Kaziev G. Z. et al, 2014), 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona (Kirichenko O. A. et al, 2012), caprolactamo (Kaziev G. Z., et al 2016; Stepnova et al, 2018; Kaziev G. Z. et al 2017), y el heteropoliácido, formándose lentamente cristales relativamente grandes de los productos esperados.

Metodología

Heteropolicompuestos de la serie 12 con estructura tipo Keggin

La síntesis de sales de HPC de la serie 12 con cationes orgánicos ofrece algunas particularidades. Esto se debe a que el heteropolianión $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$, en comparación con el HPA de la serie 6: $[XW_6O_{18}(OH)_6]^{n-}$, es de gran tamaño por lo que su carga negativa se presenta más deslocalizada en la esfera aniónica. Esto se refleja en la velocidad de ionización y solubilidad de los compuestos iónicos formados. Como resultado, la cristalización de las heteropolisales en medio acuoso y en la mayoría de medios orgánicos convenientes, se efectúa en un régimen no óptimo. Este régimen, "caótico" a cualquier temperatura, dificulta la formación de compuestos cristalinos confiables.

En este caso, aunque se consiguió sintetizar los compuestos esperados, partiendo de aminas orgánicas, por regla eran amorfos y el rendimiento muy bajo, lo que dificultaba su obtención y el subsiguiente estudio estructural.

Para obtener muestras de cristales grandes se empleó el método de la "sobresaturación relativa", lográndose la síntesis de nuevos compuestos con heteropolianiones de la serie 12 con cationes orgánicos. Particularmente difícil fue la síntesis de HPC con el catión anilinio, fácilmente oxidable.

La síntesis de los compuestos:

$(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$ (1)

$(o\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ (2)

$(m\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ (3)

$(o\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$ (4)

se efectúo por interacción en medio acuoso de anilina, o y m-fenilendiamina protegidos con β-fenil-glucopironosa, ácidos 12-tungstofosfórico y 12-tungstosilícico en relaciones molares acorde a las formulaciones señaladas. El mecanismo de reacción se puede apreciar en las reacciones de la figura 1.

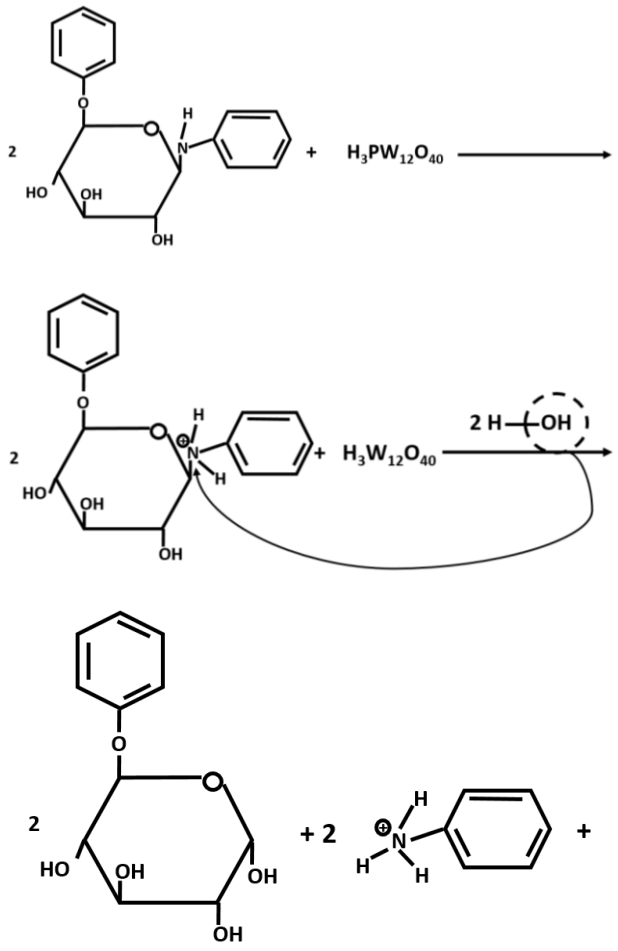


Figura 1. Mecanismo de reacción en la obtención de polioxometalatos.

Las mezclas resultantes se dejaron evaporar a 30°C durante 24 horas, precipitando cristales bien formados. Los cristales de los compuestos sintetizados fueron analizados en un espectrómetro de masas laser EMAL-2. Los resultados se citan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados del análisis elemental.

Compuesto/%		C	O	N	P/Si	W
1	Teórico	4.65	21.66	0.90	1.00	71.11
	Experimental	4.62	21.67	0.89	0.98	71.10
2	Teórico	4.43	23.61	1.72	0.95	67.86
	Experimental	4.40	23.62	1.71	0.95	67.51
3	Teórico	4.43	23.61	1.72	0.95	67.86
	Experimental	4.42	23.62	1.72	0.95	67.86
4	Teórico	6.45	22.95	2.51	0.84	65.86
	Experimental	6.44	22.93	250	0.83	65.86

Los cristales formados para el 12- tungstofosfato de fenilenanilinio corresponden a la fórmula $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$. Situación similar se observa para la síntesis de los compuestos:

[o y m- $C_6H_4(NH_3)(NH_2)]_2.H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$,

$(o\text{-}C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$.

El estudio por difracción de rayos x para estos compuestos se efectúo en un difractómetro SIEMENS D-500 con radiación de cátodo de Cu.

Resultados y discusión

Los productos sintetizados se obtuvieron con buenos rendimientos debido a la neutralización más lenta del heteropoliácido a consecuencia de la lenta hidrólisis de glucósido. Un momento positivo es la presencia del glucósido libre, reductor débil, que inhibe la oxidación del anilinio por parte del heteropolitungstofosfato.

Las estructuras estudiadas se componen del heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ o $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y cationes anilinio $[C_6H_5NH_3]^+$, orto y meta-fenilenanilinio $[C_6H_4(NH_3)(NH_2)]^+$, así como de H^+ y moléculas de agua de cristalización.

El heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ se constituye de 12 octaedros WO_6 distribuidos en cuatro bloques o triadas W_3O_{13} enlazados entre sí mediante vértices comunes (Fig. 1); misma distribución se observa en el heteropolianión $[SiW_{12}O_{40}]^{4+}$.

En cada octaedro WO_6 existe un átomo de oxígeno terminal O_t en posición trans con respecto al átomo de oxígeno enlazado al átomo central fósforo o silicio. Cada octaedro contiene cuatros oxígenos puente, dos de los cuales se enlazan al átomo W de una triada, los otros dos a triadas diferentes. Los primeros dos intervienen en el enlace de octaedros de una triada mediante sus caras, los otros dos intervienen en el enlace de las triadas vecinas mediante un vértice común. Las distancias medias: P - $O_{\mu 4}$ (1.535Å), W – O_t (1.685Å), W - $O_{\mu 4}$ (2.440Å), W – O (1.904Å), ver figura 2.

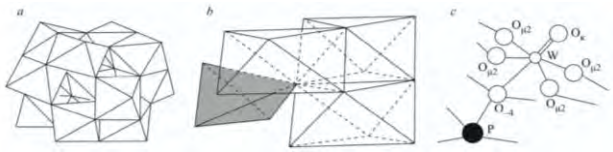


Figura 2. Estructura del heteropolianión Keggin (a); del bloque W_3O_{13} (b) y los enlaces entre los octaedros WO_6 y el átomo central (c).

El enlace entre el HPA y los cationes de anilinio y o y m-fenilendiaminio se llevan a cabo vía electrostática y mediante puentes de hidrógeno. (Figuras 3, 4). Aunque no se logró localizar átomos de hidrógeno de dos fragmentos hidratados, a partir de consideraciones geométricas puede describirse la existencia de puentes de hidrógeno entre $O_{(1W)}$ y $O_{(2W)}$ (distancia ~ 2.82 Å). También un puente de hidrógeno entre $N_{(1)}$ – H… $O_{(6)}$ donde la distancia N…O es de 2.85 Å . Respecto a la segunda molécula de anilinio se distribuye en dos posiciones y no se observan puentes de hidrógeno.

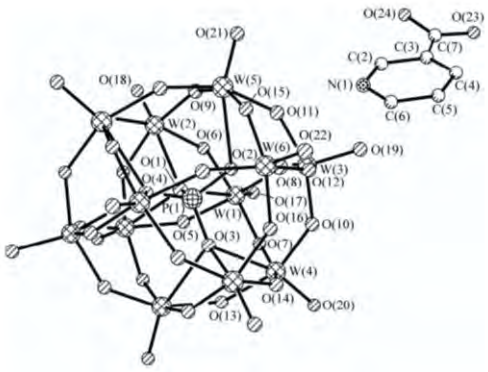


Figura 3. Estructura del heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3+}$.

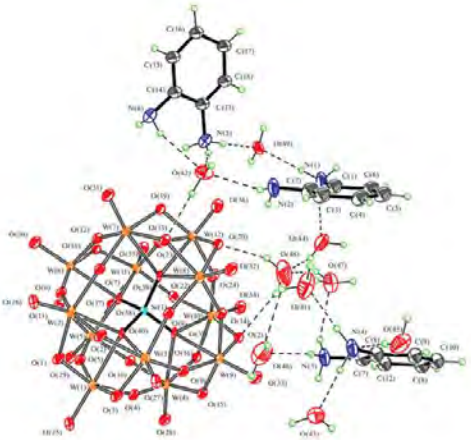


Figura 4. Estructura del 12-tungstosilicato de o-fenilendiamina $(C_6H_9N_2)_3$ $H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$.

En las figuras 5 a 8 se aprecian los empaquetamientos y fragmentos de las unidades estructurales en los cristales.

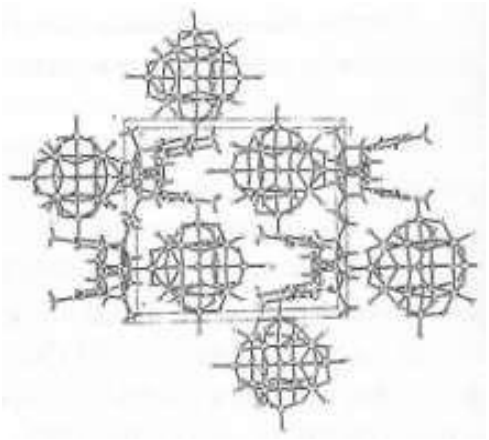


Figura 5. Empaquetamiento de las unidades estructurales en el cristal $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\bullet 2H_2O$.

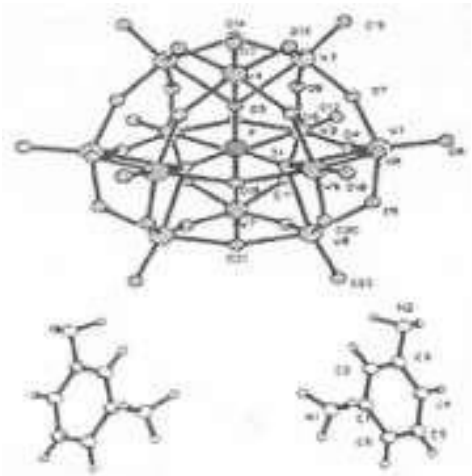


Figura 6. Fragmento de la estructura $[meta\text{-}C_6H_4(NH_3)(NH_2)]_2\cdot H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$.

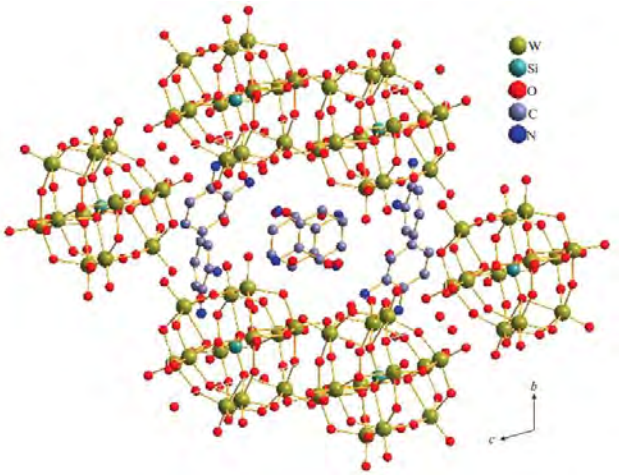


Figura 7. Aspecto del empaquetamiento del complejo o-fenilenanilinio $(C_6H_9N_2)_3$ $H[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$.

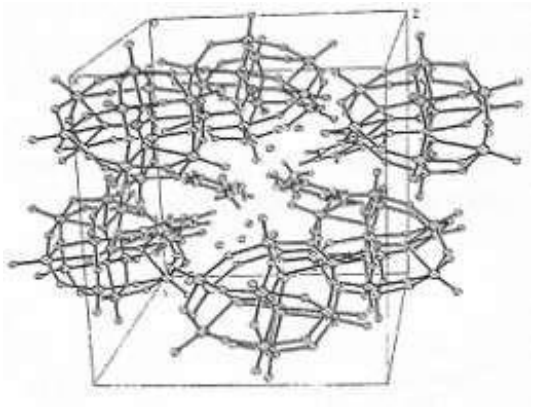


Figura 8. Empaquetamiento de las unidades estructurales en el cristal de $[C_6H_4(NH_3)(NH_2)]_2{\cdot}H[PW_{12}O_{40}]{\cdot}8H_2O$.

Es factible que los HPC sintetizados presenten túneles como se aprecia en la figura 9 para el 12-tungstofosfato de caprolactamo, lo que permite sugerir que este tipo de HPC puede encontrar aplicación en catálisis heterogénea y otras ramas del quehacer humano.

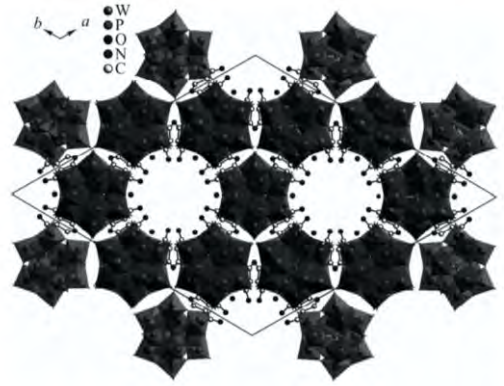


Figura 9. Empaquetamiento del heteropolicompuesto $[C_6H_5NO_2]_2H[PW_{12}O_{40}]{\cdot}2H_2O$ a lo largo del eje c.

Todos los hetetopolicompuestos sintetizados, incluyendo, compuestos con cationes inorgánicos, tienen carácter cristalino. Sus parámetros físico-químicos básicos son cercanos entre sí debido a que el aspecto y la estructura de los heteropolianiones durante la formación de la sal no sufren modificaciones significativas.

Salvo exepciones, los heteropolimetalatos reaccionan con relativa facilidad con sales de aminas alifáticas y aromáticas formando productos muy estables. Regularmente, no se observa oxidación del catión orgánico, formándose heteropolicompuestos como sales ácidas y neutras con altos rendimientos, de acuerdo a las condiciones de reacción (proporción de catión y del anión, temperatura, concentración y pH de la solución).

Estas sales son estables a la hidrólisis y a la descomposición en solución. En fase sólida los compuestos cristalinos presentan estabilidad térmica alta. Comparando HPC con cationes inorgánicos, los compuestos iónicos con especies orgánicas azo son térmicamente menos estables. Evidentemente, esto se relaciona con los efectos exotérmicos de combustión de la parte orgánica y de los procesos óxido-reductivos que la acompañan.

La estabilidad de los HPC de tungsteno con cationes orgánicos de la serie 12, generalmente es mayor a la de los HPC de molibdeno, así como a la de los HPC de la serie 6 con cationes orgánicos análogos. Este hecho se correlaciona bien con la estabilidad de las sales inorgánicas respectivas con W y Mo. Por lo visto, barriendo el carácter del catión en el HPC, se puede regular su estabilidad térmica, lo que tiene gran importancia al utilizarse como catalizadores en procesos a temperaturas de régimen suave.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de los heteropolicompuestos:

$(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]{\cdot}2H_2O$

[o y m-$C_6H_5NH_3NH_2)_2H[PW_{12}O_{40}]{\cdot}8H_2O$

$(o\text{-}C_6H_9N_2)_3\ H[SiW_{12}O_{40}]{\cdot}8H_2O$

El estudio previo de estos HPC permite sugerir que puedan aplicarse en catálisis y otras ramas del quehacer humano.

Referencias

Awaga K., Coronado E., Drillon M., (2000). Hybrid organic/inorganic magnets. *MRS Bull*. 52.

Clemente-Leon M., Coronado E., Delhaes P., Gomez Garcia C.J., Mingotaud C., (2001). Hybrid langmur-blodgest film formed by alternating layers magnetic polioxometalate clusters and organic doner molecules-towards the preparation of multifunctional molecular materials. *Adv. Mater.* V. 13, No 8, p. 574.

Clemente-Leon M., Coronado E., Gimenez-Sainz C., Gomez-Garcia C.J., Martinez-Ferrero E., Almeida M., Lopes E.B., (2012). Hybrid material on Polyoxometalate with solid state properties. Polyoxometalate molecula science. Polyoxometalate *Molecular Science,* p. 439.

Coronado A.E. Galan-Mascaros Jose.R., Gomez-Garcia Carlos.J., Lauhkin Vladimir L., (2000). Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound. *Nature*, V. 408, p. 447.

Coronado A. E., Gomez-Garcia C. J., (1998). Polyoxometalate-based molecular materials. *Chem. Rev.*, V. 8, p. 273.

Hargmann D., Zubieta J., Hargmann J.P., (1999). Solid state coordination chemistry: the self-assembly of microporus organic-inorganic hybrid frameworks. Angem. Chem Int. Ed. 38. p. 2638.

Hill C.L., (1998). Polyoxometalates. *Chem. Rev. V*. 98. pp. 1-387.

Kaziev G. K., Stepnova A.F., Nguyen B.V., Perminova , V.N., Khrustalev Saúl Holguin Quinones, (2017). Synthesis and investigation of crystal structure of hydrated complex of dodecatungstensilicate with sodium and caprolactam fragments. Herald of Tver State University, No. 4. ISSN: 1995-0152.

Kaziev G. Z. , Kirichenko O. A. , Stash A. I., Quiñones Saul. H. , Soloveva E. A. , Chen Y. S.. (2014). Study of Acid Pyridine-3-carboxilic Acid Dodecatungstenphosphate of the Composition $(C_6NO_2H_5)2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$, *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 55, No.4, pp.674-681. ISSN 0022-4766(print version), 1573-8779 (online version).

Kaziev G. Z. Dutov A. A., S. Holguin Quiñones, Koroteev A. M., Belskii V. K., Stash A. I., Kuznetzova N.V., (2005). X-ray diffraction study of acid anilinium dodecatungstenphosphate. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V. 31, No. 4, pp. 253 -259.

Kaziev G. Z., Kirichenko O. A, Stepnova A. F., Saul Holguin Quiñones, Morales Sánchez Leticia Andrea, Nguyen Van Bang, (2016). Síntesis y estudio del dodecatungstoborato ácido del ácido piridin-3-carbónico $(C_6NO_2H_6)2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ *Journal Sciences of Europe,* No.5, (5), pp. 100-105. ISSN 3162-2364

Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Dorovatovskii, Quiñones S. H., Zubavuchus Ya. V., Khrustalev V. N., and Vasyanina L. K., (2016). Synthesis and Study of (Hexacaprolactam)trionium 12-dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)6H_3[PMo_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 86, No. 7, pp. 1641-1646. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363216070185.

Kirichenko O.A., Kaziev G.Z., Holguín Quiñones S., Ivanov, S. A, Koroteev A. M., Solov'eva E.A., De Ita A. Torre, (2012). Synthesis and Physicochemical Study of 1, 3, 7-trimethylpurine-2,6-dione 12-Tungstosilicate $(C_8N_4O_2H_{11})_2H_2[SiW_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 82, No. 2, pp. 175-179. ISSN1070-3632.

Kurth D.J., Volkmer D., Kuttorf M.,Miiller A., (2000). Synthesis and study of amminomethylated dihydroquercetin dodecatungstophosphate. *Chem. Mater.* 2000, Bd. 12. 2829.

Maxym Vasylyev, Ronit Popovitz-Biro, Linda J. W. Simón, Ronny Neumann, (2003). Inorganic-organic hybrid materials based of Keggin type polyoxometallates and organic poliammonium cations. *J. of Molecular Structure*, V. 656. pp. 27-35.

Nguyen V. B., Perminova V.A., Khrustalev V.N, Holguin Quinones Saul, (2018). Study of Acid (Tetracaprolactam) Dodecamolybdosilicate of the Composition $(C_6H_{11}NO)_4.[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$. *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 59, No.3, pp. 627-634 ISSN: 00224766.

Otero T.F., Cheng S.A., Alonso D., (2000). Hybrid Materials Polypyrrole/ $(PW_{12}O_{40})_3^{-2}$., 2 Physicak, Spectroscopic and Electrochemical Characterization. *J. Phys. Chem.*, Bd. 104, 45. p. 10528.

Otero T.F., Cheng S.A., Huerta F., (2000). Hybrid Materials Polypyrrole/ (PW12O40)3-.1. Electrochemical Synthesis, Kynetics and specific charges. *J. Phys. Chem. Bd.* 104, 45, p. 10522.

Otwinowski Z., Minor W., (1997). Processing of X-ray difraction data collected in oscillation mode. *Meth. Enzymol.* V. 276. p. 307-326.

Polarz O., Smarsly B., Goltner C., Antonietti M., (2000). The Interplay of Colloidal Organization and Oxo-cluster Chemistry: polyoxometalate-Silica hybrids-Materials with a Nanochemical Function. *Adv. Mater. Bd.* 12. p. 1503.

Sanchez C., G.J. de A, Soler-Illia A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R. Cabuil V., (2001). Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.,* Vol. 13,10, p. 3061.

Sang S.K.Y., Maier J., (1999). Synthesis and Ionic Conductivity of Supramolecular Layered Silicate Hybrids of Phosphotungstates and Poly(ethylene glycol) Dicarboxylates. *Chem. Mater*., V. 11, p. 1644.

Stepnova A. F., Kaziev G. Z, Saúl Holguín Quiñones, Khrustalev V.N., Shlyakhova M. A., (2018). Hydrated Dodecatungstosilicate Complex with Protonated 1,2-Phenylendiamine $(C_6H_9N_2)_3(H_2O)$ $[SiW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$: Synthesis and Crystal Structure. Russian *Journal of Inorganic Chemistry*., V. 73, No. 7. ISSN: 1531-8613

Yamase Toshihiro, Michael T. Pope, (2004). Polyoxometalate chemistry for nano-composite design. nanoestructure science and technology Kluwer Academic Publishers, New York.

Síntesis de heteropolicompuestos híbridos con fórmula $[(C_6H_5)_3P]\ H_2[(Al,Cr)Mo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$

Zaxárovich Káziev Garry[1], Fédorona Stepnova Anna[1], Holguín Quiñones Saúl[2*], Morales Sánchez Leticia Andrea[3], Alekséevna Shlyákhova Marina[1], De Ita de la Torre Antonio Silvio[2]

[1]Universidad Pedagogica Estatal de Moscu, Fed. Rusa.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico. C.P. 02200. Mexico.
[3]Instituto Politecnico Nacional, Mexico.

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

Recibido:
04/mayo/2022

Aceptado:
30/agosto/2022

Palabras clave:
Heteropolimolibdometalatos, trifenilfosfina, polioxocompuestos

Keywords:
Heteropolymolybdometalates, triphenylphosphine, polyoxo compunds

RESUMEN

Los $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$, $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$, son heteropolicompuestos que fueron síntetizados, estudiados y caracterizados mediante espectrometría de masas, análisis por difracción de rayos X, espectroscopia de IR, análisis termogravimétrico y termogravimétrico Diferencial (ATG y DTG). Se determinaron los parámetros de celda unitaria y se calcularon los números de fórmulas unitarias. Se propusieron esquemas de descomposición térmica de los heteropolimolibdometalatos de trifenilfosfonio sintetizados.

ABSTRACT

The $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$, $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ are heteropoly compounds were synthesized, studied and characterized by mass spectrometry, X-ray diffraction, IR spectroscopic, thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis (ATG and DTG). Unit cell parameters were determined, and unit formula numbers were calculated. Thermal decomposition schemes of the synthesized triphenylphosphonium heteropolymolybdometalates were proposed.

Introducción

En la práctica analítica, los heteropolicompuestos (HPC) se utilizan en la determinación de silicio, fósforo, arsénico, germanio y otros elementos. Para ello utilizan análisis gravimétricos, diversos métodos espectroscópicos, fotométricos de extracción, electroquímicos, luminiscentes y cromatográficos (Dubovik et al, 2003). Se ha propuesto utilizar los HPC como electrodos (Kozhevnikov, 1991; Xanxasaeva et al, 1990), membranas selectivas de iones, intercambiadores de iones y como desarrolladores en cromatografía de capa delgada (Koltsova et al, 1990; Kuznetsova et al, 1990; Geinsenger, 1979; Chernishkova, 1991; Okuhara et al, 2001; Misuno, and Misono, 1998; Misono et al, 2000).

Debido a su capacidad complejante, los HPC pueden servir como indicadores en la detección y análisis de gases. A diferencia de las sales de Fe^{2+}, los heteropolitungstatos desarrollan una captura más completa de NO de la fase gaseosa (Dubovik et al, 2003).

Estos compuestos se utilizan en las industrias de alcaloides y azúcar, así como en laboratorios bioquímicos y clínicos para la deposición de proteínas, alcaloides y purinas (Nikitina, 1962; Pop et al, 1990; Dubovik et al, 2003). Los HPC presentan propiedades antivirales y antitumorales en dosis no citotóxicas (Koltsova et al, 1998; Kuznetsova et al 1990) además, tienen un efecto bactericida y fungicida (Pop et al, 1990). Debido a la alta movilidad de los protones y al sistema desarrollado de enlaces de hidrógeno en HPC cristalinos hidratados, se está investigando la posibilidad de emplearlos como electrolitos sólidos en elementos eléctricos.

Las soluciones de heteropolimolibdatos se aplican en telas y plásticos para otorgarle propiedades ignífugas, y para prevenir la formación de humo (Pop et al, 1990).

El campo de aplicación más importante de los HPC es en catálisis, como heteropoliácidos y sus sales (excepcionalmente sales neutras), particularmente catálisis ácida, en la síntesis de sustancias orgánicas basadas en HPC que contienen molibdeno, níquel y fosforo (Kozhevnikov, 1991; Kozhevnikov,1993; Xanxasaeva et al, 1990; Duncan et al).

Actualmente, los HPC son de los materiales más populares para la obtención de nuevos catalizadores, caracterizados por su alta selectividad y actividad, baja corrosividad y toxicidad, relativa facilidad de síntesis y regeneración.

Metodología

Análisis termogravimétrico Las curvas TGA y DTG fueron registradas en un analizador térmico Paulik -Erdey-Paulik en el rango de 20- 900°C utilizando alfa- Al_2O_3 como patrón de referencia. Los espectros de rayos X se registraron en un difractometro SIEMENS D-500 con radiación de cátodo de Cu. Los espectros de RMN ^{1}H y ^{13}C fueron registrados en dimetilsulfóxido deuterado (D-DM50) en un espectrómetro IEOL.J NM-EXC400. Los espectros infrarrojos de los cristales se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer versión 10.43.

El propósito de este trabajo consiste en sintetizar hexamolibdoaluminato y hexamolibdocromato de trifenilfosfina.

Las propiedades de los compuestos sintetizados se pretende estudiarlas mediante espectrometría de masas que permita identificar y cuantificar los elementos que forman el HPC; análisis de fases por rayos X, con el propósito de determinar los parámetros y fórmulas unitarias de celda.; espectroscópico IR para identificar las bandas de vibración de los enlaces de las partes involucradas en su estructura; y termogravimétrico (ATG y DTG), con el propósito de estudiar el comportamiento térmico y dilucidar los productos de descomposición de los compuestos sintetizados.

Resultados y discusión

Los hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio fueron sintetizados por reacción de intercambio en soluciones acuosas de hexamolibdometalato de amonio y trifenilfosfina en proporción molar de 1:6 calentando en baño María a 70°C durante tres horas, despúes de lo cual el sistema se dejó evaporar a 40°C durante 24 horas, precipitando cristales color rosa del HPC de cromo, e incoloros para el compuesto de Al. La morfología de los cristales obtenidos se muestran en las figuras 1 y 2.

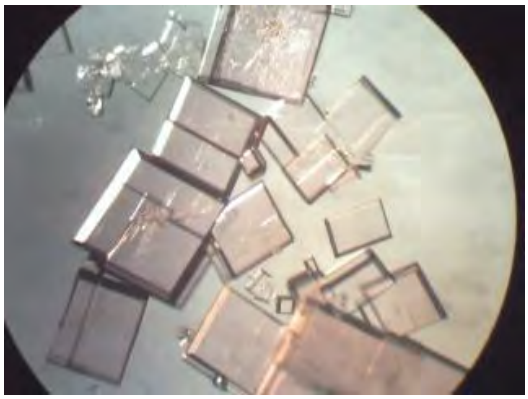


Figura 1. Micrografía de $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$.

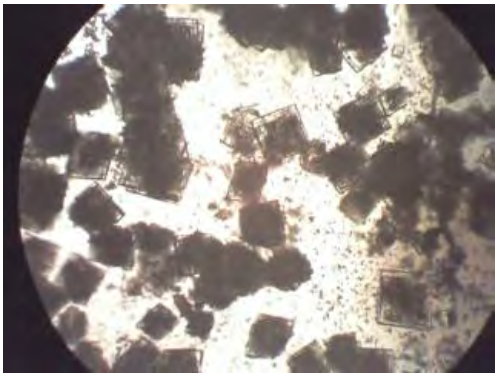


Figura 2. Micrografía de $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$.

El análisis elemental de los hexamolibdenometalatos de trifenilfosfonio obtenidos se efectúo por espectrometría de masas (Tabla 1).

Tabla 1. Datos de análisis elemental por espectrometría de masas de hexamolibdenometalatos de trifenilfosfonio.

Heteropolicompuesto	C	N	Al / Cr	Mo	O	H_2O
Encontrado, % Para $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$ Calculado, %	15.34 15.30	2.20 2.21	3.69 3.68	40.90 40.92	27.27 27.25	8.94 8.92
Encontrado, % Para $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$ Calculado, %	15.34 15.30	2.20 2.23	3.69 3.65	41.90 41.95	27.27 27.21	8.94 8.92

Difracción de rayos X

Según los resultados de XRD, los hexamolibdometalatos de aluminio y de cromo se identificaron como compuestos independientes de estructura monoclínica.

También se determinaron los parámetros de la celda unitaria. El número de fórmulas unitarias para ambos fue de Z=1 y densidades picnométricas (g/cm^3) (Tablas 2, 3 y 4).

Tabla 2. Datos XRD para hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio.

heteropolicompuestos	a,Å	b,Å	c,Å	β,°	V,Å³	ρ, g/cm³
$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\ 7H_2O$	11.53	15.08	8.52	93.08	1472.89	1.57
$[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\ 7H_2O$	11.52	15.08	8.52	93.01	1476.53	1.55

Tabla 3. Datos del análisis de fase por rayos X del heteropolicompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\bullet 7H_2O$.

No.	2θ, grados	D,Å	I%	h	k	l
1.	10.40	8.49	20	0	0	1
2.	11.71	7.58	15	0	2	0
3.	15.45	5.75	31	2	0	0
4.	17.80	4.96	9	1	2	1
5.	18.16	4.87	39	2	0	-1
6.	19.14	4.65	30	2	0	1
7.	19.40	4.56	100	2	2	0
8.	20.52	4.32	8	0	3	1
9.	20.88	4.25	50	0	0	2
10.	21.69	4.08	19	0	1	2
11.	22.17	4.01	33	1	3	1
12	22.50	3.93	23	2	2	1
13.	23.53	3.77	40	2	3	0
14.	24.90	3.57	10	1	2	-2
15.	29.33	3.03	12	2	2	2

Los patrones de difraccion de rayos–X de los heteropolicompuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ y $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ obtenidos, se exhiben en las figuras 3 y 4.

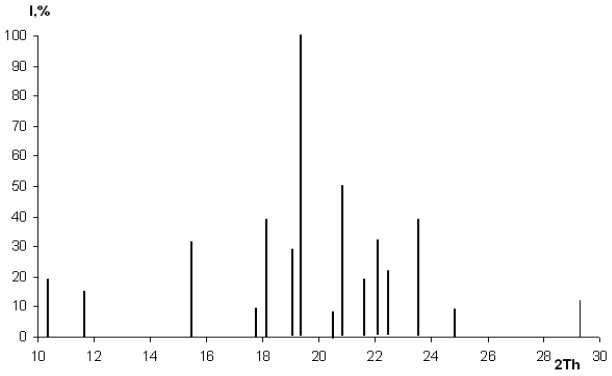


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X del heteropolicompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Tabla 4. Datos del análisis de fase de rayos X del heteropolicompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

No.	2θ, grados	D,Å	I,%	h	k	l
1.	10.37	8.52	18	0	0	1
2.	11.72	7.55	32	0	2	0
3.	15.31	5.77	63	2	0	0
4.	19.04	4.65	45	2	0	1
5.	19.34	4.58	100	2	2	0
6.	20.53	4.32	10	0	3	1
7.	20.85	4.25	63	0	0	2
8.	22.13	4.01	37	1	3	1
9.	22.45	3.95	34	2	2	1
10.	23.51	3.77	30	2	3	0
11.	24.85	3.57	19	1	2	-2
12	25.38	3.50	21	-2	3	1
13.	26.05	3.41	18	2	3	1
14.	29.21	3.05	12	2	2	2
15.	31.08	2.87	10	-3	1	2
16.	44.38	2.04	14	-4	5	1
17	64.72	1.43	11	8	0	0

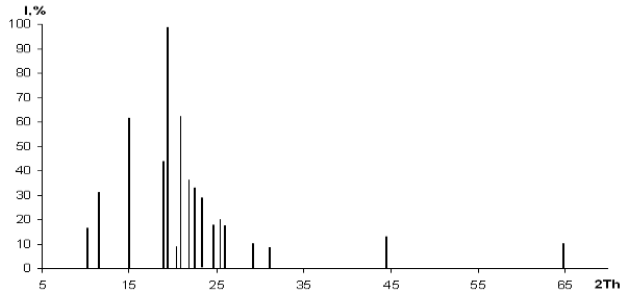


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X del heteropolicompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Análisis espectroscópico IR

Comparando los espectros IR de los compuestos sintetizados con los previamente estudiados son idénticos (Kazanskii L.P.,Golubev A.M., 1979; Gumérova N.I. et. al, 2015), lo que permite correlacionar las bandas. Las principales vibraciones de los grupos terminales cis-MoO_2 y de los grupos puente Mo-O-Mo se manifiestan en el rango de 1000 - 400 cm^{-1}. El primer grupo incluye una banda intensa en forma de doblete en la región 892-944 cm^{-1} (υ_s y υ_{as} MoO_2).

El segundo grupo de bandas se ubica en 545-652 cm^{-1}: una banda fuerte en la región de ~660 cm^{-1}se refiere a las vibraciones de estiramiento de los seis puentes periféricos Mo-O-Mo; la banda en la región ~550 cm^{-1} puede clasificarse como vibraciones simétricas y asimétricas del fragmento Mo-O: Debido a la superposición de vibraciones, no se aprecian bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Me-O, que en la región de 820-850 cm^{-1}.

Las bandas menores que 400 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión tanto de los grupos cis-Mo-O_2, como de los enlaces puente Mo-O-Mo. Las vibraciones C-H incluyen las bandas 660, 780, 1520, 2860 cm^{-1}.

Los espectros IR presentan bandas en la región de 1636-1644 cm^{-1} y 3198-3202 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones O-H del agua y los grupos hidroxilo del heteroplolianión (Figura 5, tabla 5).

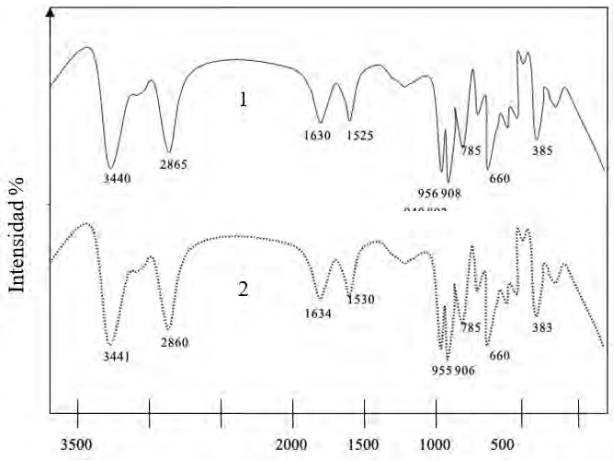


Figura 5. Espectros IR de los compuestos:
(1)$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$
(2) $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$

Las curvas TGA y DTG de los compuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[(Cr,Al)Mo_6O_{18}(OH)_6]$ $.7H_2O$ (Figuras 6-7, tabla 6) muestran un primer efecto (90-100°C), correspondiente a la eliminación de siete moléculas de agua de cristalización; un segundo efecto (325-350°C) a la combustión de la parte orgánica y desprendimiento de 18 moléculas de dióxido de carbono, 0,5 molécula de pentóxido fósforo y 11,5 moléculas de agua, y la subsecuente recristalización de la muestra amorfizada.

Con el tercer efecto (760-780°C), se eliminan seis moléculas de óxido de molibdeno, quedando como remanente el P_2O_5 y (Al_2O_3 o Cr_2O_3), presumiblemente como fosfato de aluminio o fosfato de cromo.

Tabla 5. Datos del análisis espectroscópico IR de compuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[(Cr, Al)\ Mo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$.

HPC frecuencia de oscilación, cm-1	Cr^{3+}	Al^{3+}
υTerminal *cis*-MoO_2	320 385	317 383
υ_s Mo–O–Mo	456	459
υ_s Mo-OH-Mo	550	550
υ_{as} Mo-OH-Mo	590	592
υ_{as} Mo-O-Mo	690	692
υ_s MoO_2	908	906
υ_{as} MoO_2	956	955
C–H	660 785 1525 2865	660 785 1530 2860
υ OH- υH_2O	1630 3440	1634 3441

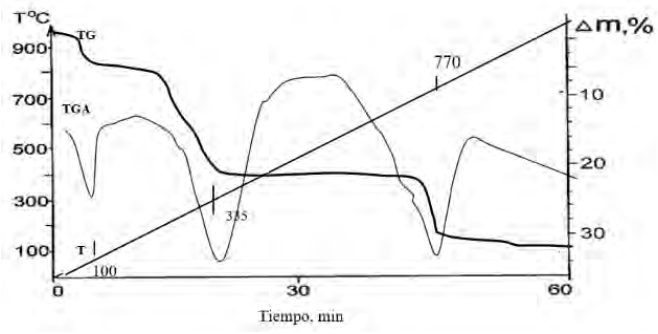


Figura 6. Derivatograma térmico de $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

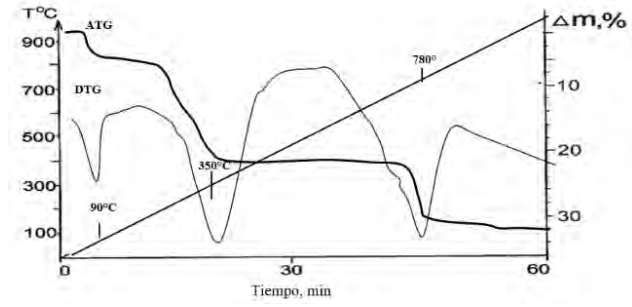


Figura 7. Derivatograma térmico de $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

$$[(C_6H_5)_3P]\cdot H_2[(Al, Cr)Mo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O \xrightarrow[90-100^0C]{-7H_2O} [(C_6H_5)_3P]\cdot H_2[(Al, Cr)Mo_6O_{18}(OH)_6]$$

$$\xrightarrow[325-350^0C]{-18CO_2-11.5H_2O+22.75O_2} 1/2(Al, Cr)_2O_3\cdot 1/2P_2O_5\ .6MoO_3 \xrightarrow[760-780^0C]{-6MoO_3} 1/2(Al, Cr)_2O_3.1/2P_2O_5$$

Tabla 6. Efectos endotérmicos de hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio.

heteropolicompuestos	temperatura, ºC efectos endotérmicos		
	primero	segundo	tercero
$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$	90	350	780
$[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$	100	335	770

Conclusiones

Fueron sintetizados y caracterizados los heteropolicompuestos con fórmula:
$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$
$[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$

Aportando conocimiento a la química de coordinación. Las características propias de los HPC sintetizados, permiten sugerir su aplicación en diversas ramas del quehacer humano.

Referencias

Chernyshkova F. A., (1991). Heteropoliácidos y sus sales como catalizadores en síntesis petroquímica y orgánica. *Nefttekhimiya. 31*. No. 5. pág. 579.

Dubovik D. B., Tixomirova T. I., Ivanov A. V., Nesterenko P. N., Shpigun O. A. (2003). Determinación de silicio, fósforo, arsénico y germanio en forma de heteropoliácidos. Zhur. *Analit. Khimii. 58*. Nº 9. pág. 902.

Duncan D.C. Chambers R.C., Hecht E., Hill C.L., (1995). Mecanism and dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]$ epoxidation of olefines catalysed selective oxidation H_2O_2. *J. Am. Chem. Soc., V. 117*. pág. 681.

Gumerova N.I., Kazyanova K.V. (2015) Synthesis and crystal structure of potassium-Nickel Heteropoly Hexatungstonickelate(II) $K_3Ni0{,}5[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ with Anderson-Type Anion and Potasium-Nickel Paratungstate B $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$. *J. Cluster Science. 26*: 1:291.

Koltsova E.G., Vishnikov A.B., Tsyganok L.P., (1998). Extracción indirecta en la determinación fotométrica de galio en forma de heteropolicomplejos molibdotúngsticos, Zavod. Lab.: Diagnost. Mater., 64 (10). pág. 976.

Kozhevnikov I. V., (1991). Catálisis por ácidos y bases. Novosibirsk: Editorial de Novosibirsk. Universidad.

Kozhevnikov I. V., (1993). Síntesis orgánica fina utilizando heteropolicompuestos. *Uspekhi Khimii. 62*. No. 5. pág. 510.

Kulikova O. M., Maksimovskaya R. I., Kulikov S. M., Kozhevnikov I. V. (1991). Estudio de interacciones en el sistema fosfato-tungstato: síntesis de electromembrana de heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$. Actas de la Academia de Ciencias de la URSS. Nº 8. pág. 1726.

Kuznetsova L. I., Detusheva L. G., Yurchenko E. N., Fedotov M. A., Lazarenko T. P., Golovnin A. V. (1990). Nitrosyl complexes of iron (II) heteropolytungstates. Zhurn. *Neorgan. Chem. 35*: 1498.

Kuznetsova L.I., Fedotov M.A., Yurchenko E.N. (1990). Reacción del heteropolianión 11-tungstofosfato de hierro (II, III)- con NO, NO_2 y H_2S. *React. Kinet. Catal Lett. 41:* 333.

Misono M., Ono I., Koyano G., (2000). Heteropoliácidos. Catalizadores versátiles verdes utilizables en diferentes medios de reacción, *Pure and Appl. Chem. 72*. R. 2311.

Mizuno N., Misono M. Catálisis heterogénea. // Chem. Rev. 1998. V. 98. Nº 1. pág. 199.

Nikitina E. A., (1962). Heteropolicompuestos. M. Goshimizdat, pág. 326.

Okuhara T., Mizuno N., Misono M., (2001). Catálisis por heteropolicompuestos; desarrollos recientes. *Appl. Catal 222.* Núm. 1-2. r 63.

Perloff A., (1996). Ph. Doc. Dis. Universidad de Georgetown.

Pop M.S., (1990). Heteropoli e isopolimetalatos. *Novosibirsk: Nauka.*

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis y estudio de un pigmento de coordinación con estructura [$Cu^{1+}_2SO_3 \cdot Cu^{2+}SO_3 \cdot 2H_2O$]

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1,3], Hernández Martínez Leonardo[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Goñi Cedeño Hermilo[1]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de Mexico, C. P. 04510. Mexico.
[3]Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional. Programa de Doctorado en Ciencias, Av. IPN No 2508, San Pedro Zacatenco, Ciudad de Mexico, C.P. 07360. Mexico.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.com ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
21/septiembre/2022

Palabras clave:
Pigmento
Cu^{+1}, Cu^{+2}
transferencia de carga

Keywords:
Pigment
Cu^{+1}, Cu^{+2}
charge transfer

RESUMEN

Se sintetizó un compuesto químico de coordinación con dos estados de oxidación diferentes para el cobre [$Cu^{1+}_2SO_3 \cdot Cu^{2+}SO_3 \cdot 2H_2O$]. La síntesis fue a partir de una solución de sulfato de cobre (II) 5N, saturado con gas de dióxido de azufre SO_2, a temperatura ambiente y pH = 1. Por Espectroscopía de Reflectancia Difusa fue posible identificar Cu^{1+} y Cu^{2+}, en donde la trasferencia de carga ocurrió a 425 nm. La banda de intervalencia de transferencia adicional, responsable de colores fue asociada a Cu^{1+} y Cu^{2+}, dando como resultado los colores verde y azul respectivamente. Otras dos transiciones de campo de los ligantes en 785 y 1000 nm demostraron un desdoblamiento de los niveles de energía del Cu (II) provocados por la presencia del efecto Jahn-Teller. Por Difracción de Rayos-X de Monocristal se determinó una estructura monoclínica con parámetros de red: a = 5.7156 Å, *b* = 7.8102 Å, *c* = 8.4001 Å; β = 85.5613; G. S. = P_2/n; V =366.5 Å y D_{calc} = 1.6 g/cm^3.

ABSTRACT

A chemical coordination compound with two different oxidation states for copper [$Cu^{1+}_2SO_3 \cdot Cu^{2+}SO_3 \cdot 2H_2O$] was synthesized. The synthesis was from a 5N copper (II) sulfate solution, saturated with sulfur dioxide gas SO_2, at room temperature and pH = 1. By Diffuse Reflectance Spectroscopy it was possible to identify Cu^{1+} and Cu^{2+}, where the transfer of charging occurred at 425 nm. The additional transfer interval band responsible for colors was associated with Cu^{1+} and Cu^{2+}, resulting in the colors green and blue, respectively. Two other field transitions of the ligands at 785 and 1000 nm demonstrated a splitting of Cu (II) energy levels caused by the presence of the Jahn-Teller effect. A monoclinic structure with lattice parameters of *a* = 5.7156 Å, *b* = 7.8102 Å, *c* = 8.4001 Å was determined by Single Crystal X-Ray Diffraction. β = 85.5613; Space group P2/n; V =366.5 Å and D_{calc} = 1.6 g/cm^3.

Introducción

Chevreul, químico francés (1786-1889) famoso por el proceso de obtención de la margarina. Profesor de Química Orgánica y director de tinteros en la manufactura de gobelinos. Es más conocido por sus teorías sobre los colores en la que se inspiraron los pintores neoimpresionistas, debido a la armonía de sus colores. Ganó la medalla Copley en 1857, ya que gracias a la aplicación de su teoría logró reducir el número de tintas necesarias para los tapices en un 52%. Michel Eugène Chevreul es uno de los 72 nombres de científicos inscritos en la torre Eiffel (Birre, 1981). Precisamente algunos elementos químicos de transición presentan armonía de colores dependiendo del estado de oxidación en el que se encuentren. Por ejemplo, el Cobre puede estar como Cu^{1+} de color verde y Cu^{2+} de color azul. En la naturaleza existen dos minerales que contienen cobre en forma de carbonatos: Malaquita y Azurita, en ellos está presente el cobre en estos dos estados de oxidación, la Malaquita es más verde que azul y la Azurita es más azul que verde (Chávez et al 2013).

El primer complejo conocido de valencia mixta metálica fue el $[Cu^{1+}{}_2SO_3{\cdot}Cu^{2+}SO_3{\cdot}2H_2O]$, llamado sulfito doble de cobre, fue sintetizado por Chevreulen 1812 (Chevreul 1812), en seguida se le llamó Sal de Chevreul. Hasta 1965 su estructura cristalina se describía en términos de poliedros de coordinación por Kierkegaard y Nyberg (Kerkergard y Nyberg 1965), que consta de pirámides trigonales de dobles de $[SO_3]$, tetraedros de $[Cu^{1+}SO_3]$ y octaedros de $[Cu^{2+}O_4(H_2O)_2]$ unidos entre sí, dando una red tridimensional de $\{Cu_2{}^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^6$.

En el presente trabajo además de mostrar la síntesis actualizada de la Sal de Chevreul, sustancia química que contiene cobre en dos estados de oxidación diferente, Cu^{1+} y Cu^{2+}; la cual se realizó con soluciones de sulfitos. Se muestra un estudio sobre la trasferencia de carga mediante el espectro electrónico asociado a estos cromóforos. También se logró establecer que está involucrada la distorsión de Jahn Teller en el Cu (II). Por Difracción de Rayos – X de monocristal se logró una nueva dilucidación estructural. Todo esto es con el fin de llevar este compuesto como un pigmento para ser utilizado en restauración de murales u objetos para su mantenimiento.

Metodología

La síntesis de la sal de Cheveul, se preparó a partir 250 mL de una solución de sulfato de cobre (II) pentahidratado 5N, el $CuSO_4{\cdot}5H_2O$. La solución preparada fue a temperatura ambiente, posteriormente se aciduló hasta obtener pH = 1, saturándolo con SO_2. El dióxido de azufre es un gas poco reactivo y muy estable en ausencia de humedad y a temperatura ambiente, es incoloro e irritante y olor penetrante, es un agente reductor que decolora los pigmentos orgánicos con facilidad. El SO_2 se obtuvo de sulfito de sodio Na_2SO_3 y ácido clorhídrico concentrado HCl (Dawson, 2001).

En la secuencia de reacciones primero se obtiene ácido sulfuroso H_2SO_3 el cual es inestable y se descompone, dando un equilibrio entre el SO_2 y H_2O. Así en la reacción de sulfuración del sulfato de cobre pentahidratado queda representado por la reacción 3.

$$4FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$PbS + O_2 \rightarrow Pb + SO_2$$

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

Reacciones in situ para la obtención del precursor $CuSO_4{\cdot}5H_2O$

$$CuSO_4{\cdot}5H_2O \rightarrow CuSO_4 + 5\ H_2O$$

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SO_3 + 2NaCl \qquad \text{reac. (1)}$$

$$H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O \qquad \text{reac. (2)}$$

$$2CuSO_4{\cdot}5H_2O + 3SO_2 + O_2 \rightarrow [Cu^{1+}{}_2SO_3{\cdot}Cu^{2+}SO_3{\cdot}2H_2O] + 3H_2SO_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \text{reac. (4)}$$

Después de la sulfuración, la solución fue calentada a 75°C, bajo agitación magnética muy lenta durante 10 minutos en una parrilla CIMAREC.

Luego se dejó enfriar, y se fue adicionando una solución de carbonato de sodio Na_2CO_3 al 20% gota a gota hasta obtener un precipitado.

El pH de precipitación fue de 3 a 3.5. Posteriormente se filtró en un embudo buchner de porcelana LUZEREN de 70 mm de diámetro y matraz kitazato de 500 mL PYREX, con papel filtro WHATMAN No. 41. Se lavó con agua desionizada, se enjuagó con etanol y se secó al aire.

Todos los reactivos utilizados fueron marca Aldrich de grado analítico con 99.99% de pureza. Para pesar las sustancias químicas se utilizó una balanza analítica OHAUS PIONEER con capacidad máxima de 200g. La figura 1 muestra la secuencia experimental llevada a cabo hasta la obtención de los monocristales.





Sulfonación



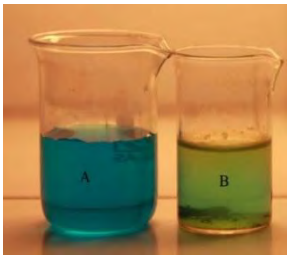
Después de la sulfuración 75°C/10 min



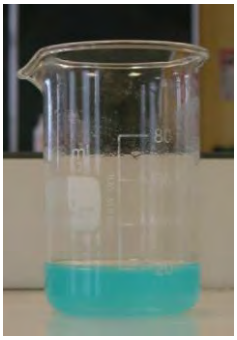
Fría + Na_2CO_3 al 20% gota a gota hasta obtener un pp pH = 3 a 3.5



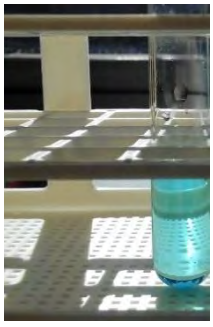
Lavado: agua desionizada
Enjuagado: etanol
Secado: al aire.



Soluciones cuprosa y cúprica

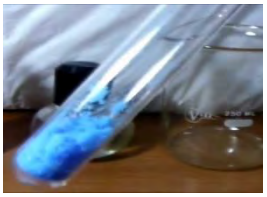


Solución cuprosa



Formación del precipitado cuproso





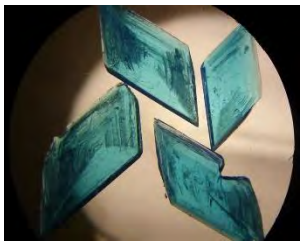
$[Cu^{1+}{}_2SO_3 \cdot Cu^{2+}SO_3 \cdot 2H_2O]$



Formación de monocristales de $Cu^{2+}SO_3$ por evaporación



Cristales deshidratados



Seleccionar cristalitos mejor formados

Figura 1. Secuencia experimental realizada hasta la obtención de los monocristales.

De los cristales obtenidos en la síntesis se seleccionaron monocristales con características bien definidas libre de tweens, es decir, no cristales gemelos pegados para el estudio de Difracción de Rayos-X de Monocristal, con el cual se dilucidó el arreglo atómico de la muestra sintetizada. El equipo utilizado fue un difractómetro GEMINI, con radiación de molibdeno, con detector Atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura Cryojet y colimador de 0.3 mm.

La cantidad mínima para realizar el análisis fue de 10 cristalitos homogéneos de un tamaño aproximado de 0.1 a 0.5 mm a lo largo de las tres dimensiones, de formas regulares, con caras brillantes y bordes definidos, estables en condiciones normales, libres de disolventes, además de conocer los elementos químicos que contiene. Las muestras fueron impactadas con una radiación de longitud de onda de 0.71073Å.

El análisis de las intensidades de difracción hkl permitió construir un mapa de densidades para lograr dilucidar la estructura cristalina. Para el montaje del cristal en la cabeza del goniómetro se utilizó aceite mineral.

La colección de datos permitió determinar la celda unitaria, así mismo la colección de datos hkl sirvió para la resolución y refinamiento de la estructura química. Para la validación de los datos de refinamiento se utilizó un Checkcif.

Las mediciones de los espectros electrónicos de $Cu^{1+}{}_2SO_3{\cdot}Cu^{2+}SO_3{\cdot}2H_2O$ se registraron en un espectrofotómetro de Onda Guiada, modelo 260, equipado con una sonda de haz de Wand en mediciones de reflectancia. Los contenidos totales se determinaron utilizando un equipo AES ARL ICP, modelo 3410. Los cálculos teóricos se lograron bajo un modelado de $[Cu^{2+}(SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$.

Los cálculos de modelado molecular se llevaron a cabo para el dímero $[Cu^{1+}{}_2(SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$ como molécula central, unida a dos moléculas laterales de $[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]^{2-}$.

A partir de las distancias de enlace cristalográficas se logró simular el grupo $\{Cu^{1+}{}_2(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^{6-}$ y repetirlo tridimensionalmente.

Es decir, las simulaciones espectrales se llevaron a cabo por separado. Para el $[(SO_3)_2(SO_3)_2Cu^{1+}{}_2]^{6-}$ como molécula central, pero manteniendo la misma geometría previamente optimizada para el grupo $\{Cu^{1+}{}_2(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^{6-}$.

Resultados y Discusión

Difracción de Rayos-X de Monocristal

La estructura de la celda unitaria obtenida para $Cu_2{}^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$, la exhibe la figura 2, con parámetros de red: a = 5.7156 Å, b = 7.8102 Å, c = 8.4001 Å; y ángulo característico β = 85.5613; Grupo espacial P_2/n; V = 366.5 Å, D_{calc} = 1.86 g/cm^3 (Tablas cristalográficas, 2018).

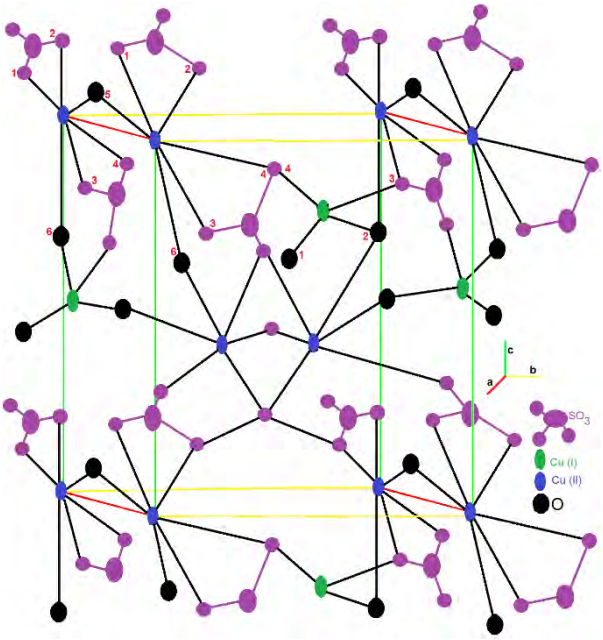


Figura 2. Estructura monoclínica determinada por DRX de Monocristal para la sal del $Cu_2{}^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$.

En la estructura se observa al átomo de Cu^{1+} en coordinación tetraédrica, con dos átomos de oxígeno en negro que pertenecen a moléculas de agua, y dos oxígenos en morado de la molécula de SO_3.

En tanto, los iones de Cu^{2+} están en coordinación octaédrica con 2 oxígenos de moléculas de agua y cuatro oxígenos de moléculas de SO_3.

Los átomos de Cu^{2+} se encuentran en los vértices de la celda unitaria monoclínica; que a su vez se encuentran en el centro de esta misma estructura, que al prolongarse y repetirse en tres dimensiones ahora serán los vértices de la celda unitaria siguiente.

La tabla No 1 muestra los datos cristalográficos de la estructura (CSD, 2015) de la sal de valencia mixta de Chevreul $Cu_2{}^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$ obtenidos por DR-X de Monocristal.

Tabla 1. Coordenadas atómicas y el desplazamiento isotrópico equivalente de los parámetros para la sal de Chevreul $Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$ y U(eq).

Átomo	x	y	z	U(eq)
O(1)	476(6)	1764(3)	6148(3)	29(1)
O(2)	3713(5)	671(2)	7193(3)	26(1)
O(1W)	-316(7)	3863(3)	6638(3)	27(1)
O(3)	2167(7)	777(3)	4534(3)	38(1)
O(2W)	3040(6)	4288(3)	5004(4)	24(1)
O(4)	4079(5)	2278(3)	5912(4)	32(1)
O(3W)	1711(7)	3915(3)	3271(4)	27(1)
O(4W)	6403(8)	1509(3)	3656(5)	49(1)
S(1)	2590(2)	1375(1)	5935(1)	19(1)
Cu(1)	0	5000	5000	16(1)
Cu(2)	0	5000	5000	16(1)

La tabla 2 muestra los parámetros de enlace y ángulos para $Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$.

Tabla No. 2. Algunas distancias de enlace y ángulos para $Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2$.

Átomos	x	y	z
O(1)- S(1)	1.473(4)	O(4W)-H(4E)	0.900(19)
O(2) -S(1)	1.472(3)	Fe(1)-O(2W)#1	2.097(4)
O(1W)	2.136(3)	Fe(1)-O(1W)#1	2.136(3)
O(1W)-H(1E)	0.81(5)	Fe(1)-O(3W)#1	2.142(3)
O(1W)-H(1D)	0.75(5)	Fe(1)-O(1W)-H(1E)	119(3)
O(3)-S(1)	1.458(3)	Fe(1)-O(1W)-H(1D)	120(4)
O(2W)-Cu(2)	2.097(4)	H(1E)-O(1W)-H(1D)	109(5)
O(2W)-H(2D)	0.67(5)	Fe(1)-O(2W)-H(2D)	123(5)
O(2W)-H(2E)	0.85(5)	Fe(1)-O(2W)-H(2E)	118(3)
O(4)-S(1)	1.471(3)	H(2D)-O(2W)-H(2E)	98(6)

Espectroscopía de Reflectancia Difusa

De los estudios del modelado molecular que se llevaron a cabo para el dímero $[Cu^{1+}{}_2(SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$ como molécula central, unida a dos moléculas laterales de $[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]^{2-}$, se logró obtener la estructura molecular que se muestra en la figura 3.

La figura 3 exhibe la estructura molecular de $\{Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^{6-}$; en donde el grupo del centro con oxígenos negros es $Cu^{1+}(SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$ y los grupos a los extremos con oxígenos grises son $[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]^{2-}$.

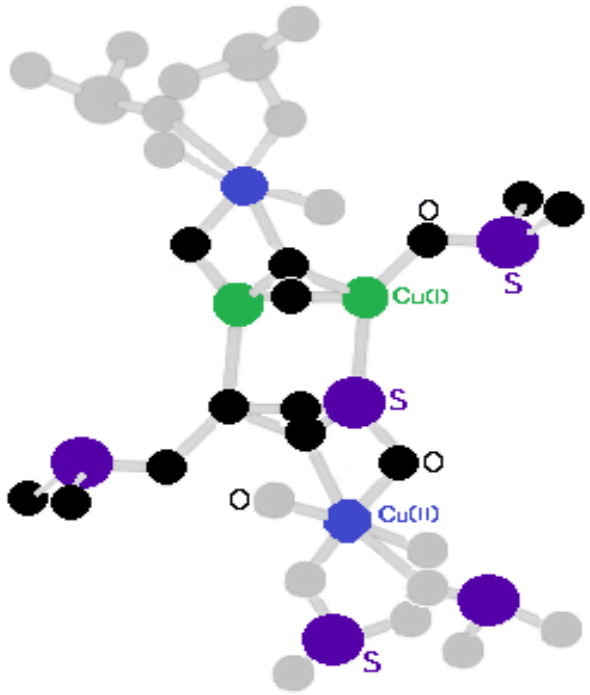


Figura 3. Estructura molecular de la sal de Chevreul $\{Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^6$.

El espectro electrónico de reflectancia difusa del pigmento $\{Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^6$, se muestra en la figura 4. La optimización de la geometría se realizó utilizando los métodos de los programas ZINDO/1 y ZINDO/S; ambos son métodos de química cuántica *semi-empírica*. Así fue posible el cálculo de propiedades del estado fundamental: distancias y ángulos de enlace, y por lo tanto proporcionó los coeficientes de orbitales moleculares del estado de referencia. Además, en el programa se incluyó un pequeño conjunto de excitaciones de electrones individuales dentro de un espacio activo seleccionado, que fueron tres orbitales frontera HUMO (orbitales moleculares ocupados de alta energía) y tres orbitales frontera LUMO (orbitales moleculares no ocupados de más baja energía).

Con el programa Hyper Chem ORCA de *ab initio*, se logró dilucidar la estructura electrónica. Para ello se eligió la parte central de la molécula, que es $[Cu^{1+}{}_2(SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$ y así fue como se simularon las propiedades electrónicas, manteniendo la estructura original de la sal de Chevreul.

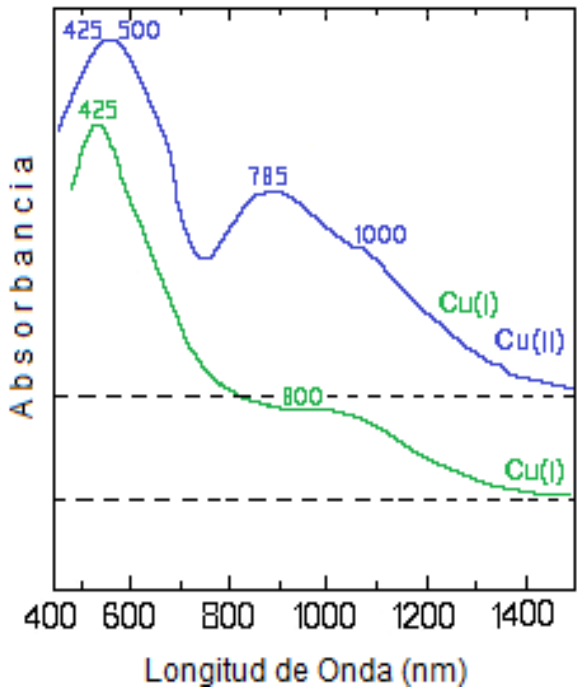


Figura 4. Espectro de Reflectancia Difusa que muestra los dos estados de oxidación del cobre: Cu^{1+} y Cu^{2+} en $\{Cu_2^{1+}(SO_3)_2[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_2]_2\}^{6}$.

La banda de 785 nm fue asociada a una transición de campo ligando en el cobre (II). En realidad, el ion metálico se une a dos oxígenos de moléculas de agua cuyas distancias interatómicas son d = 1.94 Å y dos pares de oxígenos de los iones sulfito, con distancias interatómicas de d = 2.05 y 2.51 Å.

Estas distancias interatómicas grandes mostraron la existencia de distorsión Jahn-Teller asociado con orbitales d^9. Una de las consecuencias del efecto Jahn-Teller es la división de las bandas de campo ligando en los iones de cobre (II) y que este efecto es provocado por los iones Cu^{2+} y que se manifestó por la presencia de la banda a 785nm principalmente y 1000nm. Se puede asumir que los tetraedros de $[Cu_2^{1+}(SO_3)_2\ (SO_3)_2]^{6-}$ y los octaedros de $[Cu^{2+}(H_2O)_2(SO_3)_4]$ exhibieron bandas electrónicas alrededor de 500 nm.

Lo que podría ser atribuido a una transición de transferencia de intervalencia de los iones tetraédricos Cu (I) para el nivel $3dx^2y^2$ posiblemente, asociada a la simetría octaédrica de los iones de Cu (II).

Esta molécula central llevó a orbitales HOMO y LUMO involucrados en las transiciones electrónicas. La tabla 3, indica los tres orbitales HOMO 58, 59 y 60 en el que predomina el carácter del Cu (I), con contribución de los átomos de azufre de los SO_3.

Tabla 3. Composición HOMO y LUMO para la fracción molecular central de $Cu^{1+}_2(SO_3)_2(SO_3)_2$ en la Sal de Chevreul.

Orbital Molecular	Composición: **S**O_3^{2-} = Enlaces dobles del azufre S**O**$_3^{2-}$ = Enlaces dobles del oxígeno
HOMO 58	0.626 (Cu^{1+}) + 0.254 (**S**O_3^{2-}) + 0.120 (S**O**$_3^{2-}$)
HOMO 59	0.590 (Cu^{1+}) + 0.380 (**S**O_3^{2-}) + 0.030 (S**O**$_3^{2-}$)
HOMO 60	0.546 (Cu^{1+}) + 0.424 (**S**O_3^{2-}) + 0.030 (S**O**$_3^{2-}$)
LUMO 61	0.545 (Cu^{1+}) + 0.426 (**S**O_3^{2-}) + 0.029 (S**O**$_3^{2-}$)
LUMO 62	0.543 (Cu^{1+}) + 0.430 (**S**O_3^{2-}) + 0.027 (S**O**$_3^{2-}$)
LUMO 63	0.139 (Cu^{1+}) + 0.830 (**S**O_3^{2-}) + 0.031 (S**O**$_3^{2-}$)

En tanto, el orbital LUMO 61 manifestó carácter iónico S-sulfito ligado fuertemente en 80%, con menor contribución del ión Cu (I). El orbital LUMO 62 fue predominantemente iónico S-sulfito ligado al ion sulfito en un 60%. El orbital LUMO 63 fue una mezcla casi equivalente de Cu (I) y los iones sulfito-S.

La intensidad de transición electrónica más baja de spin permitido se produjo a 425 nm con fuerza oscilante de f = 0.033 y 800 nm con f = 0.078, que implico la excitación del nivel HOMO 59 al nivel LUMO 61, y de una combinación de los niveles HOMO 58 y 59, a un nivel combinado LUMO 60 y 61, respectivamente. Por tanto, el nivel LUMO para $[Cu^{1+}_2(SO_3)_2\ (SO_3)_2]$ se esperaba la carga de 6^-, por lo que exhibió dos bandas de absorción en la región visible atribuidas a las transiciones de orbitales moleculares que mostraron el carácter sustancial de transferencia de carga Cu^{1+}-SO^{2-}, que se dedujeron de las composiciones HOMO y LUMO. La siguiente transición teóricamente permitida se produjo de 425 a 500 nm con f = 0,098, lo que correspondió a la excitación de los niveles HOMO 58 a 61 del Cu (II). En tanto, los sitios octaédricos del Cu (II) estuvieron unidos a seis oxígenos: dos y cuatro de las moléculas de H_2O y SO_3 respectivamente. La transferencia de intervalencia puede ser atribuido a una transición de los iones Cu (I) para el nivel $3dx^2y^2$, asociada a la simetría octaédrica de los iones de Cu (II).

Efecto Jahn-Teller se asocia a la deformación de los poliedros de coordinación. "Cuando una configuración de alta simetría en el átomo central, ocurren estados electrónicos degenerados, entonces los ligantes tienden a adoptar configuraciones de más baja simetría, con diminución de la degeneración"; con lo que resulta la

disminución de la energía del sistema. Los valores de δ1 y δ2 son mucho menores que el de Δ_0; y el **δ2** es menor que el de **δ1**. Ver figura 5.

$_{29}Cu = [Ar_{18}]\ 4s^1\ 3dxy^2\ 3dxz^2\ 3dyz^2\ 3(dx^2y^2)^2\ 3(dz^2)^2$

$\mathbf{Cu^{2+}} \rightarrow (dxy)^2\ (dxz)^2\ (dyz)^2\ (dz^2)^2\ (dx^2\text{-}y^2)^1 = d^9$

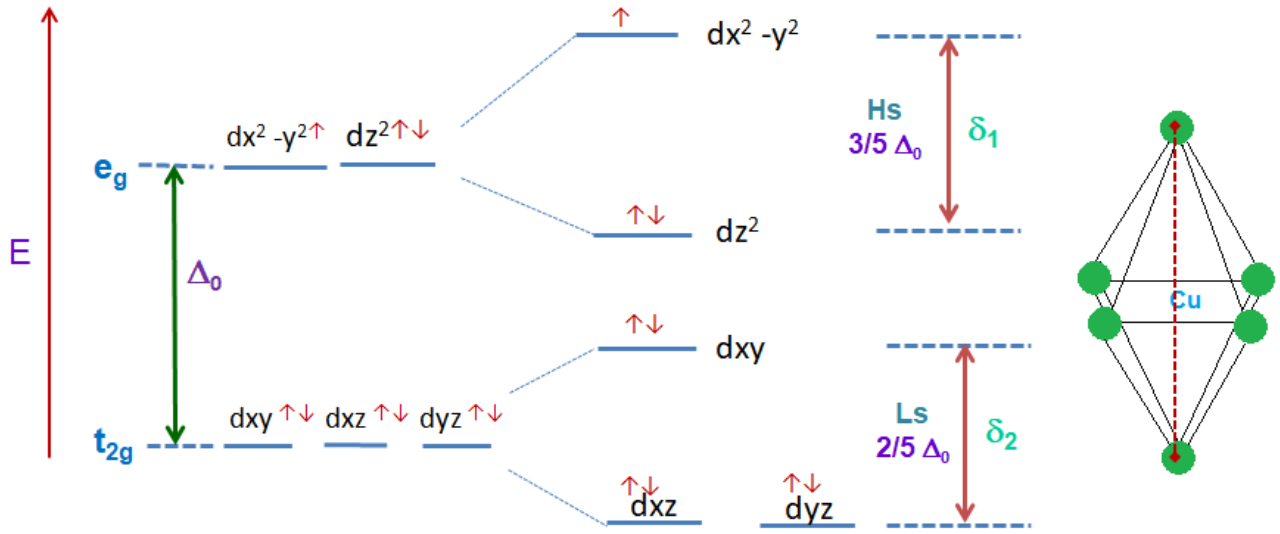


Figura 5. Desdoblamiento de los orbitales d en los niveles eg y t2g de alto y bajo spin respectivamente asociado al efecto Jahn Teller para el Cu (II).

Conclusiones

Por DR-X fue posible dilucidar la estructura del pigmento tipo sal de Chevreul con dos estados de oxidación para el cobre, Cu(I) y Cu(II), simetría monoclínica, a = 5.7156 Å, b = 7.8102 Å, c = 8.4001 Å; β = 85.5613; Grupo espacial P_2/n; V =366.5 Å, D_{calc} = 1.6 g/cm^3.

El espectro electrónico de sal del Chevreul obtenido en este trabajo, mostró una banda de transferencia de carga en torno a 425 nm, asociado con $[Cu^{1+}{}_2\ (SO_3)_2(SO_3)_2]^{6-}$.

Otras dos transiciones campo de los ligantes en 785 y 1000 nm demostró que se trataba de un desdoblamiento de los niveles de energía del Cu (II) provocados por la presencia del efecto Jahn-Teller. Tambien se manifestó una banda de intervalencia a 920 nm debida a transferencia adicional, responsable de la armonía de colores debida a Cu^{1+} y Cu^{2+}, dando como resultado los colores verde y azul respectivamente.

A partir de este estudio podrían ser estudiadas otras sustancias complejas que contengan valencia mixta metálica.

Posteriormente se harán pruebas como pigmento para la restauración de murales u objetos para su mantenimiento.

Referencias

Birre, F.; M. E Chevreul, (1981). The principles of harmony and contrast of colors ISBN 0-4-442-21212-7.

Chávez, M. M., Salcedo, L. C., Ávila J. M., Cruz C. M. R., Hernández, M. L., Goñi, C. H., Meiijueiro, M. M. M., (2013). Estudio de Azuritas y Malaquitas de la mina Milpillllas, Cuitaca, Santa Cruz, Sonora, México, *Memorias del III Congreso Internacional de Mujeres en las Ciencias, las humanidades y todas las disciplinas*, UAM Xochimilco, Ciudad de México.

Chevreul, Michel Eugène, (1812). The la loi du contraste simultané des couleurs, *Annuaire Chimie*, 83, 181-182.

CSD (Cambridge Structural Database, (2015). Versión 5.36.

Dawson, J. W., (001). Manual de laboratorio de Química, 4ª edición, Ed. Interamericana, México.

Huheey, J. E., Keiter, E. A., (2000). Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 4a.ed., Harla.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), with Powder Diffraction File (PDF). (1997 – 2018). 12 Campus Blvd., Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

Kierkegaard Peder and Nyberg Birgit, (1965). The Crystal Structure of $Cu_2SO_3{\cdot}CuSO_3{\cdot}2H_2O$, *Acta Chemica Scandinavica*, 19, 2189-2199.

Tablas internacionales de cristalografía, (2018). Publicadas por la Unión Internacional de Cristalografía, IUCr.

Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis de un inhibidor de proteasas no proteico constituido por núcleos de indol-acetileno y su estudio de Docking frente a la proteasa principal (M^{Pro}) del SARS-CoV-2

Castañón Alonso Sandra Luz[1]*, Calderón Jaimes Ernesto[1], Díaz Cervantes Erik[2], Castañón Alonso Edith[3], Rocha Ramírez Luz María[4], Almaraz Girón Marco Antonio[5]

[1]Laboratorio de Investigación en Inmunoquímica, Unidad de Investigación en Inmunología Proteómica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México.
[2]Centro Interdisciplinario del Noreste, Departamento de Alimentos, Universidad de Guanajuato, Tierra Blanca, Guanajuato C.P. 37975, Mexico.
[3]Posgrado de Endoperiodontología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida de los Barrios 1, Col. Los Reyes Iztacala Tlalnepantla, Estado de México C.P. 54090, México.
[4]Laboratorio de Investigación en Enfermedades Infecciosas, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México
[5]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacan 04510, Ciudad de Mexico, Mexico.

*Autor para correspondencia: sandracastason@yahoo.com.mx ORCID *: 000-0003-4874-5151

Recibido:
26/mayo/2022

Aceptado:
24/agosto/2022

Palabras clave:
Derivados de indol, estudios docking, SARS-CoV-2-M^{pro}

Keywords:
Indole derivatives, docking studies, SARS-CoV-2-M^{pro}

RESUMEN

Un posible inhibidor de proteasas, que contiene un núcleo de indol y un polar aromático acetileno, fue diseñado y sintetizado. Este derivado de indol tiene una arquitectura molecular afín a especies biológicamente relevantes y se obtuvo a través de cinco pasos sintéticos con un rendimiento total del 37 % a partir del 2,2´-(fenilazanodiil)di(etano-1-ol). El derivado de indol se evaluó mediante ensayos de acoplamiento utilizando como diana molecular la proteasa principal (SARS-CoV-2-M^{pro}), que juega un papel clave en el proceso de replicación de este virus. Además, el derivado de indol se evaluó como un inhibidor de la enzima calicreína 5 (KLK5), que es una proteasa de serina que puede considerarse como un objetivo de fármacos contra el cáncer.

ABSTRACT

A possible inhibitor of proteases, which contains an indole core and an aromatic polar acetylene, was designed and synthesized. This indole derivative has a molecular architecture kindred to biologically relevant species and was obtained through five synthetic steps with an overall yield of 37% from the 2,2´-(phenylazanediyl)di(ethan-1-ol). The indole derivative was evaluated through docking assays using the main protease (SARS-CoV-2-M^{pro}) as a molecular target, which plays a key role in the replication process of this virus. Additionally, the indole derivative was evaluated as an inhibitor of the enzyme kallikrein 5 (KLK5), which is a serine protease that can be considered as an anticancer drug target.

Introducción

Las proteasas son esenciales para la replicación/transmisión de virus, parásitos y bacterias que causan enfermedades. Los inhibidores de dichas proteasas podrían ser potencialmente útiles en el tratamiento de enfermedades tan diversas como el cáncer; infecciones parasitarias, fúngicas, virales, inflamatorios, inmunológicos, respiratorios, trastornos cardiovasculares y neurodegenerativos, incluida la enfermedad de Alzheimer (Abbenante et al., 2005). Las proteasas virales son objetivos farmacológicos bien validados que han dado como resultado varios medicamentos aprobados contra infecciones crónicas como el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) o hepatitis C (VHC) (Fischer et al., 2020), que emplean aspartil y serin proteasas, respectivamente (Abbenante et al., 2005; Ullrich et al., 2020). Además, se han publicado investigaciones que describen compuestos que contienen grupos acetileno y grupos funcionales relacionados, que presentan interesantes actividades biológicas (Zhou et al., 2015; Minto et al., 2008; Dembitsky et al., 2006). También se ha encontrado que hay ácidos con dos grupos de alquinos consecutivos que actúan como inhibidores de la proteasa del VIH (Zhou et al., 2015). Varios grupos de investigación han explorado el uso de derivados de indol como candidatos en la inhibición de la proteasa del VHC (virus de hepatitis C). (Ismail et al., 2011 y 2008) reportó una serie de derivados de indol como potentes inhibidores de la serin proteasa NS3/4A del VHC; estudios de simulación de modelado molecular se utilizaron para predecir la actividad biológica de los compuestos propuestos. Varios grupos de investigación han explorado el uso de derivados de indol como candidatos en la inhibición de la proteasa del VHC (virus de hepatitis C). (Ismail et al., 2011 y 2008) reportó una serie de derivados de indol como potentes inhibidores de la serin proteasa NS3/4A del VHC; estudios de simulación de modelado molecular se utilizaron para predecir la actividad biológica de los compuestos propuestos. (Harper et al., 2005a; Harper et al., 2005b; Stansfield et al., 2007) publicaron una serie de inhibidores alostéricos del indol-N-acetamida, que son potentes inhibidores de la polimerasa NS5B del VHC. 2005b) informaron una serie de inhibidores alostéricos del indol-N-acetamida, que son potentes inhibidores de la polimerasa NS5B del VHC.

Por otro lado, una de las dianas farmacológicas mejor caracterizadas entre los coronavirus es la proteasa principal (M^{pro}, también llamada cisteína proteasa de tipo 3-quimotripsina, $3CL^{pro}$); inhibiendo la actividad de esta enzima bloquearía la replicación viral (Dai et al., 2020). diseñaron derivados de indol, que son los inhibidores más fuertes conocidos de SARS-CoV-2 M^{pro}. Por otra parte, los estudios en silico para evaluar el potencial de cientos (Shivanika et al., 2020) o miles (Joshi et al., 2020; Rahman et al. 2020) o millones (Fischer et al. 2020) de moléculas contra el sitio activo del SARS-CoV-2 han sido reportados (Umesh et al. 2020; Mazzini et al. 2020; Cortés-García et al. 2020).

Las peptidasas relacionadas con la calicreína (conocidas como KLKs) constituyen una sola familia de 15 proteasas de serina similares a tripsina o quimotripsina altamente conservadas codificadas por el más grande grupo ininterrumpido de genes que codifican proteasas (KLK1-15) en el genoma humano (Sotiropoulou et al., 2009). (Kim et al., 2020) informó que el indol-3-acetonitrilo-4-metoxi-2-S-β-D-glucopiranósido tiene actividad contra la proteasa KLK5. Además, la proteína KLK5 se ha empleado como diana molecular para nanotubos de carbono de pared simple como transporte de fármacos y se reportó su ensayo in silico por (Díaz-Cervantes et al., 2018). Además, la lipofilia constituye una propiedad fisicoquímica de suma importancia en química médica (Han et al., 2012).

En este trabajo de investigación, informamos nuestros resultados sobre la síntesis del derivado **15** (Esquema **1**), que contiene un núcleo de indol y acetileno polar aromático, como posible inhibidor de proteasas. El derivado **15** se evaluó mediante ensayos de docking, en los que la proteasa principal (SARS-CoV-2-M^{pro}) se utilizó como diana molecular. Esta proteína juega un papel clave en el proceso de replicación de este virus (Jin et al., 2020; Liu et al., 2020). A pesar de que existen otras investigaciones de proteasas en virus recombinantes, el trabajo actual seleccionó la proteína no recombinante (Mody et al., 2021). Adicionalmente, decidimos evaluar el derivado **15** indol-acetileno como inhibidor de la proteína KLK5 para ver el alcance de **15** como un Inhibidor diferente de proteasas.

Metodología

Materiales e Instrumentación

Los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN^{1}H) y los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) se registraron en un espectrómetro Bruker Advance de 400 MHz y un Varian Unity Inova de 300 MHz y 75 MHz; ambos se reportan en partes por millón y se refieren a tetrametilsilano o solvente residual.

Los datos se informan de la siguiente manera: Desplazamiento químico, integración, multiplicidad (br = amplio, s = singlete, d = doblete, t = triplete,

q = cuarteto, m = multiplete), constante de acoplamiento en Hertz (Hz).

Los espectros infrarrojos (IR) se obtuvieron usando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 y Perkin Elmer 1605 (en reflexión atenuada total: modo FTIR-TAR) por KBr. Los datos se representan en frecuencia de adsorción (cm^{-1}). La espectrometría de masas se obtuvo con un instrumento JEOL SMX-102 A (FAB^+).

Síntesis química

2,2′-[(4-. yodofenil)azanodiil]di(etano-1-ol) (6)

Se preparó 2,2′-[(4-yodofenil)azanediil]di(etano-1-ol) (6) según el procedimiento descrito en la referencia (Jablonkai, et al., 2011).

2,2′-({4-[(4-nitrofenil)etinil]fenil}azanodiil)di(etano-1-ol) (8)

Se disolvió 2,2'-[(4-yodofenil)azanodiil]di(etano-1-ol) (6) (2 g, 6,52 mmol) en TEA (20 ml) y tetrahidrofurano (THF 20 ml); luego se añadió a esta solución 1-etinil-4-nitrobenceno (**7**) (1 g, 6,79 mmol) y se agitó. A esto le siguió la adición de trifenilfosfina (PPh_3, 0,02 g, $7,61 \times 10^{-4}$ mol), yoduro de cobre (CuI, 0,2 g, 1,05 mmol) y cloruro bis trifenilfosfina paladio ($[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (II) , 0,2 g, $2,85 \times 10^{-4}$ mol). La mezcla se calentó a 50 °C bajo nitrógeno durante 48 h, cambiando su color de amarillo claro a naranja. Posteriormente, la sal de amina se separó de la mezcla de reacción por filtración y el filtrado se concentró por evaporación. A continuación, el sólido obtenido se lavó con THF, hexano y finalmente acetona para eliminar la sal de amina y los catalizadores.

El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 1:1, MeOH al 5 % añadido) para proporcionar el producto deseado con un rendimiento del 87 % (de **6**) como un polvo naranja. RMN ^1H (400 MHz, Acetona *d*-6) δ (ppm): 8.24 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.70 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.39 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 6.80 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 3.34 (s, 2H) 3.78 (t, 4H, *J* = 5.4 Hz), 3.63 (t, 4H, *J* = 5.8 Hz), RMN ^{13}C (100 MHz, Acetona *d*-6) δ (ppm): 149.2, 146.4, 133.14, 131.6, 131.2, 123.7, 111.7, 107.7, 96.9, 86.05, 59.1, 53.9. FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3229, 3098, 2958, 2206, 1584, 1511, 1399, 1349, 1044, 856, 799. (FAB^+) (m/z): 326. m.p. = 151–153 °C.

2,2′-({4-[(4-nitrophenyl)ethynyl]phenyl}azanediyl) di(ethane-2,1-diyl)dipropianate (10)

Se disolvió 2,2′-({4-[(4-nitrofenil)etinil]fenil}azanodiil) di(etano-1-ol) (**8**) (1 g, 3,67 mmol, 1 equivalente) en THF (5 ml) ; luego se añadió a esta solución ácido propiónico (**9**) (1 ml, 13,5 mmol) y se agitó. La solución resultante se trató con piridina (0,5 mL, 1 equiv) y esto fue seguido por la adición de solución de anhídrido propilfosfónico (T3P®), (2mL, 3equiv).

La mezcla se calentó a 50 °C bajo nitrógeno durante 48 h; el solvente se concentró a presión reducida y luego se neutralizó con solución de carbonato de sodio. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 7:3) para proporcionar el producto deseado con un rendimiento del 79 % (de **8**) como aceite de naranja. RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,17, (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7,60 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7,42 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 6,74 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 4,27 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 3,67 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 2,33 (q, 4H, *J* = 9 Hz), 1,13 (t, 3H, *J* = 6 Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 174,4, 148, 146,3, 133,5, 131,7, 123,6, 111,7, 109,5, 96,5, 86,6, 61,1, 49,5, 27,5, 9,1. FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3297, 2927, 2857, 2209, 1719, 1607, 1518, 1380, 1339, 1231, 861, 809.

2,2′-({4-[(4-aminofenil)etinil]fenil}azanodiil) di(etano-2,1-diil)dipropianato (11)

Se disolvió 2,2′-({4-[(4-nitrofenil)etinil]fenil} azanodiil) di(etano-2,1-diil)dipropianato (**10**) (0,5 g, 1,629 mmol) en MeOH (30 ml), luego se añadió a esta solución un exceso de sal de hidrosulfito de sodio ($NaHSO_3$, 7 g, 40 mmol) en H_2O (40 ml) y se agitó. La solución resultante se agitó a temperatura ambiente bajo nitrógeno durante 24 h. Después, el solvente se concentró a presión reducida y el residuo se recogió en agua (40 mL) y se extrajo con AcOEt (3 x 150 mL). El acetato de etilo se secó sobre $MgSO_4$ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/AcOEt 1:1) para proporcionar el producto deseado con un rendimiento del 82 % (de **10**) como un aceite amarillo. RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,29, (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7,21 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 6,63 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 6,56 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 4,18 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 3,56 (t, 4H, *J* = 9 Hz), 2,25 (q, 4H, *J* = 9 Hz), 2,02 (s, 2H), 1,05 (t, 6H, *J* = 9 Hz). FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3317, 3061, 2958, 2928, 2210, 1722, 1682, 1583, 1465, 1355, 1266, 1165, 735.

Ácido {4-[(1E)-3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi} acético (14)

Se preparó el ácido {4-[(1E)-3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi} acético (**14**) de acuerdo con el procedimiento descrito en la referencia (Ismail et al. 2011).

Se preparó el núcleo indólico, el cual se obtuvo a partir del ácido fenoxiacético, el cual fue obtenido por la condensación aldólica en condiciones básicas entre (0.47 g, 0.03 mol) del 3-acetilindol y (0.5 g, 0.03 mol) de ácido

4-formilfenoxiacético, ambos fueron disueltos en 10 mL de benceno seco, fueron agregados 300 μL de ácido acético y 100 μL de piperidina, la solución fue calentada a reflujo por 24 h.

Se evaporó el disolvente y el producto obtenido fue lavado con 5 mL de éter etílico 2 veces y 2 mL de HCl 2N 2 veces, se secó y se recristalizó de benceno, obteniéndose unos cristales de color crema con un rendimiento del 81 %. Punto de fusión: 242-243 °C. FT-IR (KBr), υ (cm^{-1}): 3016, 2985, 2843, 1714, 1682, 1657, 1598, 1570, 1511, 1423, 1401, 1372, 1250. RMN 1H (400MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 4.82 (s, 2H), 7.10 (d, 2H, *J* = 8.76 Hz), 7.15-7.21 (m, 3H), 7.45 (d, 1H, *J* = 7.12 Hz), 7.86 (d, 1H, *J* = 15.52 Hz), 8.15 (d, 1H, *J* = 15.54 Hz), 8.29, (d, 2H, *J* = 8.76 Hz), 8.33 (d, 1H, *J* = 6.98 Hz), 9.87 (d, 1H, *J* = 5.88 Hz), 11.89 (s, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 64.50, 112.09, 114.77, 117.72, 121.68, 121.73, 122.56, 122.95, 125.87, 128.29, 129.94, 134.37, 136.78, 139.14, 159.07, 169.72, 183.67.

2,2′-[(4-{[4-({4-[(1. E)-3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi}acetamido)fenil]etinil}fenil)azanodiil] di(etano-2,1-diil)dipropionato (15)

Una mezcla del compuesto ácido {4-[(1E)-3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi}- acético (**14**) (0,5 g, 1,557 mmol) y 2,2′-({4-[(4-aminofenil)etinil]fenil}azanodiil) bis(etano-2,1-diil)dipropianato (**11**) (0,5 g, 1,225 mmol) se disolvió en THF (10 ml) y se agitó. Luego, la solución se trató con piridina (1,5 Ml, 1 equiv) y se siguió con la adición de solución de anhídrido propilfosfónico (T3P®) (2,5 Ml, 3 equiv). La mezcla se calentó a 50 °C bajo nitrógeno durante 24 h y después se concentró a presión reducida.

El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (1:1 de hexano/AcOEt, se añadió 5 % de MeOH, seguido de elución 6:4 de hexano/AcOEt) para proporcionar el producto deseado con un rendimiento del 83 % (de **11**) como amarillo. Petróleo. RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9,87 (s, 1H), 8,83 (s, 1H), 8,33-8,30 (m, 1H), 8,18 (s, 1H), 7,87–7,82 (m, 2H), 7,79 (d, 1H, *J* = 3 Hz), 7,52–7,49 (m, 2H), 7,44–7,41 (m, 2H), 7,34–7,30 (m, 3H), 7,23–7,20 (m, 3H), 7,08–7,03 (m, 2H), 6,67–6,62 (m, 2H), 4,63 (s, 2H), 4,19 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 3,58 (t, 4H, *J* = 9 Hz), 2,26 (q, 4H, *J* = 6 Hz), 1,05 (t, 6H, *J* = 6 Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ (PPM): 190.8, 174.6, 165.3, 148.2, 148.1, 147.4, 136.1, 132.5, 132.4, 131.8, 123.9, 123.7, 122.9, 122.6, 120.9, 120.1, 115.4, 111.9, 111.6.6.6.6.6.6.6, 109.6, 91.4, 87.3, 67.7, 61.4, 49.7, 29.9, 27.7, 9.7. FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3350, 3041, 2977, 2940, 2202, 2124, 1736, 1680, 1602, 1520, 1439, 1383, 1038, 1155, 827, 812.

Ensayos Computacionales

Para modelar y optimizar los ligandos estudiados se empleó el paquete Gaussiano (G09) (Stewart et al. 2007) al nivel de PM6 (Frisch et al., 2007).

Los datos cristalográficos de los objetivos, SARS-CoV-2-M^{pro} y KLK5, se obtuvieron a través de la herramienta del banco de datos de proteínas, con los códigos PDB 6LU7 y 2PSY, respectivamente. Al mismo tiempo, se corrigieron las proteínas y se realizó un ajuste de Ph mediante el software Chimera (Pettersen et al., 2004).

Una vez que se modelaron, optimizaron y corrigieron los ligandos y los objetivos, se realizaron los acoplamientos moleculares in silico con el paquete Molegro Virtual Docker (MVD) (Yang et al., 2004) utilizando la función de puntuación MolDock (Thomsen et al., 2006). Para completar los resultados teóricos, se empleó un modelo farmacóforo (Umesh et al. 2020) para el SARS-CoV-2-Mpro para superponer el ligando sintetizado utilizando el servidor ZINCPharmer (Koes et al., 2012).

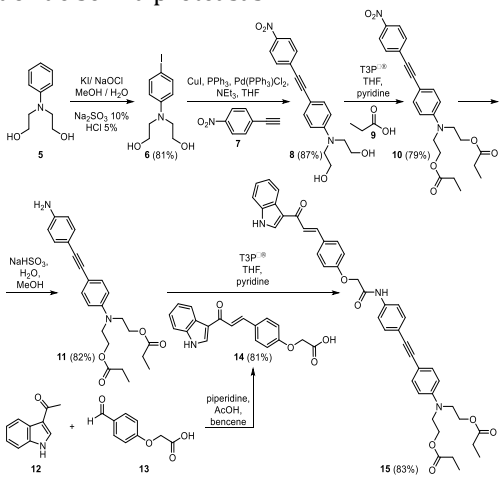
Resultados y discusión

Síntesis Química

Nuestra estrategia de síntesis para acceder a 2,20-[(4-{[4-({4-[(1E)-3-(1H-indol-3-yl)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi}acetamido)fenil]etinil}fenil)azanodiil]di(etano-2,1-diil)dipropionato (**15**) comenzó con la yodación de 2,20-(fenilazanodiil)di(etano-1-ol) (**5**), que fue tratado con una mezcla de KI, MeOH y agua, después de lo cual se trató con Na_2SO_3 para dar el yodofenil-aminoetanol **6** con un rendimiento del 81%.

Luego, una reacción de Sonogashira entre **6** y el alquino **7** se realizó para proporcionar 8 con un rendimiento del 87 % (Castañón-Alonso et al., 2012). Se realizó una esterificación llevada a cabo entre **8** y el ácido propiónico (**11**) utilizando un anhídrido propilfosfónico solución (T3P®) (Jablonkai et al., 2014; Jablonkai; et al. 2013; Dunetz et al., 2011); el éster **10** se obtuvo con un rendimiento del 79%. La reducción del nitro grupo de **10** se llevó a cabo usando hidrosulfito de sodio ($Na_2S_2O_4$) (Randall et al., 2000; Williamson et al., 2011); la amina **11** se obtuvo con un rendimiento del 82%. El derivado de indol **14** se formó a partir de indol **12** y ácido **13** como se describe por (Ismail et al. 2011). Finalmente, la reacción de condensación entre **11** y **14** el uso de una solución de anhídrido propilfosfónico (T3P®) (Jablonkai et al., 2014; Jablonkai; et al. 2013; Dunetz et al., 2011) permitió lograr el formación del enlace amida, con un rendimiento del 83%. El compuesto **15** se obtuvo a través de la cinco pasos sintéticos con un rendimiento total de 36,98% (Esquema 1).

Una vez confirmada la estructura química del derivado de indol-acetileno **15**, se realizaron estudios de docking para conocer el potencial de la molécula **15** como inhibidor de proteasas del coronavirus COVID-19 e inhibidor de serina proteasas.



Esquema 1. Síntesis de 2,2′-[(4-{[4-({4-[(1E)-3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-ilo]fenoxi}acetamido)fenil]etinil}fenil) azanediil]di(etano-2,1-diil)dipropionato (**15**).

Considerando que el objetivo de este trabajo fue evaluar las interacciones entre **15** y la proteasa presente en el virus pandémico (SARS-CoV-2-M^{pro}), la figura **1** muestra la posición del ligando en el sitio activo de la proteasa seleccionada. Tenga en cuenta que la proteína del virus es una cisteína proteasa con Cys145 (y Ser144) y que His41 es el residuo clave en el sitio catalítico, que interactúa con el sitio central del ligando sintetizado.

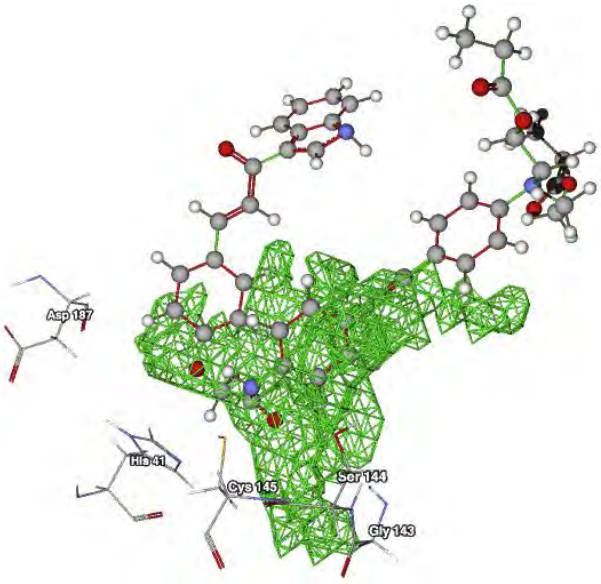


Figura 1. Interacciones entre **15** y el lado catalítico del SARS-CoV-2-M^{pro}.

Con respecto a la pose obtenida para **15** (Figura **1**), las interacciones clave se representan en la (Figura **2**).

Los principales residuos del SARS-CoV-2-M^{pro} que interactúan con **15** son el Ser1, His164 y Phe305 en el caso de las interacciones del enlace de hidrógeno e His41 y Glu166 para las interacciones electrostáticas.

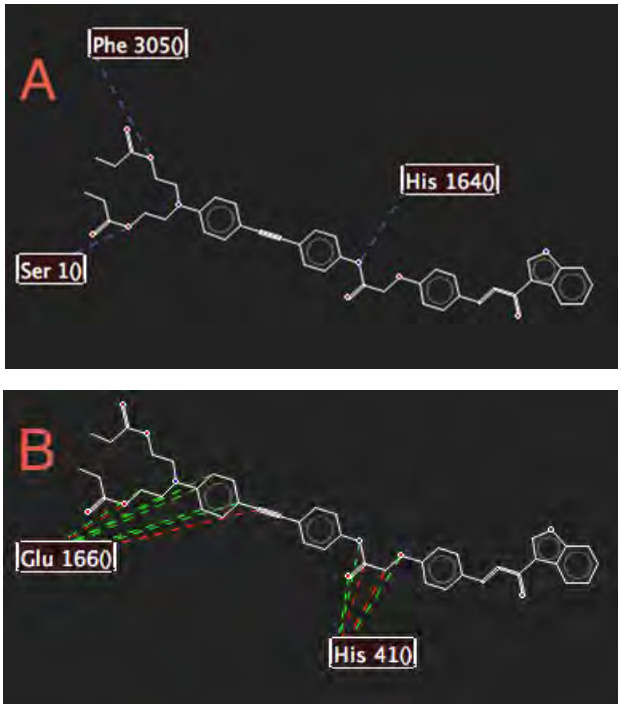


Figura 2. (A) Enlace de hidrógeno **(B)** e interacciones electrostáticas entre el SARS-CoV-2-M^{pro} y **15**.

Además, para comprender la conformación bioactiva obtenida a partir del acoplamiento molecular es necesario evaluar las interacciones hidrofóbicas ligando-objetivo. La figura **3** muestra la posición de **15** debido al comportamiento hidrofóbico de la proteína. Hidrofóbicas y superficies hidrófilas están presentes en el sitio activo y la molécula adquiere una posición dependiente en estas interacciones, además de las interacciones HBond, VdW y Elstat. En esto orden, es claro que el sitio central de 15 está rodeado por superficies hidrofóbicas del blanco viral, al mismo tiempo que algunos restos hidrofílicos de este interactúan con el rojo superficies (hidrofílicas) del objetivo, promoviendo la conformación bioactiva de este ligando.

Para comprender mejor las interacciones ligando-objetivo y evaluar el posible cambio de conformación del objetivo, se realizó un análisis de modo normal del objetivo usando el servidor iMod (página web: iMODS

2021) que demostró que los sitios activos presentan menor modificación.

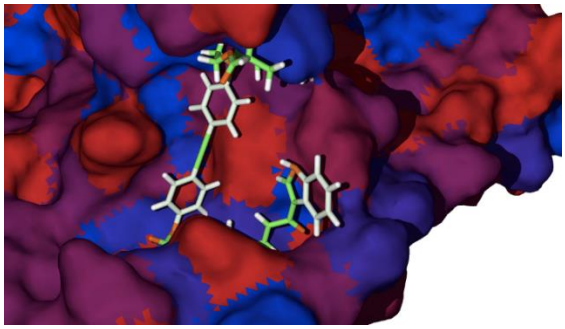


Figura 3. Interacciones hidrofóbicas entre **15** y el SARS-CoV-2-M^{pro}. Las superficies azules y rojas representan un comportamiento hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Finalmente, para concluir el análisis de las interacciones entre el SARS-CoV-2-Mpro y **15**, se insertó la conformación bioactiva de este último en el modelo de farmacoforo SARS-CoV-2-Mpro computado por Díaz-Cervantes y colaboradores (Díaz-Cervantes et al. 2018) para generar una evaluación de los fragmentos que necesita la molécula para obtener mejores interacciones con el objetivo.

La figura **4** muestra que **15** necesita un fragmento Hy (en el lado izquierdo) y dos fragmentos HA y un fragmento HD en el sitio superior para obtener una mejor interacción con el SARS-CoV-2-M^{pro}.

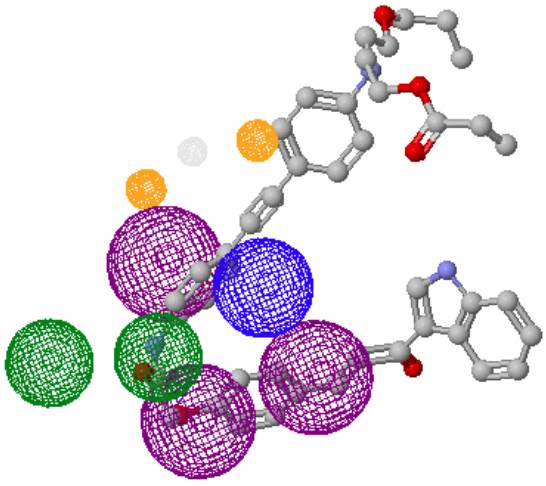


Figura 4. Derivado de indol-acetileno **15** en el modelo de farmacóforo SARS-CoV-2-M^{pro}. Las esferas azules son los segmentos aromáticos (Ar), las esferas verdes representan los segmentos hidrofóbicos (Hy), las esferas grises representan los segmentos donantes de hidrógeno (HD), las esferas naranjas representan los segmentos aceptores de hidrógeno (HA) y las esferas moradas representan los segmentos hidrofóbicos y aromáticos. segmentos (Hy-Ar).

Estudios de docking con la proteasa KLK5

Las energías de interacción de **15** con otro objetivo terapéutico, la proteasa KLK5, se muestran en la tabla **1**. En este caso, un transporte de fármacos nanoestructurado (un nanotubo de carbono de pared simple funcionalizado (Díaz-CervantesIsmail et al. 2018) con altretamina, un llamado Tube-altre) se ha utilizado como punto de comparación (Figura **5A**).

La tabla 1 muestra que la eficiencia del ligando de **15** es mejor que la obtenida por el ligando Tube-altre, aparentemente debido a las mayores interacciones de enlaces de hidrógeno de **15** que con otra molécula. Tenga en cuenta que KLK5 es una proteasa de serina, siendo His57 y Ser195 dos de los residuos clave en el sitio activo, que interactúan con el sitio central de **15** (Figura **5B**).

Tabla 1. Principales energías de interacción entre los ligandos estudiados y la proteína KLK5. E significa la energía de interacción total, HBond es la interacción del enlace de hidrógeno, Elstat es la electrostática interacción, VdW representa las interacciones de Van der Waals y LE es la eficiencia del ligando (LE = E/#átomos pesados), todo en kcal/mol.

Molécula	E	HBond	Electro	VdW	LE
15	−168.87	-4.97	-1.32	88.53	-3.19
Tube-altre	−518.38	-0.58	-2.55	21.72	-2.41

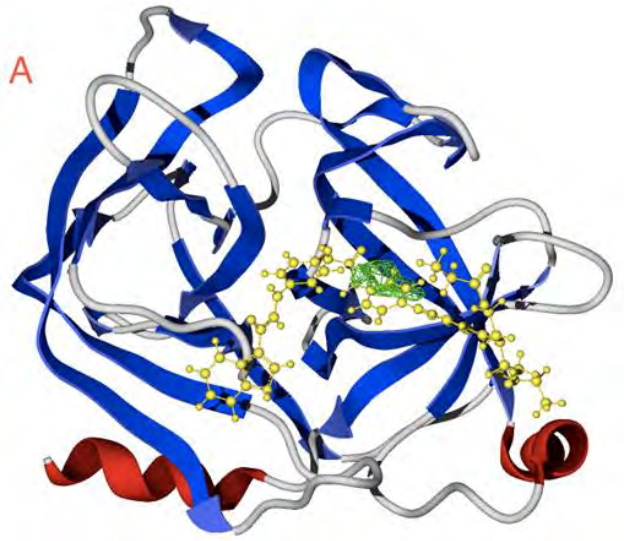


Figura 5. (A) Docking molecular entre la proteasa KLK5 y el ligando **15** sintetizado.

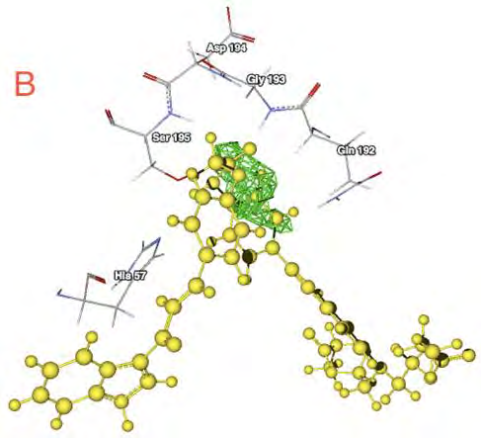


Figura 5. (B) Ubicaciones principales de la proteasa KLK5 que interactúa con **15**.

Además, **15** interactúa con la proteasa KLK5 en términos de enlaces de hidrógeno a través de Lys60, Gly193, Asp194, Ser195 y Ser214 (consulte la figura **6A**). Al mismo tiempo, la figura **6B** muestra la interacción electrostática entre **15** e His57, Lys60, Asp217 y Arg224. Se considera que el enlace de hidrógeno es la interacción clave en el acoplamiento ligando-objetivo.

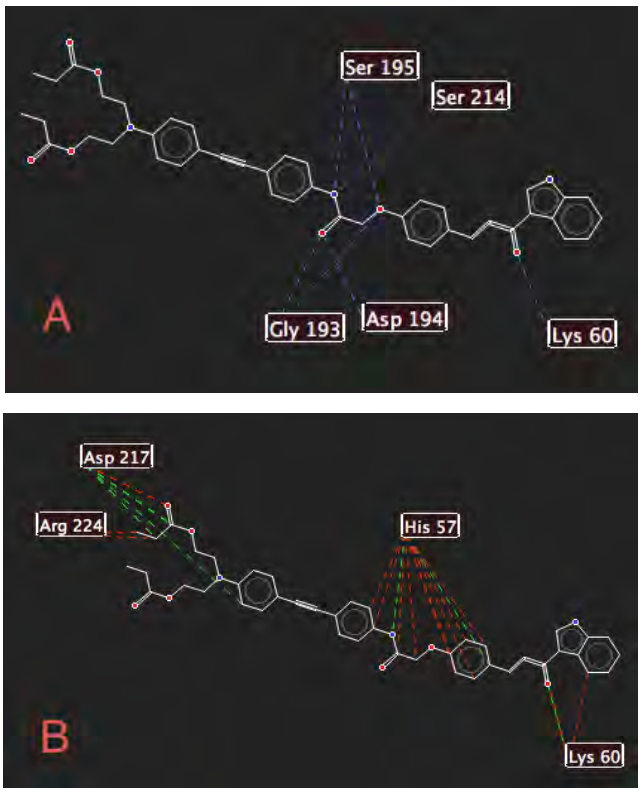


Figura 6. (A) Enlace de hidrógeno e (B) interacciones electrostáticas entre **15** y la proteasa KLK5.

Además, se calcularon las interacciones hidrofóbicas y está claro que **15** obtiene una posición bioactiva debido a las superficies hidrofóbicas presentes en el sitio activo de la proteasa KLK5, como se muestra en la figura **7**, los cuales concuerdan con el estudio de superficie hidrofóbica de M^{Pro}.

Las superficies hidrofílicas de **15** están en las puntas de la molécula y los restos hidrofóbicos (el centro de **15**) e interactúan con las superficies azules del objetivo.

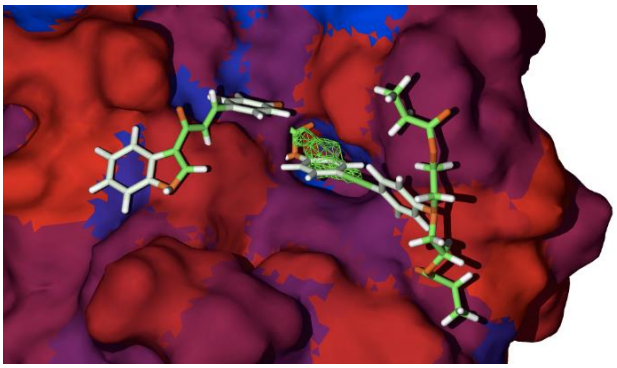


Figura 7. Interacciones hidrofóbicas entre la proteasa KLK5 y 15. Las superficies azul y roja representan un comportamiento hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Como trabajo futuro con base al este estudio de la figura **4** y a un futuro estudio de FT conceptual: Funciones condensadas de Fukui, se analizarán los grupos funcionales y las posiciones más convenientes desde el punto de vista mecano cuántico.

Hasta el momento se está diseñando una ruta de síntesis versatil y eficiente para los nuevos compuestos orgánicos, como avance preeliminar, hemos propuesto trabajar con triazoles en la parte de la síntesis orgánica para complementar las estructuras de los compuestos.

Conclusiones

El estudio computacional mostró que los fragmentos de los grupos funcionales de indol y acetileno en nuestra molécula podrían explorarse para promover el diseño de posibles farmacóforos de variado interés para nuevos fármacos que podrían ser utilizados para combatir enfermedades existentes o futuras pandemias que son una prioridad para la humanidad. Una de las estrategias utilizadas en esta investigación fue la búsqueda de nuevos y mejores inhibidores de la proteasa.

Realizamos la síntesis del compuesto híbrido **15** en nuestra búsqueda de moléculas que puede tener una sinergia con un núcleo de indol y acetileno.

A través de ensayos in silico, se ha demostrado que **15** es una molécula con una aceptable actividad de inhibición contra el SARS-CoV-2-M^{pro}, presentando una mayor interacción que el inhibidor N3 reportado en otros estudios.

Al mismo tiempo, **15** puede ser considerado como un agente anticancerígeno, debido a la favorable interacción con la KLK5, una proteína presente en el cáncer de ovario. Finalmente, se puede proponer **15** como inhibidor de proteasa, considerando los presentes ensayos computacionales. Actualmente se está trabajando en la síntesis de otros indoles con las mismas características y que posean mayor actividad.

Agradecimientos

Nos gustaría agradecer a PRODEP–SEP–México y FONDOS FEDERALES–México (HIM/2012/003 SSA. 999) por el apoyo financiero otorgado.

M. A. Almaraz-Girón agradece a PRODEP–SEP–México por la beca posdoctoral (Concesión 511-6/2019-201). Agradecemos al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (UG-UAA-CONACYT, Proyecto: 123732) por el tiempo de cómputo proporcionado.

Referencias

Abbenante, G.; Fairlie, D.P. (2005). Proteases Inhibitors in the clinic. *Med. Chem*, *1*, 71–104. https://doi.org/10. 2174/1573406053402569.

Castanon-Alonso, S.L.; Morales-Saavedra, O.G.; Baez-Pimiento, S.; Ortega-Martinez, R.; Antonio, A. Rodriguez-Rosales, A.A.; Hernandez-Rojas, M.E. (2012) Synthesis and overall nonlinear optical characterization of poly(hexa-2,4-diynylen-1,6-dioxydibenzoate) containing 2,2-(4-((4-nitrophenyl) ethynyl) phenylazanediyl) dietha nol. *Mater. Chem. Phys*, *133*, 528–540. https://doi.org/ 10.1016/j.matchemphys.2012.01.079.

Cortés-García, C.J.; Chacón-García, L.; Mejia-Benavides, J.E.; Díaz-Cervantes, E. (2020) Tackling the SARS-CoV-2 main protease using hybrid derivatives of 1,5-disubsti tuted tetrazole-1,2,3-triazoles: An in-silico assay. *Peer J. Phys. Chem*, 2, e10. https://doi.org/10.7717/peerj-pchem.10.

Dai, W.; Zhang, B.; Jiang, X.-M.; Su, H.; Li, J.; Zhao, Y.; Xie, X.; Jin, Z.; Peng, J.; Liu, F.; Li, C.; Li, Y.; Bai, F.; Wang, H.; Cheng, X.; Cen, X.; Hu, S.; Yang, X.; Wang, J.; Liu, X.; Xiao, G.; Jiang, H.; Rao, Z.; Zhang, L.-K.; Xu, Y.; Yang, H.; Liu, H. (2020). Struc-ture-based design of antiviral drug candidates targeting the SARS-CoV-2 main protease. *Science*, 368, 1331–1335. https://doi.org/10.1126/ science. abb4489.

Dembitsky. V. M. (2006). Anticancer Activity of Natural and Synthetic Acetylenic Lipids. *Lipids*, 41, 883–924. https://doi.org/10.1007/s11745-006-5044-3.

Díaz-Cervantes, E.; Robles, J.; Aguilera-Granja, F. (2018). Understanding the structure, electronic properties, solubility in water, and protein interactions of three novel nano-devices against ovarian cancer: a computational study. *J. Nanoparticle* Res, 20, 266. https://doi.org/10.1007 /s11051-018-4362-8.

Dunetz, J.R.; et al. (2011). General and Scalable Amide Bond Formation with Epimerization-Prone Substrates Using T3P and Pyri-dine. *Org. Lett*,13, 5048–5051. https://doi.org/ 10.1021/ol201875q.

Fischer, A.; Sellner, M.; Neranjan, S.; Smieško, M.; Lill, M.A. (2020). Potential Inhibitors for Novel Coronavirus Protease Identified by Virtual Screening of 606 Million Compounds. *Int. J. Mol. Sci*, 21, 3626. https://doi.org/10.3390 /ijms21103626.

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.; et al. (2009). Wallingford CT. https://gaussian.com/g09citation/ (accessed on 2 March 2021).

Harper, S.; Pacini, B.; Avolio, S.; Filippo, M.; Migliaccio, G.; Laufer, R.; Francesco, R.; Rowley, M.; Narjes. F. (2005a). Development and Preliminary Optimization of Indole-N-Acetamide Inhibitors of Hepatitis C Virus NS5B Polymerase. *J. Med. Chem*, 48, 1314–1317. https://doi. org/10.1021 /jm049122i.

Harper, S.; Avolio, S.; Pacini, B.; Di Filippo, M.; Altamura, S.; Tomei, L.; Paonessa, G.; Di Marco, S.; Carfi, A.; Giuliano, C.; Padron, J.; Bonelli, F.; Migliaccio, G.; Francesco, R. D.; Laufer, R.; Rowley, M.; Narjes, F. (2005b). Potent Inhibitors of Subgenomic Hepatitis C Virus RNA Replication through Optimization of Indole-N-Acetamide Allosteric Inhibitors of the Viral NS5B Polymerase. *J. Med. Chem*, 48, 4547–4557. https://doi.org/10.1021 /jm05 0056+. iMOD is a versatile toolkit to perform Normal Mode Analysis (NMA) in internal coordinates (IC) on both protein and nucleic acid atomic structures. (2 March 2021). Available online: http://imods.chaconlab.org/

Ismail, N.S. M.; Hatori, M. (2011). Molecular Medeling based approach, Synthesis and in vitro assay to new indole inhibitors of hepatitis C NS3/4A Serine protease. *Bioorg. Med. Chem*, 19, 374–383. https://doi.org/10.1016 /j.bmc.2010.11.017.

Ismail, N.S.M.; Dine, R.S.E.; Hattori, M.; Takahashi, K.; Ihara, M. (2008). Computer based design, synthesis and biological evalua-tion of novel indole derivatives as HCV NS3-4A serine protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem*, 16, 7877–7887. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.07.084

Jablonkai, E.; Milen, M.; Drahos, L.; Keglevich, G. (2013). Esterification of five-membered cyclic phosphinic acids under mild con-ditions using propylphosphonic anhydride (T3P®). Tetrahedron Lett, 54, 5873–5875. http://doi. org/10.1016/j.tetlet.2013.08.082.

Jablonkai, E.; Henyecz, R.; Milen, M.; Kóti, J.; Keglevich, G. (2014) T3P®-assisted esterification and amidation of phosphinic acids. Tetrahedron, 70, 8280–8285. http:// doi.org/10.1016/j.tet.2014.09.021.

Jin, Z.; Du, X.; Xu, Y.; Deng, Y.; Liu, M.; Zhao, Y.; Zhang, B.; Li, X.; Zhang, L.; Peng, C.; Duan, Y.; Yu, J.; Wang, L.; Yang, K.; Liu, F.; Jiang, R.; Yang, X.; You, T.; Liu, X.; Yang, X.; Bai, F.; Liu, H.; Liu, X.; Guddat, L. W.; Xu, W.; Xiao, G.; Qin, C.; Shi, Z.; Jiang H.; Rao, Z.; Yang, H. (2020). Structure of Mpro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors. *Nature*, 582, 289–293. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2223-y.25

Joshi, R.S.; Jagdale, S.S.; Bansode, S.B.; Shankar, S.S.; Tellis,M. B.; Pandya,V. K.; Chugh, A.; Giri, A.P.; Kulkarni, M.J. (2020). Discovery of potential multi-target-directed ligands by targeting host-specific SARS-CoV-2 structurally conserved main protease. *J. Biomol. Struct. Dyn*, May 5, 1–16. https://doi.org/10.1080/07391102. 2020.1760137.

Kim, Y.M.; Bae, K.S. (2020). Inhibitory Effects of Indole-3-Acetonitrile-4- Methoxy-2-S-B-D-Glucopyranoside From Nasturtium offici-nale R. Br on Human Kallikrein 5 and 7 Protease. *Nat. Prod. Commun*, 15, 1–4. https://doi.org /10.1177/1934578X20919542.

Koes, D.R.; Camacho, C.J. (2012). ZINCPharmer: Pharmacophore search of the ZINC database. *Nucleic Acids Res*, 40, W409–W414.https://doi.org/10.1093/ nar/gks 378.

Liu, X.; Testa, B.; Fahr, A. (2011). Lipophilicity and Its Relationship with Passive Drug Permeation. *Pharm Res*, 28, 962–977. https://doi.org/10.1007/s11095-010-0303-7.

Mazzini, S.; Musso, L.; Dallavalle, S.; Artali, R. (2020). Putative SARS-CoV-2 M Inhibitors from an In-House Library of Natural and Nature-Inspired Products: A Virtual Screening and Molecular Docking Study. *Molecules*, 25, 3745. https://doi.org/10.3390/molecules 25163745.

Minto, R.E.; Blacklock, B.J. (2008). Biosynthesis and function of polyacetylenes and allied natural products. *Prog. Lipid. Res*, 47, 233–306. https://doi.org/10.1016/ j.plipres. 2008. 02.002.

Mody, V.; Ho, J.; Wills, S.; Mawri, A.; Lawson, L.; Ebert, M.C.C.J.C.; Fortin, G.M.; Rayalam, S.; Taval, S. (2021). Identification of 3-chymotrypsin like protease ($3CL^{Pro}$) inhibitors as potential anti-SARS-CoV-2 agents. *Commun. Biol*, 4, 93. https://doi.org/10.1038/s42003-020-01577-x

Pettersen, E.F.; Goddard, T.D.; Huang, C.C.; Couch, G.S.; Greenblatt, D.M.; Meng, E.C.; Ferrin, T.E. UCSF Chimera (2004). A visu-alization system for exploratory research and analysis. *J. Comput. Chem*, 25, 1605–1612. https:// doi.org/10.1002/jcc.20084.

Rahman, Md. M.; Saha, T.; Islam, K.J.; Suman, R.H.; et al. (2020). Virtual screening, molecular dynamics and structure–activity rela-tionship studies to identify potent approved drugs for Covid-19 treatment. *J. Biomol. Struct. Dyn*, Jul 21, 1–11. https://doi.org/10.1080/07391102. 2020.1794974.

Randall, A.; Scheuerman, R.; Tumelty, D. (2000). The reduction of aromatic nitro groups on solid supports using sodium hydrosul-fite ($Na_2S_2O_4$). *Tetrahedron Lett*, 41, 6531–6535. https://doi.org/10.1016/S0040-4039 (00)00959-X.

Shivanika, C.; Deepak, K.S.; Ragunathan, V.; Tiwari, P.; Sumitha, A.; Brindha, D.P. (2020). Molecular docking, validation, dynamics simulations, and pharmacokinetic prediction of natural compounds against the SARS-CoV-2 main-protease. *J. Biomol. Struct. Dyn*, Sep. 8, 1–27. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1815584.

Stansfield, I.; Pompei, M.; Conte, I.; Ercolani, C.; Migliaccio, G.; Jairaj, M.; Giuliano, C.; Rowley, M.; Narjes, F. (2007). Development of carboxylic acid replacements in indole-N-acetamide inhibitors of hepatitis C virus NS5B polymerase. *Bioorganic Med. Chem. Lett*, 17, 5143–5149. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.06.093.

Stewart, J.J.P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and appli-cation to 70 elements. *J. Mol. Mod*, 13, 1173–1213. https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4.

Sotiropoulou, G.; Pampalakis, G.; Diamandis, E.P. (2009). Functional Roles of Human Kallikrein-related Peptidases. *J. Biol. Chem*, 284, 32989–32994. https://doi.org/ 10.1074 /jbc.R109.027946.

Thomsen, R.; Christensen, M.H. (2006). MolDock: A New Technique for High-Accuracy Molecular Docking. J. Med. Chem 49, 3315–3321. https://doi.org/10.1021/jm051197e.

Ullrich, S.; Nitsche, C. (2020). The SARS-CoV-2 main protease as drug target. *Bioorganic Med. Chem*. *Lett.* 30, 127377. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127377.

Umesh; Kundu, D.; Selvaraj, C.; Singh, S.K.; Dubey, V.K. (2020). Identification of new anti-nCoV drug chemical compounds from Indian spices exploiting SARS-CoV-2 main protease as target. *J. Biomol. Struct. Dyn.* May 2, 1–9. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1763202.

Williamson, K.L. (1989). Reduction of Indigo: Sodium Hydrosulfite as a Reducing Agent. *J. Chem. Educ*, 66, 359. https://doi.org/10.1021/ed066p359.2.

Yang, J.; Chen, C. (2004). GEMDOCK: A generic evolutionary method for molecular docking. *Proteins*, 55, 288–304. https://doi.org/10.1002/prot.20035.

Zhou, Z.-F.; Menna, M.; Cai, Y.-S.; Guo, Y.-W. (2015). Polyacetylenes of Marine Origin: Chemistry and Bioactivity. *Chem. Rev*, 115, 1543–1596. https://doi.org/10.1021 /cr4006507.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis y estudio de docking molecular de un complejo de paladio (II) derivado de 2-(2'-piridil)benzimidazol con un fragmento carbohidrato

Tabares Flores Sebastián, Corona Sánchez Ricardo*, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lara Corona Víctor Hugo, Rincón Guevara Mónica Alejandra

Departamento de Quí mica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Ciudad de Mexico, C.P. 09340. Mexico.

*Autor para correspondencia: rcorona@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2520-2798

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
14/septiembre/2022

Palabras clave:
Complejo paladio (II), carbohidrato, 2-(2'-piridil)benzimidazol

Keywords:
Palladium (II) complex, carbohydrate, 2-(2'-piridil)benzimidazole

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo complejo de paladio (II) derivado del ligante bidentado 2-(2'-piridil)benzimidazol que contiene un fragmento carbohidrato unido a través de un anillo de 1,2,3-triazol como conector. El ligante bidentado utilizado se preparó mediante una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (I) (CuAAC) entre el *N*-propargil 2-(2'-piridil)benzimidazol y la 3-desoxi-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-*α*-D-glucofuranosa empleando un sistema CuI/DIPEA/EtOH:H_2O y calentamiento por microondas. Posteriormente, el complejo de paladio (II) preparado se purificó y caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C así como espectrometría de masas. Finalmente se realizaron estudios de docking molecular y evaluación biológica del complejo de paladio (II) y su correspondiente ligante para evaluar su posible uso como inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of a new palladium (II) complex derived from the bidentate ligand 2-(2'-pyridyl)benzimidazole containing a carbohydrate moiety linked through a 1,2,3-triazole ring as connector is presented. The bidentate ligand used was prepared by a copper (I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition reaction (CuAAC) between N-propargyl 2-(2'-pyridyl)benzimidazole and 3-deoxy-3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-a-D-glucofuranose using a CuI/DIPEA/EtOH:H2O system and microwave heating. Subsequently, the prepared palladium(II) complex was purified and characterized by ^1H and ^{13}C NMR as well as two-dimensional experiments. Finally, molecular docking studies and biological evaluation of the palladium (II) complex and its corresponding ligand were carried out to evaluate their possible use as inhibitors of the α-glucosidase enzyme.

Introducción

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad metabólica crónica caracterizada por un estado fisiológico hiperglucémico. Hay dos principales variantes de diabetes mellitus; la diabetes mellitus tipo 1 (DM1) y tipo 2 (DM2). La DM1 es causada por la destrucción autoinmune de las células beta pancreáticas, produciendo una disminución de la insulina endógena. La DM2 es la más forma común de DM; su mecanismo fisiopatológico impulsor es la resistencia a la insulina con una compensación inadecuada de la secreción de esta (Madariaga-Mazón et al., 2021). La hiperglucemia crónica causa varias complicaciones potencialmente mortales, como retinopatía, nefropatía, y neuropatía. Las principales complicaciones incluyen aceleración enfermedades cardiovasculares que conducen a infarto de miocardio y enfermedad cerebrovascular (Forbes 2013).El tratamiento de la diabetes mellitus está dirigido a aliviar los síntomas, mejorar la calidad de vida y la prevención de complicaciones agudas y crónicas. Las estrategias de tratamiento se dividen en no farmacológicas como la dieta y el ejercicio y las farmacológicas en las que se incluyen los antidiabéticos orales e insulina. Dentro del grupo de los antidiabéticos orales, los inhibidores de glucosidasas intestinales resaltan por su versatilidad (Joshi et al., 2015). Las enzimas glucosidasas catalizan la hidrólisis del almidón y carbohidratos para la formación de azúcares simples. Estas enzimas actúan sobre los carbohidratos, disacáridos y cadenas de almidón más cortas permitiendo la digestión de carbohidratos y almidones que se degradan a glucosa, la cual puede ser absorbida en el tracto intestinal. Debido a su naturaleza, este proceso conduce a un aumento en los niveles de glucosa en la sangre. La inhibición en estas enzimas resulta ser fundamental en pacientes que padecen DM2 ya que trabajan en el retraso de la absorción de carbohidratos en el tracto intestinal y, por ende, controlan la hiperglucemia posprandial. Uno de los procesos más estudiados es la inhibición específica de la α-glucosidasa para la cual ya existen en la actualidad fármacos comerciales que inhiben su actividad tales como la acarbosa, el miglitol y la vogliobosa (Figura 1).

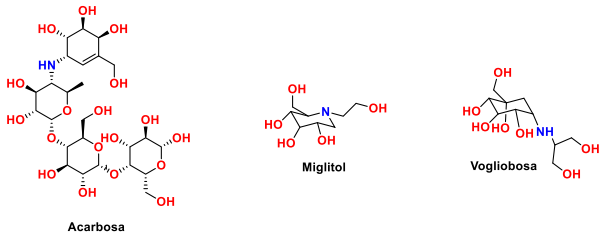


Figura 1. Ejemplos de fármacos comerciales empleados como inhibidores de la a-glucosidasa.

Dada la importancia de los inhibidores de α-glucosidasa, en la actualidad se continua con la búsqueda de nuevas moléculas que resulten más efectivas y selectivas en la inhibición de este tipo de enzimas. Dentro de la gran variedad de inhibidores que han sido reportados, resulta de nuestro interés aquellos inhibidores basados en 1,2,3-triazoles. En este sentido, recientemente se ha informado la síntesis y uso de triazol carbohidratos como inhibidores de la α-glucosidasa (Zi-Pei et al., 2020). Sin embargo, a la fecha son pocos los estudios de complejos metálicos que se han empleado para la inhibición de estas enzimas, aunque se ha reportado que varios iones metálicos y sus complejos exhiben diversas actividades biológicas, incluidos los efectos antidiabéticos (Ueda et al., 2005). Se conoce que algunos complejos de Pd(II)-hidrazida se han utilizado como inhibidores de la α-glucosidasa, encontrando que la presencia del metal puede potenciar enormemente la actividad de este tipo de compuestos (Qurrat et al., 2017), ver figura 2.

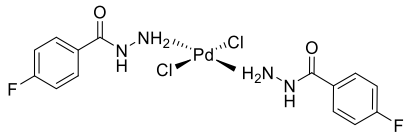


Figura 2. Ejemplo de un complejo de paladio (II) con potente actividad inhibitoria de a-glucosidasa.

Se conoce que algunos derivados de carbohidratos y triazol pueden actuar como potentes inhibidores de la enzima α-glucosidasa, y que además existen reportes de la inhibición de esta enzima con complejos de paladio (II), este trabajo se centra en la preparación de un nuevo complejo de paladio (II) derivado de un ligante 2-(2-piridil)benzimidazol que contienen un fragmento carbohidrato-triazol y un estudio de sus posible actividad como inhibidor de esta enzima.

Metodología

Síntesis

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. 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 Anton Paaar Monowave 400.

La espectrometría de masas se realizó utilizando el equipo Micro-TOF II Bruker Daltonics GmbH utilizando la técnica de ionización por electrospray (ESI).

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene -α-D-glucofuranosa (3)

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 -10°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 ml, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Se realizó la extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario **4** se disolvió en DMF (25ml) y posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol). La mezcla se calentó a 50 °C durante toda la noche. Transcurrido este tiempo, 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 del 1-propargil-2-piridil-benzimidazol (5)

A una suspensión agitada de hidruro de sodio (2,4 mmol) en anhidro THF (5 ml), una solución de 2-piridil-bencimidazol (0,390 g, 2 mmol) en THF anhidro (5 ml) gota a gota a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min. A esta suspensión, se añadió bromuro de propargilo (3,0 mmol, 1,5 equiv.) y se dejó para revolver durante la noche. La mezcla de reacción en agitación toda la noche.

Después de este tiempo la reacción se paró por la adición de metanol y la mezcla se evaporó a sequedad. El residuo se extrajo con CH_2Cl_2 (25 ml) y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4.

El disolvente se eliminó a presión reducida, y el producto crudo se purificó por cromatografía en columna de silice utilizando una mezcla de hexano-etilo (9:1).

Síntesis de triazol (6)

El alquino terminal 5 (1,39 mmol) y la glucosilazida 3 (1,39 mmol) se suspendieron en una mezcla 2:1 de acetona y agua (8 ml). A esto solución se agregó ascorbato de sodio (0,05 g, 0,2 mmol) y $CuSO_4.5H_2O$ (0,02 g, 0,09 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Al termino de este tiempo, la mezcla de reacción se inactivó con solución saturada de NH4Cl y luego se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 5 ml).

La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y el disolvente se eliminó al vacío y el producto crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando una mezcla de hexano-acetato de etilo. Sólido blanco, 61%. Pf: 155-157 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.68 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.46 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.88 (ddd, *J* = 8.0, 7.6, 1.8 Hz, 1H), 7.81 – 7.79 (m, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.76 – 7.74 (m, 1H), 6.26 – 6.09 (m, 1H), 5.89 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 5.02 (dd, *J* = 9.7, 4.7 Hz, 1H), 4.87 – 4.70 (m, 1H), 4.15 (ddd, *J* = 9.7, 6.2, 0.4 Hz, 1H), 4.08 (td, *J* = 6.3, 5.1 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 8.9, 6.4 Hz, 1H), 3.57 (dd, *J* = 8.9, 5.1 Hz, 1H), 1.43 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.74 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 150.9,149.0, 148.2, 143.8, 142.1, 137.0, 135.9, 124.9, 124.0, 122.8, 122.4, 120.8, 112.3, 11.4, 109.7, 102.0, 82.7, 80.9, 77.6, 66.7, 66.1, 42.1, 26.6, 26.5, 25.6, 24.6.

Síntesis del complejo (7)

En un matraz de 50 mL se colocó el correspondiente ligante **5** (1 mmol) y disolvió en 15 mL de tetrahidrofurano anhidro (THF) a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. A dicha disolución se adicionó cloruro de paladio (II) (1 mmol). Una vez que se añadió la sal metálica, el color de la mezcla de reacción cambió inmediatamente a amarillo. La mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 2 h. Luego este tiempo, se agregaron 25 mL de n-hexano a la mezcla para precipitar el crudo el cual se filtró y lavó con THF para eliminar el ligante que no reaccionó. El sólido resultante redisolvió en CH_2Cl_2 (5 mL) y luego se precipitó con éter dietílico (10 mL), se filtró y seco al vacío para dar el complejo como un sólido amarillo-naranja. Sólido amarillo-natanja, 85 %. Pf: 268-270 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.07 (dd, *J* = 5.7, 1.0 Hz, 1H), 8.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.52 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.34 (s, 2H), 8.30 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.74 (ddd, *J* = 7.6, 5.7, 1.3 Hz, 1H), 7.45 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.33 (ddd, *J* = 8.3, 7.1, 1.1 Hz, 1H), 6.20 (s, 1H), 5.87 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 5.15 (dd, *J* = 9.7, 5.1 Hz, 1H), 4.76 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 1H), 4.42 (dd, *J* = 9.7, 6.0 Hz, 1H), 4.07 (td, *J* = 6.4, 5.0 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* = 8.8, 6.7 Hz, 1H), 3.44 (dd, *J* = 8.8, 4.9 Hz1), 1.35 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.75 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 150.8, 146.4, 141.0, 140.5, 139.2, 134.7, 127.2, 125.7, 125.2, 124.6, 118.9, 112.3, 112.2, 108.8, 104.2, 78.8, 77.2, 75.3, 65.5, 62.5, 41.1, 26.2, 26.1, 25.6, 24.6.

Ensayo de actividad inhibitoria de a-glucosidasa

Los compuestos se disolvieron en DMSO al 50%, solución amortiguadora de fosfatos (PBS, 100 mM, pH = 7).

Se incubaron alícuotas de 0–10 µL de los compuestos de prueba (por triplicado) durante 10 min con 20 µL de una solución enzimática de α-glucosidasa de levadura (Sigma-Aldrich, 0,4 unidades/mL en PBS). Después de la incubación con las enzimas, se adicionaron 10 µL de *p*-nitrofenil α-D-glucopiranósido y luego se incubaron durante 20 min a 37 °C. Posteriormente, las absorbancias se determinaron en un lector de microplacas BIO-RAD modelo 680 a 405 nm.

Estudios de acoplamiento molecular

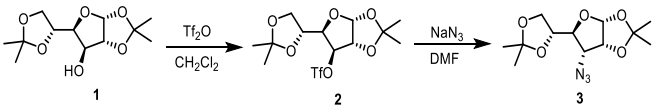
Los estudios de acoplamiento se realizaron utilizando el programa AUTODOCK 4.2 y la estructura pdb de 3A4A se tomó de la base de datos de proteínas de Brookhaven (http://www.rcsb.org). Posteriormente, las moléculas de agua y ligandos externos se eliminaron de la estructura de la proteína.

La estructura 3D de los compuestos se realizó utilizando Chem 3D 16.0 y se optimizó la geometría utilizando el programa Avogadro. Después de la preparación del formato autodock de proteína y compuestos seleccionados. El centro del cuadro de la cuadrícula se colocó en las coordenadas x = 22.6225, y = -8.069, z = 24.158 y, las dimensiones del cuadro de sitio activo se establecieron en 50 × 50 × 50 con un espaciamiento de 0.375Å. Finalmente, los resultados se visualizaron mediante Discovery Client Studio.

Resultados y discusión

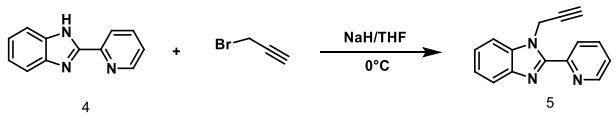
Previo a la formación del complejo de paladio (II), fue necesario sintetizar y caracterizar el nuevo ligante de 2-(2-piridil)benzimidazol que contienen un fragmento carbohidrato-triazol. En primer lugar, se preparó la glucosilazida derivada de la glucofuranosa.

Para la obtención de dicha glucosilazida, la glucofuranosa **1** se triflo con anhidrido trifluorometansulfónico para obtener el correspondiente triflato **2**, el cual se hizo reaccionar posteriormente con azida de sodio para obtener la azida **3** como un aceite amarillo claro en un 43 % de rendimiento después de su purificación por cromatografía en columna (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **3.**

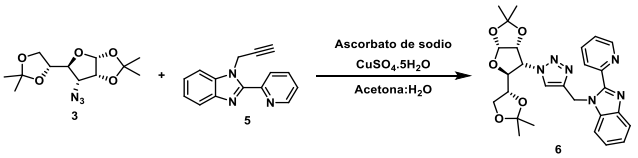
Una vez preparada la glucosil azida, el siguiente paso fue obtener el 1-propargil-2-piridil-benzimidazol **5** a partir de 2-piridil-benzimidazol **4** y bromuro de propargilo en presencia de NaH y THF como disolvente a 0°C. Con estas condiciones fue posible aislar el alquino terminal **5** como un sólido blanco en un 85% (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de 1-propargil-2-piridil-benzimidazol **5.**

Una vez que se ha obtenido los componentes necesarios para llevar a cabo la formación del ligante, se realizó una reacción de cicloadición [3+2] alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) entre la glicosil azida **3** y el alquino termina **5** empleando un sistema $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ascorbato de sodio/acetona: H_2O a temperatura ambiente.

Después de 18 horas de reacción y su correspondiente purificación por cromatografía en columna, fue posible de manera regioselectiva el 1,2,3-triazol **6** como un sólido blanco en un 61 % (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis del 1,2,3-triazol **6**.

Este triazol fue caracterizado por RMN de ^{1}H y ^{13}C y su espectro de RMN-1H se muestra en la figura 1.

El espectro de la figura 3 muestra claramente la presencia del carbohidrato por las 3 señales intensas que aparecen en la zona de protones alifáticos, el fragmento de 2-piridil-benzimidazol como un juego de 7 señales en la zona aromática, además de que la estructura puede confirmarse completamente por la presencia de una señal simple en 7.79 ppm correspondiente al hidrógeno del anillo de triazol.

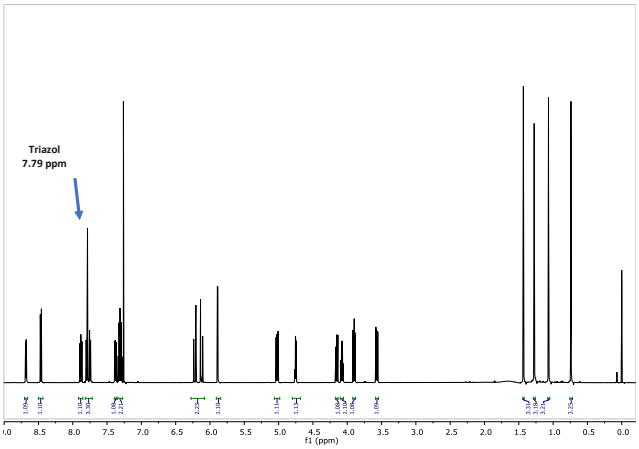
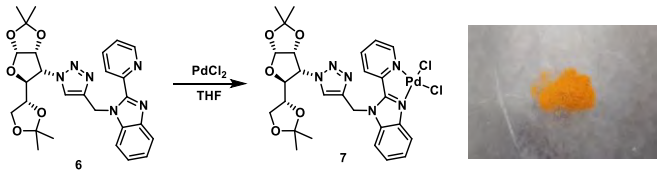


Figura 3. Espectro de RMN-^{1}H ($CDCl_3$) del triazol **6.**

Una vez que se sintetizó y caracterizó el ligante **6**, la siguiente etapa consistió en preparar el correspondiente complejo de paladio (II) **7**. Este complejo se sintetizó utilizando una relación 1:1 del ligante y $PdCl_2$ en THF anhidro como disolvente a 60 °C durante 2 horas. Al termino de este tiempo fue posible obtener y aislar un sólido amarillo-naranja, correspondiente al complejo de paladio esperado (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis del complejo de paladio (II) **7**.

El complejo **6** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones y espectrometría de masas de alta resolución.

En el espectro de RMN-^{1}H del complejo **6** se observa la señal característica del triazol en 8.34 ppm además del grupo de señales que el correspondiente ligante **5** pero con ciertos desplazamientos de las señales originados por la coordinación del ligante al centro metálico y por el cambio en la naturaleza del disolvente donde se realizó el experimento, pues el complejo **6** es insoluble en la mayoría de los compuestos orgánicos comunes y solo se observa una adecuada solubilidad en DMSO (Figura 4).

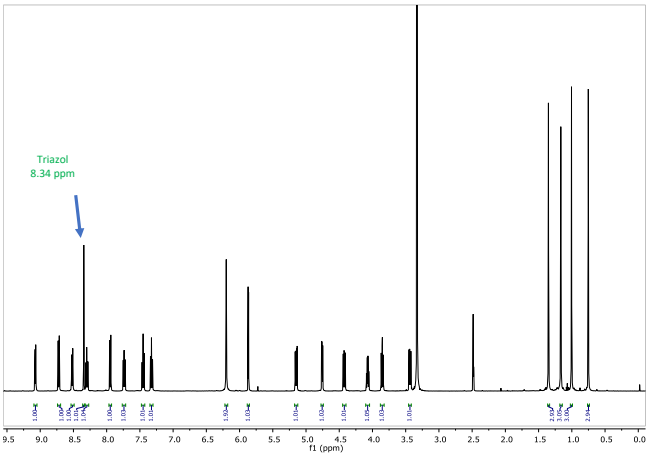


Figura 4. Espectro de RMN-^{1}H (DMSO-d_6) del complejo **7.**

Además, la identidad del complejo fue corroborada a través de espectrometría de masas de alta resolución donde es posible identificar el pico *m/z* 660.0937 correspondiente al fragmento $[M\text{-}Cl+H]^+$, el cual es característico para este tipo de complejos de paladio (Figura 5).

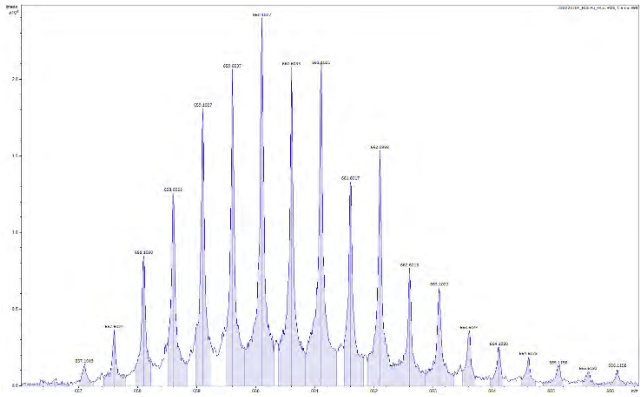


Figura 5. Espectro de masas (ESI) del complejo **7**.

Posteriormente se evaluó la actividad biológica del ligante **6** y el complejo **7** como posibles inhibidores de la α-glucosidasa. En este estudio se utilizó α-glucosidasa de levadura a tres diferentes concentraciones y se comparó con la Quercetina que se utilizó como compuesto de referencia (Tabla 1).

Tabla 1. Evaluación biológica de los compuestos **6** y **7** como inhibidores de α-glucosidasa.

Compuesto	Concentración (mM)	Abs (405 nm)	Inhibición (%)
6	1	0.995	15.82
	10	1.064	9.98
	100	1.071	9.42
7	1	1.135	3.95
	10	1.096	7.30
	100	1.002	15.23
Quercetina	16	0.278	76.48

Los resultados de la evaluación biológica muestran que a una concentración de 100 μM el complejo del paladio (II) muestra ligeramente una mayor actividad inhibitoria que el correspondiente ligante **6**, sin embargo, ambos compuestos muestran una baja actividad inhibitoria contra la enzima α-glucosidasa de levadura en comparación con la Quercetina que se usó como referencia.

Para explicar el orden de actividad de los complejos **6** y **7** contra la α-glucosidasa, se realizaron estudios de acoplamiento molecular (docking) con el sitio de unión de la α-glucosidasa.

Para el compuesto **6**, el análisis del acoplamiento molecular revela que el fragmento carbohidrato del ligante se encuentra localizado en el bolsillo hidrofóbico (hydrophobic pocket) que se encuentra delimitado por Phe159, Phe303 y Arg444 y formando una interacción CH-π con Phe178, mientras que el fragmento de 2-piridil-2-benzimidazol se rodea de los residuos Lys156, Tyr158 y Arg305 también a través de interacciones CH-π. Además, el fragmento del anillo de 1,2,3-triazol muestra una interacción de apilamiento π-π con el aminoácido Tyr158. Estás interacciones ayudan al ligante **6** a anclarse al sitio activo de la α-glucosidasa. Por otro lado, para el complejo **7** muestra casi las mismas interacciones que su precursor **6**, donde la única diferencia primordial es que el fragmento de 2-piridil-2-benzimidazol forma algunas interacciones CH-π adicionales. La energía de afinidad para **6** encontrada fue de -7.6 kcal/mol mientras que para **7** es de -7.9 Kcal/mol, lo que está relacionado con los resultados experimentales. A manera de ejemplo, la figura 6 se muestra el modo de unión teórico entre **6** y α-glucosidasa.

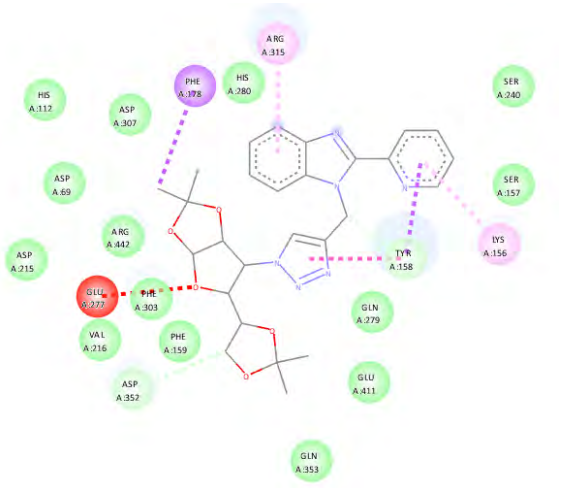


Figura 6. Representación 2D de las interacciones de **6** con la α-glucosidasa de levadura.

Conclusiones

Se sintetizó un nuevo complejo de paladio (II) derivado del ligante bidentado 2-(2'-piridil)benzimidazol que contiene un fragmento carbohidrato unido a través de un anillo de 1,2,3-triazol como conector en buenos rendimientos. Se determinó la actividad biológica tanto del complejo como su correspondiente ligante en un ensayo de actividad inhibitoria de a-glucosidasa de levadura encontrando que ambos compuestos muestran escasa actividad inhibitoria.

A través del acoplamiento molecular, se determinó el modo de unión teórico de los compuestos encontrando que ambos compuestos muestran una energía de afinidad similar al sitio de unión de la enzima.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de rayos X de polvos y Espectrometría de masas de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Forbes, J. M., Cooper M. E. (2013). Mechanisms of diabetic complications. *Physiol. Rev.*, 93, 137-188.

Joshi, S. R., Standl, E. Tong, N. Shah, P, Kalra, S. Rathod, R. (2015). Therapeutic potential of alpha-glucosidase inhibitors in type 2 diabetes mellitus: An evidence-based review. *Expert Opin. Pharmacother.* 16, 1959-1981.

Madariaga-Mazón A., Naveja, J.J., Medina-Franco, J.L., Noriega-Colima K.O., Martinez-Mayorga K. (2021). DiaNat-DB: a molecular database of antidiabetic compounds from medicinal plants. *RSC Adv*., 11, 5172-5178.

Qurrat-ul-Ain, Ashiq, U., Jamal, R.A., Mohammad, S., Mahroof-Tahir (2017). Alpha-glucosidase and carbonic anhydrase inhibition studies of Pd(II)-hydrazide complexes, *Arab. J. Chem*., 10, 488-499.

Ueda, E., Yoshikawa, Y., Sakurai, H., Kojima, Y., Kajiwara, M.N. (2005). In vitro alpha-glucosidase inhibitory effect of Zn(II) complex with 6-methyl-2-picolinmethylamide *Chem. Pharm. Bull*., 53, 451-452.

Zi-Pei, Z., Wan-Ying, X. Jian-Xing, H., De-Cai, X., Yan-Fen, W., Xin-Shan. Y. (2020). Novel carbohydrate-triazole derivatives as potential α-glucosidase inhibitors. *Chin. J. Nat. Med*. 18, 729-737.

Síntesis de hidrotalcitas de Co, Ni y Cu y su uso en la preparación de 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento carbohidrato

Jiménez Aquino Nora Lilia, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Lomas Romero Leticia*, Corona Sánchez Ricardo, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lara Corona Víctor Hugo

Departamento de Quí mica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Ciudad de Mexico, C.P. 09340 Mexico.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Triazol,
glucofuranosa,
hidrotalcitas

Keywords:
Triazole,
glucofuranose,
hydrotalcites

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de las hidrotalcitas de Co(II), Ni(II) y Cu(II) en la preparación de 4-fenil-1,2,3-triazol derivado de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa. Las hidrotaciltas empleadas en este trabajo fueron sintetizadas por el método de coprecipitación empleando una relación 3:1 de las sales de nitrato de Co, Ni o Cu con respecto al nitrato de aluminio. Dichas hidrotalcitas fueron secadas, calcinadas y caracterizadas por difracción de rayos X de polvos para posteriormente utilizarlas como catalizadores heterogéneos en la síntesis del triazol mencionado en condiciones de calentamiento por microondas. Los resultados indican que de las hidrotalcitas utilizadas, la de Cu/Al es la más eficiente para realizar esta transformación.

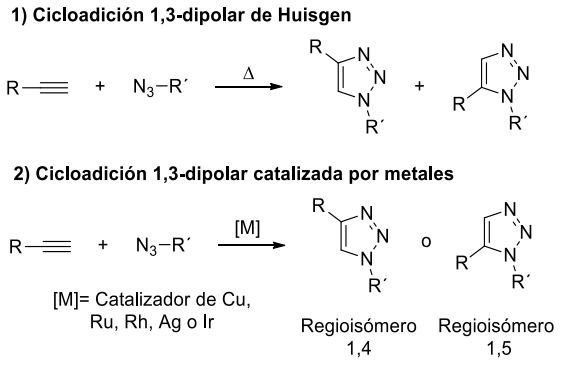
ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and catalytic evaluation of Co(II), Ni(II) and Cu(II) hydrotalcites in the preparation of 4-phenyl-1,2,3-triazole derivative of 3 -azide-1,2:5,6-diisopropylidene-β-D-glucofuranose is presented. The hydrotalcites used in this work were synthesized by the coprecipitation method using a 2:1 ratio of Co, Ni or Cu nitrate with respect to aluminum nitrate. These hydrotalcites were dried, calcined, and characterized by powder X-ray diffraction to subsequently use them as heterogeneous catalysts in the synthesis of the mentioned triazole under microwave heating conditions. The results indicate that of the hydrotalcites used, Cu/Al is the most efficient to carry out this transformation.

Introducción

La síntesis de compuestos biológicamente activos es un área de gran relevancia para la comunidad científica y que tiene un gran impacto en la sociedad, por lo que mucha de la investigación actual se ha enfocado en la búsqueda de nuevas metodologías que resulten selectivas y eficientes para la obtención de moléculas bioactivas (Lauria et al., 2014). Los 1,2,3-triazoles son uno de los heterociclos nitrogenados de cinco miembros con mayor relevancia, pues tienen una amplia gama de aplicaciones en química supramolecular, síntesis orgánica, química medicinal, etc. (Matin et al., 2022). Los compuestos que contienen un fragmento de 1,2,3-triazol son de gran importancia por sus características estructurales que le brindan una gran estabilidad química, un gran momento dipolar y una alta capacidad para formar puentes de hidrógeno, por lo que se han utilizado como anticancerígenos, antibacterianos, antifúngicos, antivirales, entre otros (Ankit et al., 2019). También en el ámbito industrial estas moléculas se consideran buenos inhibidores de la corrosión. (Phadke et al., 2017).

Debido a sus aplicaciones y versatilidad, la síntesis de 1,2,3-triazoles ha sido objeto de una extensa investigación y se han reportado diferentes metodologías para la preparación de estos heterociclos, donde es posible resaltar la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen y la cicloadición 1,3-dipolar catalizada por metales de transición (Esquema 1).

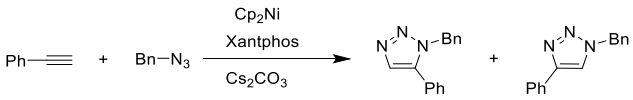


Esquema 1. Estrategias para la síntesis de 1,2,3-triazoles

La reacción de Huisgen, es el método más directo para la preparación de triazoles que se basa en la reacción a altas temperaturas entre un alquino terminal y un azida orgánica, sin embargo, esta reacción presenta una baja regioselectividad pues en estas condiciones se forma una mezcla de los regioisómeros del triazol 1,4 y 1,5 disutituidos.

Sharpless (Rostovtsev et al., 2002) y Meldal (Tornøe et al., 2002) eliminaron los inconvenientes de la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen al realizar la cicloadición de azida-alquino a temperatura ambiente utilizando sulfato de cobre como catalizador y ascorbato de sodio como agente reductor, para obtener de manera regioselectiva el 1,2,3-triazol 1,4-disustituido.

Los catalizadores de Cu(I) representan sin lugar a duda un papel protagónico en este tipo de reacciones "click" y hasta la fecha, la cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC por sus siglas en inglés) es una estrategia rápida y accesible para la síntesis de un gran número de compuestos. Además del cobre, otros catalizadores con metales como Ru, Rh, Ag, Ni e Ir también se han utilizado en la preparación de triazoles. Un ejemplo relevante, es la obtención de triazoles 1,5-disustituidos (Woo et al., 2017) utilizando Cp_2Ni/Xantphos como sistema catalítico (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de 1,2,3-triazoles 1,4- y 1,5-disustituidos empleando catalizadores de Ni.

Actualmente la síntesis de triazoles 1,4-disustituidos utilizando catalizadores heterogéneos, se ha convertido en un área de estudio versátil desde el punto de vista de la química verde y por las ventajas inherentes del uso de sistemas heterogéneos sobre los sistemas homogéneos (Dervaux et al., 2012). Por su parte, los carbohidratos representan una fuente invaluable de moléculas enantioméricamente puras debido a su naturaleza intrínseca de quiralidad.

Como consecuencia son valiosos bloques constructores en síntesis dada su abundancia, bajo costo y fácil funcionalización. En este sentido, nuestro grupo de trabajo (Corona et al., 2020) reportó recientemente el uso de un óxido mixto de Cu/Al como parte de un sistema catalítico heterogéneo para la síntesis multicomponente de 1,2,3-triazoles con un fragmento de glucofuranosa y alofuranosa.

Con la finalidad de continuar con el estudio del uso de óxidos mixtos para su uso en la preparación de triazoles, en este trabajo se muestra la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de las hidrotalcitas de Co(II), Ni(II) y Cu(II) en la preparación de 4-fenil-1,2,3-triazol derivado de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa.

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}).

Las temperaturas de fusión se obtuvieron en un aparato Fisher-Johns y están sin corregir. Los espectros de RMN se realizaron en un 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 Anton Paar Monowave 400. La difracción de rayos X de polvo (XRD) se realizó utilizando el equipo Philips X´Pert con radiación Cu-Kα (45 kV, 40 mA).

Síntesis de hidrotalcita de Cu/Al y su óxido mixto

Se colocaron en un vaso de precipitado de 500 ml 11.6 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$·2.5 H_2O) y 9.37g de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$·$9H_2O$) disueltos en 90 ml de agua desionizada. Por separado se preparó 100 ml de una solución de carbonato de sodio 0.5 M. La primera solución, se agrega a la segunda solución a 40°C, la adición debe ser lenta aproximadamente durante 2-3 horas. Se obtiene un gel de color azul. Se deja agitar el gel a 40°C, hasta que se observe el gel color verde.

El gel obtenido, se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120°C durante 18 horas. El sólido obtenido es de color verde y fue calcinado a 540 °C por 6 horas.

Síntesis de hidrotalcita de Ni/Al y su óxido mixto

Se preparó una solución de 21.8 g de $Ni(NO_3)_2$ y 9.37 g de $Al(NO_3)_3$ en 30 ml de agua desionizada, la solución fue adicionada gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 3.67g de Na_2CO_3 en 35 ml de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH=7, secando en una estufa durante 18 horas a 120°C.

La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120°C por hora.

Síntesis de hidrotalcita de Co/Al y su óxido mixto

Se preparó una solución de 21.8 g $Co(NO_3)_2$ y 9.37 g de $Al(NO_3)_3$ en 30 ml de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 3.67g de Na_2CO_3 en 35 ml de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido, se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH=7, secando en una estufa durante 18 horas a 120°C. La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene -α-D-glucofuranosa (3)

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 -10°C. Posteriormente, bajo atmósfera inerte, se añadió anhídrido tríflico (1.4 ml, 8.34 mmol) y se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Se realizó la extracción con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, obteniendo un sólido naranja. Éste triflato intermediario **4** se disolvió en DMF (25ml) y posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol). La mezcla se calentó a 50 °C durante toda la noche. Transcurrido este tiempo, 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 triazol 5

Método A: En un tubo de microondas de vidrio de 10 ml se colocó la azida **3** (70 mg, 1 eq.) y fenilacetileno (26 mg, 1 eq.) y se disolvieron en 4 ml de una mezcla de EtOH-H_2O. A dicha solución se adicionaron yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 ml, 0.4 eq). La mezcla se calentó con radiación de microondas a 100 °C durante 15 minutos. Al termino de este tiempo, la mezcla se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró por una columna corta de silica y el disolvente se evaporó a sequedad.

La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción.

Método B: En un tubo de microondas de vidrio de 10 ml se colocó la azida **3** (70 mg, 1 eq) y fenilacetileno (26 mg, 1 eq.) y se disolvieron en 4 ml de una mezcla de EtOH-H_2O. A dicha solución se adicionaron 10 mg de la correspondiente hidrotalcita calcinada y 10 mg de ascorbato de sodio. La mezcla se calentó con radiación de microondas a 100 °C durante 15 minutos. Al termino de este tiempo, la mezcla se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró por una columna corta de silica y el disolvente se evaporó a sequedad. La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción.

Sólido blanco Pf: 152-154 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98 (S, 1H), 7.82 – 7.85 (m, 2H), 7.39 – 7.44 (m, 2H), 7.29-7.34 (m, 1H), 5.99 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 4.63-4.71 (m, 2H), 4.45 – 4.53 (m, 2H), 4.38 (dd, *J* = 5.3 Hz, dH), 4.21-4.26 (m, 2H), 1.57 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.29 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.7, 131.0, 129.0, 128.2, 126.0, 121.1, 110.1, 109.3, 96.5, 71.4, 71.0, 70.6, 67.5, 50.8, 26.2, 26.2, 25.1, 24.6.

Resultados y discusión

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) de Co/Al y Ni/Al se sintetizaron por el método de coprecipitación, el cual es un método fácil y eficiente para la obtención de este tipo de materiales. Para esto, se realizaron dos disoluciones: una disolución básica ($NaOH/Na_2CO_3$) y una disolución de sales de metales (sal metal divalente/sal metal trivalente, 3:1). La primera disolución se agrega lentamente a la segunda, para obtener un gel el cual se dejó envejecer a 60°C durante 24 horas. Trascurrido este tiempo, el sólido obtenido se lavó varias veces hasta alcanzar un pH=7 y posteriormente se secó en una estufa a 100°C. Para la síntesis del óxido mixto, el HDL seco se calcina a 550°C con flujo de nitrógeno, durante 6 horas (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de HDL y óxidos mixtos de Co/Al y Ni/Al.

Para la preparación del HDL de Cu/Al se siguió un procedimiento ligeramente diferente a la síntesis de los otros HDLs.

Es importante notar que cuando dicho material se prepara en un medio muy básico (pH>10) se forma principalmente la tenorita (CuO), por lo que fue necesario realizar ligeros cambios en el procedimiento.

La síntesis del HDL de Cu/Al también se llevó a cabo por el método de coprecipitación, sin embargo, fue necesario controlar adecuadamente la basicidad del medio.

Para este propósito, se prepararon dos disoluciones, la primera de carbonato de sodio (0.5 M), y la segunda de nitrato de cobre y nitrato de aluminio (3:1), se adicionó lentamente la segunda disolución a la primera a 40°C, obteniéndose, un gel color azul, el cual se dejó en agitación a 40°C, hasta obtener un cambio de color a verde.

Posteriormente se lava el material hasta alcanzar un pH=7 y se seca en una estufa a 100°C. Para obtener el óxido mixto Cu/Al, se calcinó el HDL Cu/Al a 550°C, durante 6 horas con flujo de nitrógeno.

La identificación de la formación de los HDL y óxidos mixtos preparados por este método se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos x de polvo y espectroscopía de infrarrojo los cuales se muestran en las figuras 1-3.

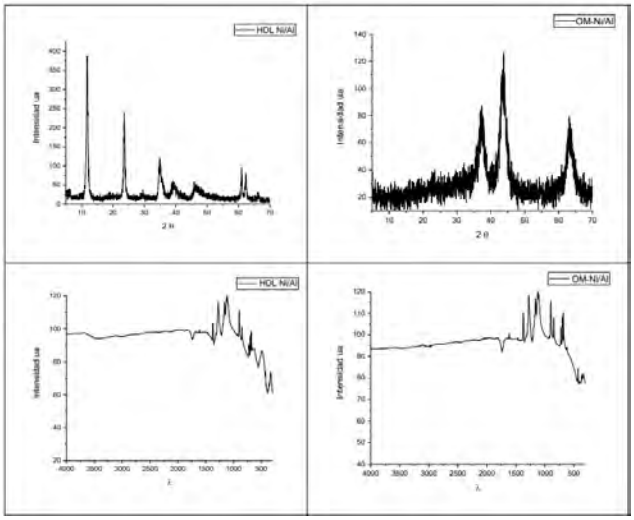


Figura 1. Caracterización de HDL-Ni/Al y OM-Ni/Al.

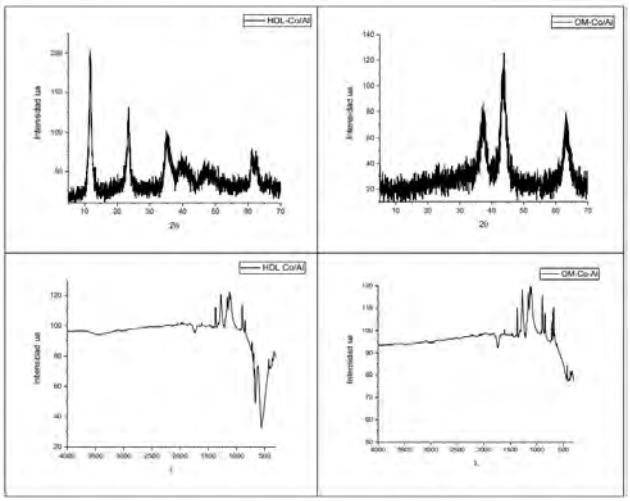


Figura 2. Caracterización de HDL-Co/Al y OM-Co/Al.

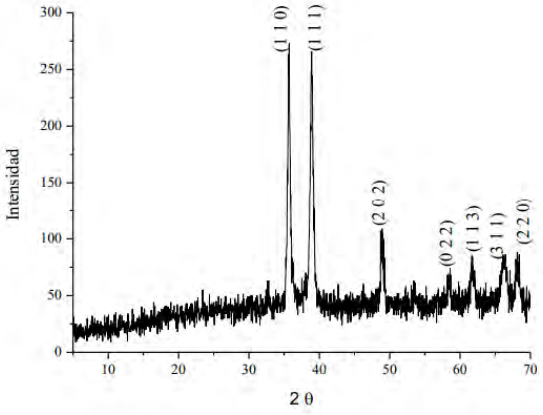


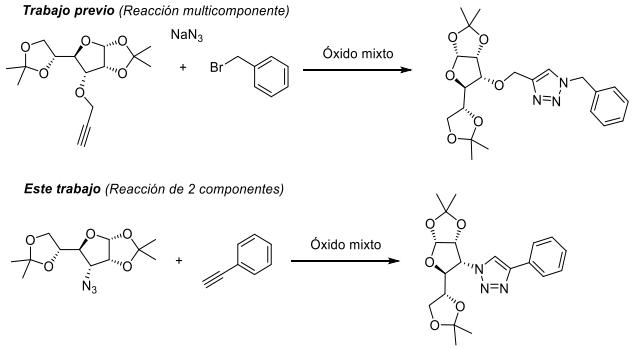
Figura 3. Difractograma de rayos X del óxido Mixto Cu/Al.

En todos los casos se observan las reflexiones características de los hidróxidos dobles laminares o de sus respectivos óxidos mixtos. Por ejemplo, el Esquema 6 muestra el difractograma de rayos X del óxido mixto de Cu/Al donde se observa el patrón característico de una estructura tipo periclasa con los planos de reflexión (110), (111), (202), (022),(113), (311) y (220) que son consistentes con lo reportado previamente.

Una vez calcinadas la hidrotalcitas, estas se utilizaron como catalizadores heterogéneos en la reacción para la obtención de 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento carbohidrato. Como se mencionó previamente, en nuestro grupo de trabajo se ha utilizado el óxido mixto de Cu/Al para preparar 1,2,3-triazoles con un fragmento de gluco- y alofuranosa a través de una reacción multicomponente entre los alquinos terminales derivados de dichos carbohidratos, azida de sodio y diferentes bromuros de bencilo.

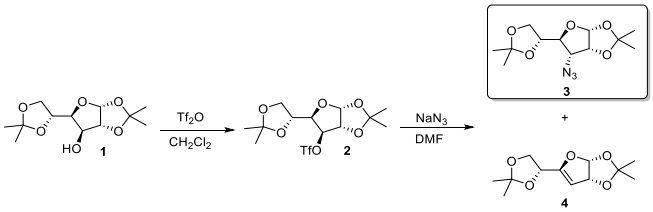
La reacción resulta eficiente y selectiva para la obtención de diferentes glicoconjugados. Sin embargo, en muchas ocasiones la formación de la azida utilizada en este tipo de cicloadiciones requiere una secuencia multipasos para su obtención, por lo que la reacción multicomponente no puede operar en todas las ocasiones.

Es por lo anterior que en este trabajo se buscó extrapolar el uso del óxido mixto de Cu/Al a la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) entre la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa **3** y fenilacetileno **4**, además de analizar el posible uso de sus análogos, los óxidos mixtos de Ni/Al y de Co/Al.



Esquema 4. Uso de óxidos mixtos en la preparación de triazoles con un fragmento carbohidrato.

Para este propósito, se preparó en primera instancia la glucosilazida **3** (3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa), que se escogió como modelo para probar la evaluación catalítica de dichos materiales. El primer paso para la obtención de dicha glucosilazida consistió en triflar el alcohol de la glucofuranosa **1** empleando anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10 °C (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa **3**.

Después de 30 minutos de reacción y con el posterior tratamiento de la reacción fue posible obtener un aceite de color naranja correspondiente al triflato **2**, el cual fue inmediatamente disuelto en DMF y la solución resultante se hizo reaccionar con 2 equivalentes de azida de sodio a 50 °C durante toda la noche.

Al término de este tiempo y después de su purificación por cromatografía en columna es posible aislar la azida **3** como un aceite amarillo claro en un 38 % de rendimiento (Figura 4). Es importante resaltar que el compuesto **3** (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 **4** del triflato intermediario **2** que, en algunos intentos, se obtuvo incluso en mayor cantidad que la respectiva azida.

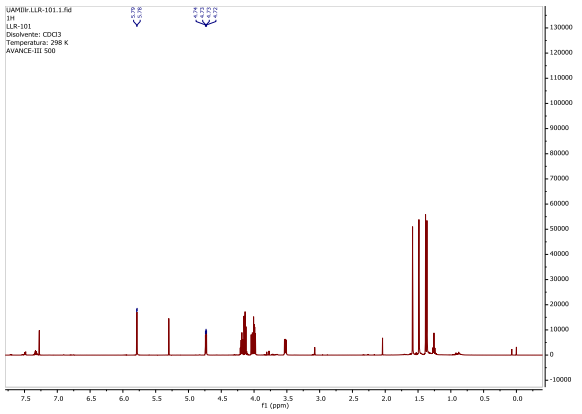
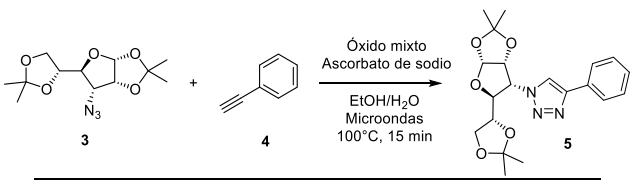


Figura 4. Espectro de RMN-^{1}H del azida **3.**

Una vez preparada la glucosilazida **3**, se continuó con la evaluación del potencial de las hidrotalcitas calcinadas en la formación del 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento de glucofuranosa. La síntesis del triazol **5** se realizó empleando como catalizador heterogéneo el correspondiente óxido mixto, ascorbato de sodio como agente reductor, una mezcla de etanol/agua (3:1) como disolvente y empleando microondas como fuente de calentamiento. Después de calentar la reacción 15 minutos a 100°C, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se evaporó a sequedad. La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción (Tabla 1).

Tabla 1. Síntesis del 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento de glucofuranosa catalizada por óxidos mixtos.



Entrada	Catalizador	Azida 3	Triazol 5
1	Óxido mixto Co/Al	100 %	0 %
2	Óxido mixto Ni/Al	96 %	4 %
3	Óxido mixto Cu/Al	20 %	80 %
4	CuI/DIPEA	0 %	100%

*Conversiones determinadas por RMN-^{1}H del crudo de reacción

El análisis de espectroscopia de ^{1}H RMN muestra que es posible determinar la conversión de la reacción a través de la integración de la señal doble correspondiente al protón anomérico que se localiza en 5.79 ppm para la azida **3** y en 5.99 ppm en el triazol **5** (Figura 5). Se encontró que la hidrotalcita calcinada de Co/Al no resultó activa para la formación del triazol **5**, mientras que el óxido mixto de Ni/Al presenta una actividad muy baja.

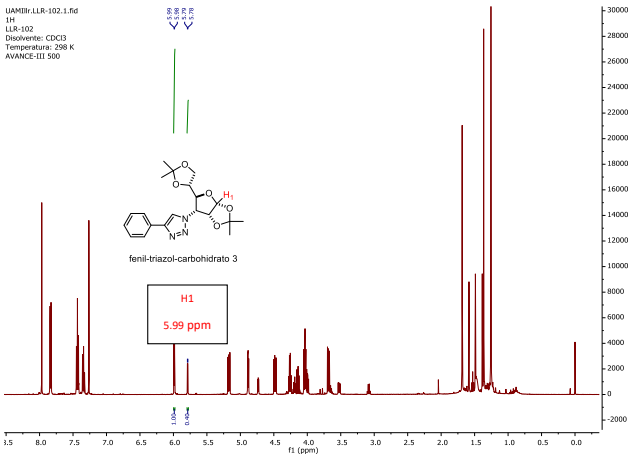


Figura 5. Crudo de reacción de la cicloadición alquino-azida catalizada por la hidrotalcita calcinada de Cu/Al.

A diferencia de estos dos materiales, el óxido mixto de Cu/Al es el material que presenta la mejor actividad pues después de 15 min es posible obtener un 80 % de conversión del triazol esperado con la presencia de cantidades importantes del azida de partida. Como es de esperarse, si se incrementa el tiempo de reacción se puede tener una conversión del 100% del compuesto **5**.

La falta de actividad de los óxidos mixtos de Co/Al y Ni/Al puede deberse a la baja estabilidad del acetiluro metálico que se forma como intermediario en el ciclo catalítico para la formación del triazol.

A modo de comparación, la reacción se realizó empleando como catalizador las condiciones clásicas de CuI/DIPEA empleando el mismo disolvente y temperatura, resultando en un sistema catalítico más eficiente para obtener el triazol **5**, pues en solo 15 min se obtiene una conversión del 100%. Esto demuestra que la formación del triazol **5** procede de mejor manera cuando se emplean sales de CuI como catalizador.

Basados en estos resultados y los encontrados previamente en nuestro grupo de trabajo, es probable que estos materiales sean más eficientes en la preparación de triazoles por medio de reacciones multicomponentes.

Conclusiones

Se prepararon y caracterizaron tres hidrotalcitas calcinadas de Co/Al, Ni/Al y Cu/Al por el método de coprecipitación y se utilizaron como catalizadores heterogéneos en la reacción de cicloadición alquino-azida para la obtención de 4-fenil-1,2,3-triazol con un de glucofuranosa. La hidrotalcita calcinada de Cu/Al es el material más activo como catalizador en dicha reacción "click" aunque las condiciones homogéneas con CuI representan una mejor alternativa para la síntesis del triazol objetivo.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de rayos X de polvos y Espectrometría de masas de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Ankit J., Poonam P. (2019). Exploring the Chemistry and Therapeutic Potential of Triazoles: A Comprehensive Literature Review. *Mini Rev Med Chem*, 19, 1298-1368.

Corona-Sánchez R, Sánchez-Eleuterio A, Negrón-Lomas C, Ruiz Almazan Y, Lomas-Romero L, Negrón-Silva GE, Rodríguez-Sánchez ÁC. (2020). Cu–Al mixed oxide-catalysedmulti-component synthesis of gluco-andallofuranose-linked 1,2,3-triazole derivatives. *R. Soc. Open Sci.* 7: 200290.

Dervaux B, Du Prez FE. (2012). Heterogeneous azide–alkyne click chemistry: towards metal-free end products. *Chem. Sci.* 3, 959–966.

Lauria A, Delisi R, Mingoia F, Terenzi A,Martorana A, Barone G, Almerico AM. (2014). 1,2,3-Triazole in heterocyclic compounds with biological activity, through 1,3-dipolar cycloadditions. *Eur. J. Org. Chem*. 3289–3306.

Matin M. M., Matin P., Rahman R., Ben H. T., Almalki F. A., Mahmud S., Ghoneim M. M., Alruwaily M., Alshehri S. (2022) Triazoles and Their Derivatives: Chemistry, Synthesis, and Therapeutic Applications. *Front. Mol. Biosci*, 9, 1-8.

Phadke S., Alva V.D.P. Samshuddin S. A. (2017). Review on 1,2,4-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors. *J Bio Tribo Corros* 3, 42.

RostovtsevVV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB. (2002). A stepwiseHuisgen cycloaddition process: copper(I)-catalysed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem*. 114,2708–2711.

Tornøe CW, Christensen C, Meldal MJ. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Org. Chem.* 67, 3057–3062.

Woo G. K., Mi E. K., Jae B. L, Min H. J., Sungmin L., Jungha L., Bongseo C., Pedro M. S. D. C., Sebyung K., Jung-Min K., Gonçalo J. L. B., Jan-Uwe R., Wonyoung C. Sung Y. H. (2017). Nickel-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition to Access 1,5-Disubstituted 1,2,3-Triazoles in Air and Water. J. *Am. Chem. Soc*. 139, 12121-12124

Estudio comparativo de la síntesis de un triazol derivado de 3-azida 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa

Ojeda Sandoval Carlos Alberto, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Lomas Romero Leticia*, Corona Sánchez Ricardo, Gutiérrez Carrillo Atilano, Lara Corona Víctor Hugo

Departamento de Quí mica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Ciudad de Mexico, C.P. 09340, Mexico.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Triazol,
alofuranosa,
hidrotalcitas

Keywords:
Triazole,
allofuranose,
hydrotalcites

RESUMEN

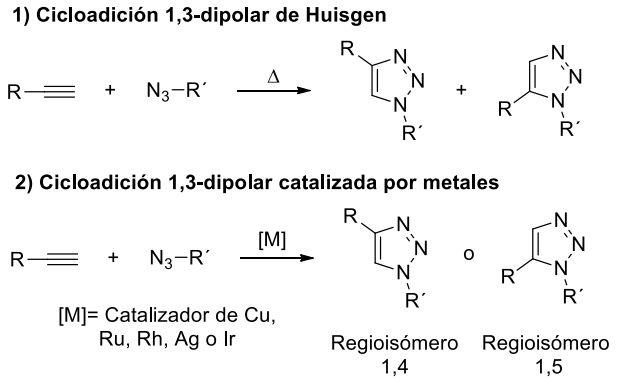
En este trabajo, se reporta un estudio comparativo de la síntesis del 4-fenil-1,2,3-triazol derivado de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa, empleando condiciones de catálisis homogénea y heterogénea. Para este fin, se utilizaron tres hidrotalcitas de Co(II), Ni(II), y Cu(II) como catalizadores heterogéneos para la reacción de cicloadición [3+2] entre la azida orgánica derivada de alofuranosa y un alquino terminal como fenilacetileno. Del mismo modo, se utilizó un sistema catalítico homogéneo basado en CuI/ diisopropietilamina (DIPEA) con el mismo propósito, empleando en ambos casos calentamiento por microondas. Los resultados indican que para esta reacción las condiciones homogéneas son más adecuadas para llevar a cabo esta transformación.

ABSTRACT

In this work, a comparative study of the synthesis of the 4-phenyl-1,2,3-triazole derived from 3-azide-1,2:5,6-diisopropylidene-α-D-allofuranose is reported by using homogeneous and heterogeneous catalytic conditions. For this purpose, three hydrotalcites of Co(II), Ni(II), and Cu(II) were used as heterogeneous catalysts for the [3+2] cycloaddition reaction between the organic azide derived from allofuranose and a terminal alkyne such as phenylacetylene. In the same way, a homogeneous catalytic system based on CuI/ diisopropylethylamine (DIPEA) was used for the same purpose, using microwave heating in both cases. The results indicate that for this reaction the homogeneous conditions are more suitable to carry out this transformation.

Introducción

Los 1,2,3-triazoles y sus derivados son una de las clases más importantes de compuestos heterocíclicos aromáticos que contienen nitrógeno y se han convertido en uno de los temas más relevantes de la química heterocíclica moderna (Lauria et al., 2014). La cicloadición [3+2] alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) se ha convertido en un método líder para el ensamblaje covalente de moléculas grandes y pequeñas mediante el uso de 1,2,3-triazol como unidad conectora (Castro et al., 2016). Por tal motivo, se han realizado esfuerzos considerables para aumentar la eficiencia general del proceso de obtención de moléculas híbridas que contengan un anillo de 1,2,3-triazol (Chassaing et al., 2016). Una de las maneras más eficientes para la síntesis regioselectiva de 1,2,3-triazoles es a través del uso de catalizadores con metales.



Esquema 1. Estrategias para la síntesis de 1,2,3-triazoles.

Para el proceso CuAAC, casi cualquier catalizador de cobre capaz de proporcionar especies de Cu(I) en el medio de reacción puede usarse con éxito. En este contexto, los dos enfoques posibles son utilizar una fuente de Cu(I) directamente en reacción con la presencia de ligantes que lo estabilicen, o bien, generarla por reducción de sales de Cu(II) o por oxidación de Cu elemental. La obtención *in situ* de especies de Cu (I) utilizando sales de Cu(II) como sulfato de cobre o acetato de cobre es una de las formar más efectivas para catalizar esta reacción "click", ya que estas condiciones permiten que las reacciones se lleven a cabo sin una atmósfera inerte y evita el uso de disolventes anhidros, soporta condiciones acuosas y al mismo tiempo mantiene una alta concentración de Cu(I) durante el curso de la reacción (Kushwaha et al., 2013). Sin embargo, la eliminación del catalizador de cobre de la mezcla de reacción sigue siendo un desafío debido a su toxicidad, que provoca serios problemas en la síntesis de moléculas bioactivas (Bhunia et al., 2017).

Por lo anterior, se ha puesto gran énfasis en el uso de catalizadores heterogéneos en lugar de catalizadores homogéneos a base de cobre (I) para facilitar la recuperación y el reciclaje de los catalizadores, manteniendo la actividad inherente del metal (Dervaux et al., 2012).

En este sentido, nuestro grupo de trabajo reportó recientemente la síntesis de una serie de derivados de 1,2,3-triazol unidos a carbohidratos a partir de los diacetónidos de glucofuranosa y alofuranosa usando como paso clave una cicloadición de azida-alquino 1,3-dipolar catalizada por un óxido mixto de Cu/Al (Corona et al., 2020). En esta reacción multicomponente, el sistema catalítico, compuesto por el óxido mixto Cu/Al y el ascorbato de sodio, sirve como un catalizador altamente reactivo, reciclable y eficiente para la síntesis regioselectiva de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos. Con la finalidad de continuar con el estudio del uso de óxidos mixtos para su uso en la preparación de triazoles, en este trabajo presenta un estudio comparativo de la síntesis del 4-fenil-1,2,3-triazol derivado de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa empleando condiciones de catálisis homogénea, empleando el sistema CuI/ diisopropietilamina (DIPEA); y en condiciones heterogéneas, mediante el uso de las hidrotalcitas de Cu/Al, Co/Al y Ni/Al.

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 Anton Paaar Monowave 400. La difracción de rayos X de polvo (XRD) se realizó utilizando el equipo Philips X´Pert con radiación Cu-Kα (45 kV, 40 mA).

Síntesis de hidrotalcita de Cu/Al y su óxido mixto

Se colocaron en un vaso de precipitado de 500 ml 11.6 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2{\cdot}2.5\ H_2O$) y 9.37g de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) disueltos en 90 ml de agua desionizada.

Por separado se preparó 100 ml de una solución de carbonato de sodio 0.5 M. La primera solución, se agregó a la segunda solución a 40°C, la adición fue lenta aproximadamente durante 2-3 horas. Se obtuvo un gel de color azul. Se dejó agitar el gel a 40°C, hasta que se observara de color verde. Posteriormente, se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120°C durante 18 horas. El sólido obtenido de coloración verde fue calcinado a 540 °C por 6 horas.

Síntesis de hidrotalcita de Ni/Al y su óxido mixto.

Se preparó una solución de 21.8 g de $Ni(NO_3)_2$ y 9.37 g de $Al(NO_3)_3$ en 30 ml de agua desionizada, la solución fue adicionada gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 3.67g de Na_2CO_3 en 35 ml de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH=7, secando en una estufa durante 18 horas a 120°C. La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120°C por hora.

Síntesis de hidrotalcita de Co/Al y su óxido mixto

Se preparó una solución de 21.8 g $Co(NO_3)_2$ y 9.37 g de $Al(NO_3)_3$ en 30 ml de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 3.67g de Na_2CO_3 en 35 ml de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido, se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH=7, secando en una estufa durante 18 horas a 120°C. La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-a-D-alofuranosa (5)

Parte A

La D-glucofuranosa **1** (1 g, 3,84 mmol) se disolvió en una mezcla de CH_2Cl_2/NaClO (4:4 ml) y luego se añadió TBAHS (0,260 g, 0,768 mmol) y TEMPO (0,090 g, 0,576 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente a 35°C durante 15 min. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción que contiene a la cetona intermediaria **2** se extrajo tres veces con CH_2Cl_2 (30 ml). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó a presión reducida, y el residuo resultante se disolvió en 10 ml de metanol. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a 0°C antes de la adición de $NaBH_4$ (0,290 g, 7,68 mmol) y posteriormente la mezcla se agitó 40 min a 25 °C.

Transcurrido este tiempo, la reacción se inactivó con 30 ml de agua y la capa acuosa se extrajo tres veces con acetato de etilo, se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró al vacío. El producto fue purificado por cromatografía en columna (acetato de etilo: hexano 2: 1) para generar el carbohidrato deseado **3**.

Parte B

Se disolvió la 1,2:5,6–Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** (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 correspondiente al triflato **4**. Este 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 triazol 6

Método A

En un tubo de microondas de vidrio de 10 ml se colocó la azida **5** (70 mg, 1 eq.) y fenilacetileno (26 mg, 1 eq.) y se disolvieron en 4 ml de una mezcla de EtOH- H_2O. A dicha solución se adicionaron yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.2 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.4 eq). La mezcla se calentó con radiación de microondas a 100 °C durante 15 minutos. Al termino de este tiempo, la mezcla se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró por una columna corta de silica y el disolvente se evaporó a sequedad. La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción.

Método B

En un tubo de microondas de vidrio de 10 ml se colocó la azida **3** (70 mg, 1 eq.) y fenilacetileno (26 mg, 1 eq.) y se disolvieron en 4 ml de una mezcla de EtOH- H_2O. A dicha solución se adicionaron 10 mg de la correspondiente hidrotalcita calcinada y 10 mg de ascorbato de sodio. La mezcla se calentó con radiación de microondas a 100 °C durante 15 minutos.

Al termino de este tiempo, la mezcla se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró por una columna corta de silica y el disolvente se evaporó a sequedad.

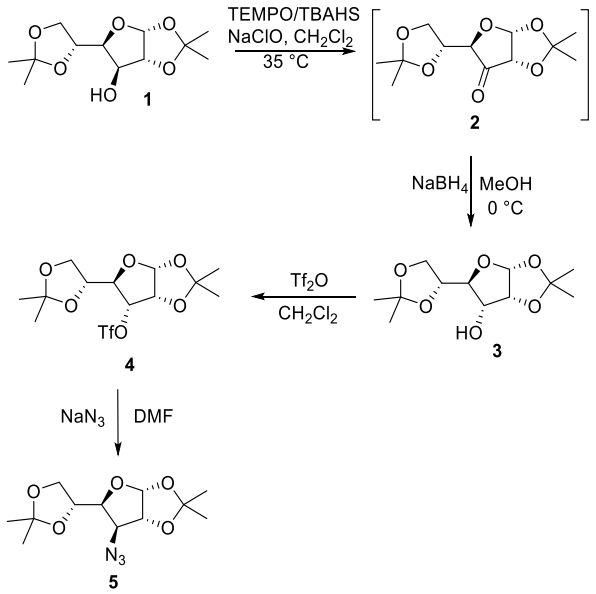
La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción.

Sólido blanco Pf: 155-157 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.91 (S, 1H), 7.82 – 7.85 (m, 2H), 7.40 – 7.46 (m, 2H), 7.32-7.37 (m, 1H), 6.28 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 5.03 (d, *J*= 3.6 Hz, 1H), 4.33-4.38 (m, 2H), 4.20 – 4.28 (m, 2H), 3.90-4.00 (m, 2H), 1.51 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.32 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 130.2, 128.7, 128.1, 125.6, 112.2, 109.4, 106.2, 104.9, 83.3, 80.4, 72.9, 67.5, 66.2, 26.7, 26.5, 26.0, 25.0.

Resultados y discusión

Dada la importancia y versatilidad que presentan actualmente los glicoconjugados, en este trabajo se preparó un triazol derivado de la 3-azida 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa y fenil acetileno, un alquino terminal comercial.

En primer lugar, fue necesario preparar a el acetónido de la alofuranosa, el cual fue sintetizado mediante una secuencia de dos pasos que implican una oxidación del alcohol de la glucofuranosa **1** con la subsecuente reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria **2** (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-alofuranosa **5**.

Cuando la glucofuranosa **1** 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 **2**, 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 **2** y obtener la alofuranosa **3** 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. Una vez obtenida la alofuranosa, el siguiente paso fue triflar el alcohol **3** empleando anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10 °C. Después de 30 minutos 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 la correspondiente azida **5** en un 81% de rendimiento.

La identificación de esta glucosilazida fue corroborada por medio de RMN-^{1}H y su espectro se muestra en la figura 1.

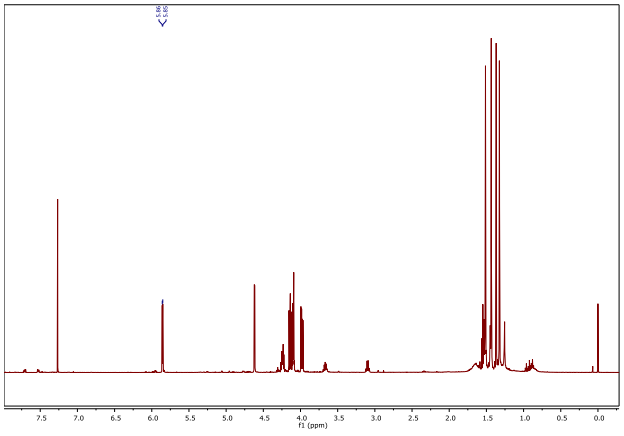


Figura 1. Espectro de RMN-^{1}H de la azida **5.**

Dentro de las señales más relevantes del espectro de RMN-^{1}H del compuesto compuesto **5**, está la señal del protón anomérico del fragmento carbohidrato que aparece como una señal doble en 5.86 ppm.

Por otro lado, los hidróxidos dobles laminares (HDL) de Co/Al, Ni/Al y Cu/Al se prepararon por el método de coprecipitación empleando una relación 3:1 de la sal del metal divalente con respecto a la sal del metal trivalente.

Posteriormente las hidrotalcitas preparadas por este método fueron calcinadas a 550°C durante 6 horas para formar los correspondientes óxidos mixtos. La identificación de la formación de los HDL y óxidos mixtos se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos x de polvo. En todos los casos se observan las reflexiones características de los hidróxidos dobles laminares o de sus respectivos óxidos mixtos (Figura 2).

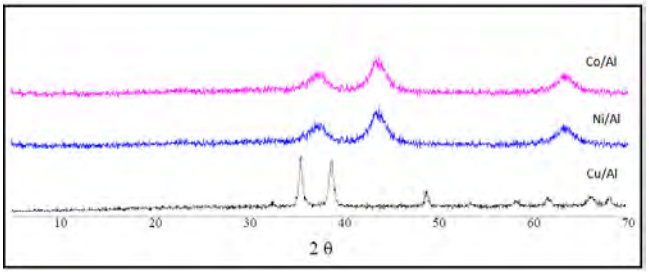


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos de Co/Al, Ni/Al y Cu/Al.

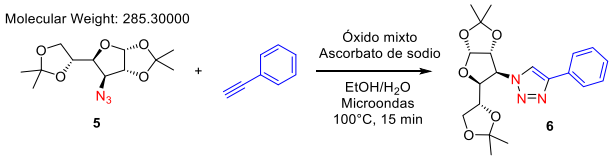
Una vez calcinadas la hidrotalcitas, estas se utilizaron como catalizadores heterogéneos en la reacción para la obtención de un triazol derivado de 3-azida 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa. Uno de los principales objetivos de este trabajo es comparar el uso de las hidrotalcitas calcinadas (catalizadores heterogéneos) con las condiciones homogéneas clásicas para la obtención de 1,2,3-triazoles.

Previamente en el grupo de trabajo se encontró que el óxido mixto de Cu/Al es un catalizador más eficiente y selectivo que el sistema CuI/DIPEA, cuando se compara su capacidad para catalizar la formación de 1,2,3-triazoles con un fragmento de gluco- y alofuranosa a través de una reacción multicomponente entre los alquinos terminales derivados de dichos carbohidratos, azida de sodio y diferentes bromuros de bencilo.

Para analizar si este tipo de materiales también pueden ser eficientes en una versión de solo dos componentes (cicloadición [3+2] entre el alquino y la glucosilazida previamente formada), la síntesis del triazol **6** se realizó empleando como catalizador heterogéneo el correspondiente óxido mixto, ascorbato de sodio como agente reductor, una mezcla de etanol/agua (3:1) como disolvente y empleando microondas como fuente de calentamiento. Después de calentar la reacción 15 minutos a 100°C, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se evaporó a sequedad.

La determinación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis por RMN-^{1}H de los crudos de reacción (Tabla 1).

Tabla 1. Síntesis del 4-fenil-1,2,3-triazol con un fragmento de alofuranosa catalizada por óxidos mixtos.



Entrada	Catalizador	Azida 3	Triazol 5
1	Óxido mixto Co/Al	100 %	0 %
2	Óxido mixto Ni/Al	100 %	0 %
3	Óxido mixto Cu/Al	32 %	68 %
4	CuI/DIPEA	0 %	100%
5[a]	Óxido mixto Cu/Al	20 %	80 %

*Conversiones determinadas por RMN-^{1}H del crudo de reacción. [a]Esta entrada corresponde a la reacción empleando la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-β-D-glucofuranosa.

Para la determinación del rendimiento de la reacción se utilizó la RMN-^{1}H a través de la comparación de integración de las señales correspondientes a los protones anoméricos tanto en la azida de partida **5** como en el producto **6**. En el caso de la azida **5**, dicho protón anomérico aparece en 5.86 ppm mientras que en el triazol se localiza en 6.28 ppm. El espectro del producto crudo se muestra en la figura 3.

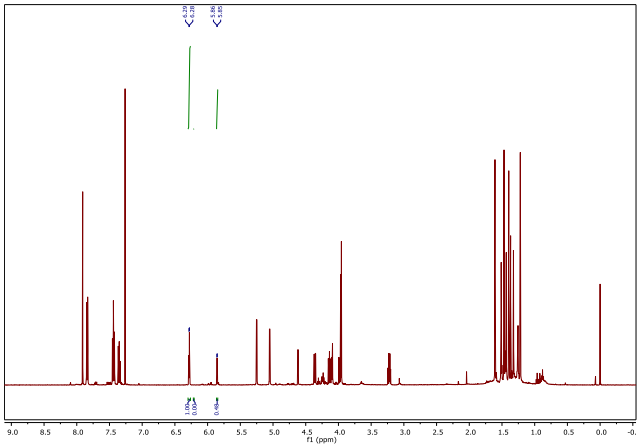
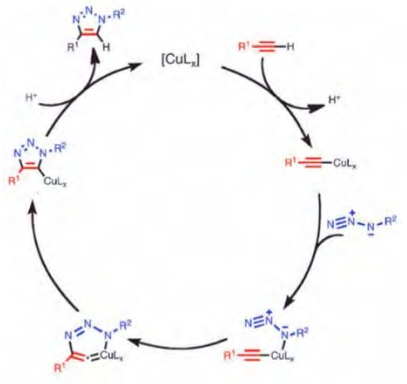


Figura 3. Crudo de reacción de la cicloadición alquino-azida catalizada por la hidrotalcita calcinada de Cu/Al.

De los materiales analizados, solamente el óxido mixto de Cu/Al fue el único que resultó activo en las condiciones probadas, y desafortunadamente sus análogos de Co y Ni no resultaron activos.

Estas observaciones podrían explicarse tomando como punto de partida que se conoce que, en la formación de triazoles a través de cicloadiciones [3+2] catalizadas por Cu(I), se forma un acetiluro de cobre a partir del cual se lleva a cabo la interacción con la azida para formar un acetiluro de cobre-azida que es un intermediario clave en este ciclo catalítico (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo de reacción CuAAC.

A pesar de que se ha propuesto que la formación de acetiluros de niquel y de cobalto es viable, parece que la formación estos acetiluros metálicos depende en gran medida de los ligantes que se coordinen al metal, pues estos estabilizan a dicha especie. Debido a que en el sistema catalítico que se utilizó no se tienen ligantes adicionales que estabilicen al niquel o al cobalto, las hidrotalcitas calcinadas de estos metales resultan ineficientes en este proceso.

Posteriormente, la formación del mismo triazol se realizó empleando como catalizador las condiciones clásicas de CuI/DIPEA empleando el mismo disolvente y temperatura. Los resultados muestran que este proceso con catálisis homogénea es más eficiente para obtener el triazol derivado de alofuranosa, ya que se obtiene un 100 % de conversión en solo 15 min. La mayor eficiencia de este sistema homogéneo puede explicarse al analizar las especies metálicas que se utilizan en ambos procesos. En el caso del proceso homogéneo, la sal de cobre que se utiliza ya es una especie de Cu(I), la cual se sabe es justamente la especie catalíticamente activa. Por su parte, en el caso de la hidrotalcita de Cu/Al, en el material se encuentra el cobre en estado de oxidación 2+, el cual debe reducirse previamente por la acción del ascorbato de sodio para formar la especie catalíticamente activa de Cu(I), por lo que se espera que la reacción heterogénea sea un proceso más lento. Esto hecho se demostró fácilmente al incrementar el tiempo de reacción cuando se emplea el óxido mixto de Cu/Al, encontrando que, a los 30 min, hay un 100 % de conversión a la formación del triazol esperado.

Finalmente, es importante resaltar que al comparar la azida derivada de glucofuranosa con la 3-azida 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa **5** reportada en este trabajo, se encontró que, empleando las mismas condiciones, cuando se utiliza la α-azida el rendimiento del triazol es menor que cuando se emplea la β-azida (Entrada 5, Tabla 1), lo que indica que la estereoquímica de la azida de partida juega un papel importante en la formación del triazol.

Conclusiones

De los materiales probados, la hidrotalcita calcinada de Cu/Al es el catalizador más activo, mientras que sus análogos de cobalto y níquel resultaron inactivos. Las condiciones homogéneas con CuI/DIPEA representan una mejor alternativa para la síntesis del triazol objetivo. La estereoquímica de las azidas de partida juega un rol importante en la formación de los correspondientes triazoles.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de rayos X de polvos y Espectrometría de masas de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Bhunia, S.; Pawar, G.G.; Kumar, S.V.; Jiang, Y.; Ma, D. (2017). Selected Copper-Based Reactions for C-N, C-O, C-S, and C-C Bond Formation. *Angew. Chem. Int. Ed*. 56, 16136–16179

Chassaing S, Benneteau V, Pale P. (2016). When CuAAC click chemistry' goes heterogeneous. *Catal. Sci. Technol*. 6, 923–957.

Corona-Sánchez R, Sánchez-Eleuterio A, Negrón-Lomas C, Ruiz Almazan Y, Lomas-Romero L, Negrón-Silva GE, Rodríguez-Sánchez ÁC. (2020). Cu–Al mixed oxide-catalysedmulti-component synthesis of gluco-andallofuranose-linked 1,2,3-triazole derivatives. *R. Soc. Open Sci.* 7: 200290.

Dervaux B, Du Prez FE. (2012). Heterogeneous azide–alkyne click chemistry: towards metal-free end products. *Chem. Sci.* 3, 959–966.

Kushwaha D, Dwivedi P, Kuanar SK, Tiwari VK. (2013). Click reaction in carbohydrate chemistry: recent developments and future perspective. *Curr. Org. Synth*. 10, 90–135.

Lauria A, Delisi R, Mingoia F, Terenzi A,Martorana A, Barone G, Almerico AM. (2014). 1,2,3-Triazole in heterocyclic compounds with biological activity, through 1,3-dipolar cycloadditions. *Eur. J. Org. Chem*. 3289–3306.

Deshidratación de alcoholes bencílicos promovida por ioduro de ciclohexano

Cadena Ramírez Ángel, Sánchez Eleuterio Alma*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: alsael@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-2573-7087

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
27/septiembre/2022

Palabras clave:
Desmetilacion, reaccion de eliminacion, olefinas bencí licas

Keywords:
Demethylation, reaction of eliminations, benzylic olefines

RESUMEN

Las reacciones de eliminación son sin duda métodos más accesibles y ampliamente utilizados para la obtención de alquenos, estas proceden ya sea en condiciones ácidas o básicas en donde los sustratos de partida contienen grupos salientes como Br, I, OMs, OTs, y donde a menudo se requiere de bases y/o ácidos fuertes. En este contexto, en las reacciones de deshidratación catalizadas por medio ácido regularmente requieren de altas temperaturas y la utilización de ácidos fuertes lo que conducen a la obtención de los productos deseados, pero en bajos rendimientos y la obtención de productos indeseados. En este trabajo se reporta un nuevo método para la obtención de una serie de olefinas bencílicas a partir de un conjunto de alcoholes bencílicos, mediada por la lenta liberación de un ácido fuerte el HI (pKa=-9.5) siendo la fuente de este el ioduro de ciclohexano y como reacción paralela y esperada la desmetilación de un éter bencílico.

ABSTRACT

The reactions of eliminations are undoubtedly the most accessible and widely used methods for obtaining alkenes, they proceed either under acidic or basic conditions where the starting substrates contain leaving groups such as Br, I, OMs, OTs, end where often strong bases/ or acid are required. In this context acid catalyzed dehydration reactions regularly require high temperatures and the used of strong acid, which lead to obtaining desired products but in low yields and obtaining of undesired products. In this work, we report a new method for obtaining of a series the benzylic olefines from a set of benzylic alcohols by slow release of a strong acid HI (pka= -9.5), the source of which is cyclohexane iodide and as a parallel end expected reaction demethylation of an ether benzylic.

Introducción

La formación de dobles enlaces carbono-carbono, tiene relevancia en síntesis orgánica, ya que un gran número de compuestos con actividad biológica contienen dentro de su estructura dobles enlaces (Murara et al., 2018; Kumar et al., 2018; McAlliste et al., 2007). Figura 1.

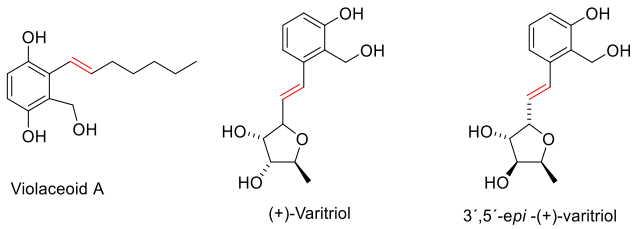


Figura 1. Compuestos con actividad biológica.

Sin embargo, a pesar de existir un gran número de métodos para su obtención, los protocolos van desde condiciones de reacciones simples como las deshidrataciones, o eliminaciones (grupos salientes) y que muchas veces involucran más de dos etapas, altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción (Ballantine *et al.*, 1984) hasta métodos que involucran el uso de catalizadores de gran costo (Ryadinskaya *et al.*, 2002; Scott (2007).

En el camino hacia la síntesis de Violaceoid A, importante producto natural con actividad antitumoral, en donde una de las etapas claves de esta síntesis involucra la desmetilación de uno de los fenoles, nos percatamos, de que al emplear ioduro de ciclohexilo no solo se llevó a cabo la desmetilación deseada, sino que también se observaba la formación del producto de deshidratación **7**. Figura 2.

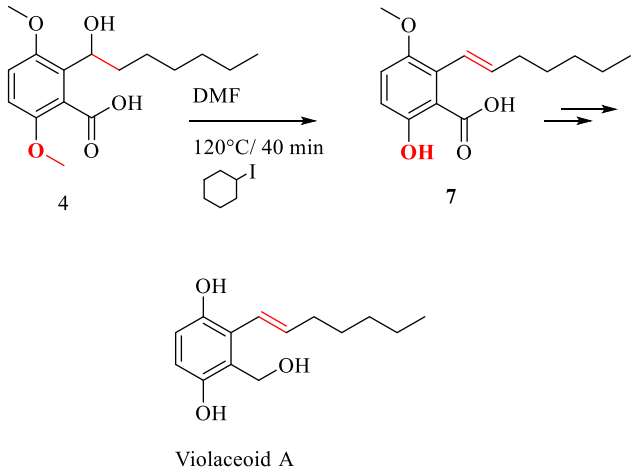


Figura 2. Síntesis del Violaceoid A.

Estos interesantes resultados nos sugieren, que la eliminación del correspondiente alcohol bencílico, era promovida por el ioduro de ciclohexilo.

Para corroborar y determinar la participación del ioduro de ciclohexilo en la reacción paralela de deshidratación, nuestro grupo de investigación se propuso llevar a cabo la síntesis de varios sustratos orgánicos y mediante un análisis sistemático evaluarlos frente a las reacciones de desmetilación-eliminación empleando al ioduro de ciclohexilo.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz empleando $CDCl_3$ como disolvente**.**

1-(2,5-dimetoxifenil)heptan-1-ol- 1

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 Ml dotado de su respectivo agitador magnético se colocó magnesio metálico (1.744 g, 0.081 mmol) seguida de la adición de 100 mL de THF recién destilado y lentamente se añadieron 16.45 mL de bromuro de hexilo. Se dejó en reflujo a 70 ºC durante 40 min hasta la desaparición del Mg^0. Posteriormente el matraz es retirado y llevado a baño de hielo a 0°C durante 10 minutos, pasado este tiempo se agregó el 2,5-dimetoxibenzaldehido (8 g, 0.0478 mmol) vía cánula de forma continua. Una vez adicionado el aldehído, el crudo de reacción resultante se dejó en agitación constante durante 2 h. La reacción se monitoreo por CCF hasta el consumo de la materia prima. Después de consumirse la materia prima, el crudo de reacción se lavó y extrajó 3 veces (40 mL) con diclorometano (CH_2Cl_2) y agua destilada. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y se concentró a presión reducida, el crudo de reacción resultante se purificó empleando una columna de separación cromatográfica, usando un sistema de disolventes hexano acetato de etilo (12:1) obteniendo 1-(2,5-dimetoxifenil)heptan-1-ol **1** como un sólido cristalino café claro con un punto de fusión de 34-36 °C, y un 70.89 % de rendimiento. **FTIR: (**ATR cm^{-1}): 3382, 3000, 2919, 1496, 1044. NMR ^{1}H (400 MHz, cloroformo-*d*) d (ppm) 6.89-6.71 (m, 3H), 4.81 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 2.57 (s.a, 1H)1.78-1.68 (m, 2H), 1.27 (m, 8H), 3.0 (d = 6.9 Hz, 3 H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) 153.7, 150.74, 133.96, 113.15, 112.3, 111.5, 70.9, 55.8, 55.7, 37.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0.

Acido-2-(1-hidroxiheptil)-3,6-dimetoxi benzoico 2 y 3-hexil-4,7-dimetoxiisobenzofuran-1(3H)-ona 3

En un matraz de fondo redondo dotado de su respectivo agitador, a 0°C, se colocó 1-(2,5-dimetoxifenil)heptan-1-ol **1** (0.320, 1.26 mmol) disueltos en 4.5 mL de THF recién destilado, y se adicionó *n*-BuLi (0.99 mL, 2.5 M) y terminada la adición, el crudo de reacción se llevó a reflujo por 1:30 hora más. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se enfrió a -15 °C, y se adicionaron gránulos de hielo seco sobre el crudo de reacción hasta la saturación. Finalmente, la suspensión resultante se dejado en agitación constante a -15 °C por dos horas y luego se llevo a temperatura ambiente por 2 horas más. Al termino de este tiempo, se adicionó agua (2 mL) , la fase orgánica se extrajó 3 veces con acetato de etilo y se secó con Na_2SO_4 anhidro. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, con un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo 2:1 obteniendo acido-2-(1-hidroxiheptil)-3,6-dimetoxi benzoico **2** en un rendimiento del 30%, p.f. 94-96°C y en un sistema 4:1 la correspondiente lactona 3-hexil-4,7-dimetoxiisobenzofuran-1(3H)-ona **3** en un 40% de rendimiento con un P.f. 100-102°C.

2: FT-IR/ATR Vax: 3526, 2924, 2854, 1754 cm^{-1}. NMR ^1H (400 MHz, Cloroformo-*d,* ppm) **2**: δ 7.66 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.82 (m, 1H), 4.09 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 1.75 (m, 2), 1.31 (m, 6H), 0.90 (m, 3H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 153.83, 150.85, 134.09, 113.26, 112.39, 111.63, 71.02, 55.91, 55.81, 37.53, 31.92, 29.32, 26.13, 22.75, 14.21.

3:**FT-IR/ATR Vax:** 2924, 2856, 1753, 1603 cm^{-1}. ^1H NMR (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 5.43 (dd, *J* = 8.0, 3.0 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.24 (dddd, *J* = 14.2, 10.0, 5.6, 3.0 Hz, 1H), 1.78 – 1.59 (m, 2H), 1.46 – 1.33 (m, 6H), 0.88 (s, 3H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 168.75, 152.11, 147.61, 139.91, 116.82, 115.07, 111.45, 79.63, 56.20, 55.85, 32.66, 31.63, 28.98, 24.71, 22.55, 14.08.

1-(2-(hidroximetil)-3,6-dimetoxifenil)heptan-1-ol 4

En un matraz de fondo redondo dotado de su respectivo agitador, a 0°C, se colocó el correspondiente ácido carboxílico **2** o lactona **3** (1 mmol) disueltos en 2 ml de THF recién destilado, se adicionó entonces lentamente el agente reductor $LiAlH_4$ (3 mmol), la suspensión resultante se dejó en agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. Una vez transcurrido ese tiempo y consumida la materia prima, se adicionó 1 mL de agua y la fase orgánica se extrajó con acetato de etilo. Después se secó con Na_2SO_4 anhidro, la fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida, el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (silica gel, hexano: acetato de etilo, 2:1), obteniendose **4**, en un 60% rendimiento como un aceite amarillo. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 3450, 2921 1466, 1245. ^1H NMR (400 MHz, Cloroform-*d*) δ 6.84 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 5.14 – 5.06 (m, 1H), 4.87 – 4.72 (m, 2H), 3.84 (s, 6H), 3.53 (s.a, 1H), 2.50 (s.a, 1H), 1.95 (tt, *J* = 9.0, 4.5 Hz, 1H), 1.77 – 1.69 (m, 1H), 1.60 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 1.58 – 1.48 (m, 1H), 1.31 (dt, *J* = 16.3, 5.0 Hz, 6H), 0.93 – 0.86 (m, 3H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) 14.0, 22. 61, 26.4, 29.2, 31.8, 38.0, 55.8, 56.0, 56.4, 70.5, 109.6, 111.0, 127.0, 132.6.

1-(2-(((tert-butildimetilsilil)oxi)metil)-3,6-dimetoxifenil)heptan-1-ol 5

En un matraz de fondo redondo dotado de su respectivo agitador y bajo atmósfera de argón, se colocó el alcohol bencílico **4** (0.214 g, 0.757 mmol) y el cloruro de *ter*-butildimetilsilano (0.128 g, 1.898 mmol) disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 recién destilado a 0°C. A esta mezcla se adicionó el correspondiente imidazol (0.170 g, 1.13 mmol) la suspensión resultante se dejó en agitación constante por 40 min a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se adicionó agua (1 mL), la fase orgánica se extrajó con acetato de etilo y secada con Na_2SO_4 anhidro, la solución se evaporó a sequedad a presión reducida, y el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 15:1), obteniendo **5** en un 60% de rendimiento como un líquido transparente. **FTIR**: (ATR cm^{-1}): 3382, 2928, 2855, 1464, 1249. NMR ^1H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ(ppm) 6.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 5.00 (dt, *J* = 10.1, 5.1 Hz, 1H), 4.95 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 2.00 – 1.88 (m, 1H), 1.69 (dddd, *J* = 24.5, 11.0, 6.5, 4.0 Hz, 1H), 1.34 – 1.24 (m, 7H), 0.89 (s, 9H), 0.09 (s, 3H), 0.04 (s, 3H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 151.84, 151.77, 134.22, 127.30, 111.28, 109.86, 77.48, 77.16, 76.84, 71.30, 56.29, 55.88, 55.79, 37.84, 32.15, 29.55, 26.92, 26.11, 22.82, 18.52, 14.27, -5.11, -5.23.

Procedimiento general II para la deshidratación de alcoholes

Síntesis de las olefinas 6, 8 y 9

En un tubo de cultivo dotado de su respectivo agitador se colocó el alcohol bencílico correspondiente ya sea **1**, **2**, **4**, o **5** (1 mmol), ioduro de ciclohexilo (5 mmol) disuelto en DMF recién destilada (9 mL/mmol). La suspensión resultante se llevó a 100 °C durante 1: 30 horas, una vez pasado ese tiempo, la DMF se removió a baja presión.

Una parte del crudo de reacción (10 mg) se analizó mediante ^{1}H RMN, el reto se purifico por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo).

(E)-2-(hept-1-en-1-il)-1,4-dimetoxibenzeno 6

Se purifico por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 15:1), obteniendo el compuesto **6** como un sólido blanco con un punto de fusión 94-96°C en un rendimiento del 62.3 %. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 2925, 2854, 1493, 1047. ^{1}H NMR (400 MHz, Cloroform-*d*) δ 6.99 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 8.8, 3.0 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.21 (dt, *J* = 15.9, 6.9 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.78 (s, 4H), 2.22 (qd, *J* = 7.1, 1.5 Hz, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 2H), 1.36 – 1.32 (m, 3H), 0.94 – 0.88 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 153.87, 150.92, 132.47, 128.11, 124.16, 112.73, 112.36, 111.98, 56.43, 55.88, 33.54, 31.64, 29.29, 22.72, 14.22.

(E)-2-(hept-1-en-1-il)-3,6-dimetoxiacido benzoico 8

Se purifico por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 4:1), obteniendo el compuesto **8**, como un sólido amorfo en un rendimiento del 60%. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 3250, 2928, 1497, 1416, 1073. NMR ^{1}H (400 MHz, Cloroformo-*d,* ppm) **7**: ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.96 (s, 1H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.53 (s, 1H), 6.18 (dt, *J* = 15.9, 7.0 Hz, 1H), 4.79 (s, 2H), 3.81 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.20 (qd, *J* = 7.1, 1.6 Hz, 2H), 1.51 – 1.40 (m, 2H), 1.32 (dd, *J* = 7.2, 3.2 Hz, 6H), 0.89 (td, *J* = 7.0, 4.9 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 149.93, 149.66, 132.55, 127.97, 123.63, 123.43, 113.95, 111.18, 64.44, 56.42, 33.41, 31.50, 29.13, 22.59, 14.12.

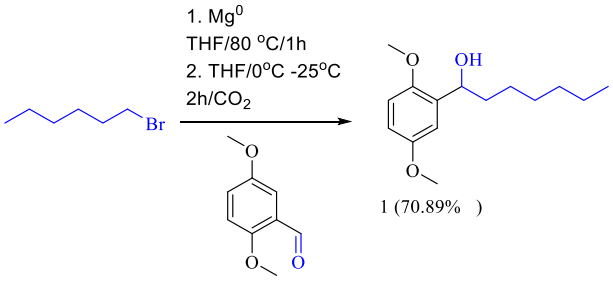
(E)-(2-(hept-1-en-1-il)-3,6 dimetoxifenyl)methanol 9

A pesar de los esfuerzos por llevar a cabo la purficiación para del compuesto **9**, estos fueron insuficientes, debido a su rápida degradación en columna, logrando demostrar su formación solo através del crudo de reacción ^{1}H RMN.

Resultados y discusión

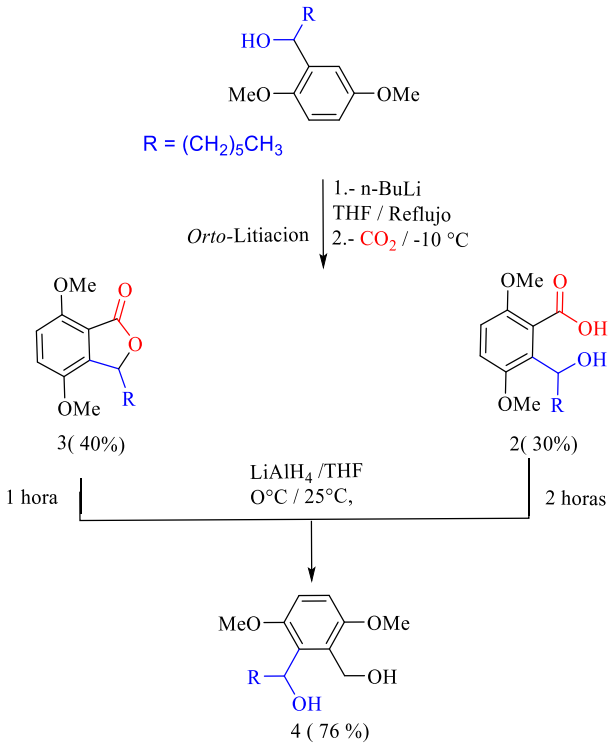
Para poder llevar a cabo nuestro análisis sistemático de la reacción de deshidratación en presencia de ioduro de ciclohexilo, se diseñaron y sintetizaron 5 sustratos con características necesarias para nuestro interés.

En este sentido inicialmente el alcohol bencílico 1, fue obtenido mediante una reacción de adición de Grignard sobre el aldehído comercialmente disponible, logrando obtener el alcohol **1** en muy buenos rendimientos. Esquema 1.



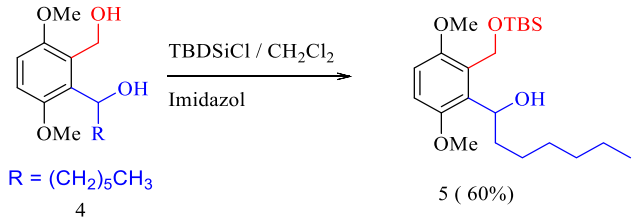
Esquema 1: síntesis del alcohol bencílico 1 mendiante una reacción de Grignard.

Otro de los sustratos de interés fueron el ácido carboxílico **2** y la lactona **3**. En este contexto el alcohol bencilico **1** fue sometido a una reacción de carbonilación (orto-litiación) dirigida sobre el anillo aromático y empleando como fuente electrofílica CO_2 a partir de "hielo seco", siendo una etapa de síntesis amigable con el ambiente y económica, de esta forma, se logró acceder a estos dos importantes intermedios orgánicos en rendimientos bastante aceptables. De manera consecutiva el tratamiento de estos dos compuestos por separado con $LiAlH_4$ nos permitió acceder de forma rápida al diol **4** en muy buenos rendimientos. Esquema 2.



Esquema 2. Reaccion de carbonilación-reducción.

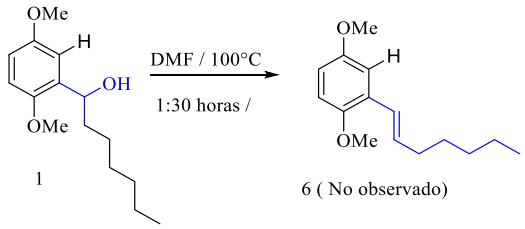
Finalmente, la protección selectiva del alcohol secundario en el derivado **4**, se llevó a cabo empleando TBDSiCl e imidazol en diclorometano seco, obteniendo en muy buenos rendimientos el compuesto monosililado protegido **5**. Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de protección selectiva.

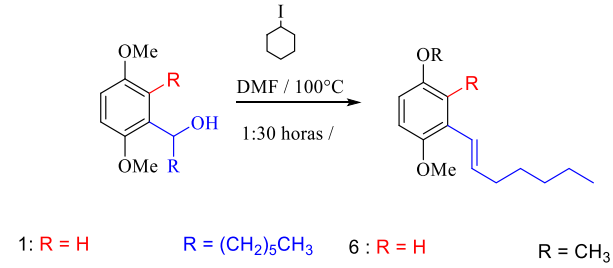
Una vez obtenidas las materias primas de interés, estas fueron sometidas por separado a la reacción de deshidratación empleando las condiciones del procedimiento general **II**.

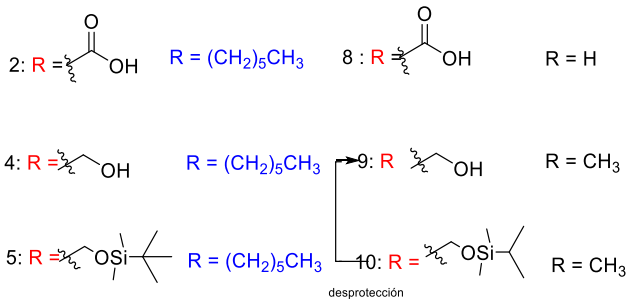
Inicialmente y con el propósito de descartar que el disolvente empleado (DMF) interviniera directamente en la formación del doble enlace por la presencia de agua y las altas temperaturas empleadas, el alcohol **1** fue tratado sin ioduro de ciclohexilo y sometido a alta temperatura, observando al termino de 1:30 horas la obtención solo de la mp (**1**) de partida. Con esto se demuestra que efectivamente el idouro de ciclohexilo era responsable de la deshidratación del alcohol bencílico. Esquema 4



Esquema 4. reacción de deshidratación sin ioduro de ciclohexilo.

Con este resultado, los sustratos 1, 2, 4 y 5 fueron tratados en DMF, en presencia del ioduro de ciclohexilo a 100 °C en tubo sellado durante 1:30 horas. Esquema 5.





Esquema 5. Reacción de deshidratación-desmetilación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se logró demostrar mediante el análisis espectroscópico de ^{1}H RMN la formación del producto no solo de la deshidratación en todos los casos, sino que, además, la desmetilación para el caso de **2** que condujo 8 y la deshidratación de **4** que condujo a **9**, y como producto de desprotección -deshidratacion esperado para el compuesto **5** que condujo también a **9,** sin llegar a observar a **10.**

De acuerdo con el análisis por espectroscopia infrarroja en el sustrato **6**, se logró determinar que la banda ubicada en 2925 cm^{-1} corresponde al enlace =C-H, mientras que en 2854 cm^{-1} se observa el enlace C-H (sp^{3}). De igual manera, se encuentran los grupos -C=C- y C-O en 1493 y 1216 cm^{-1} respectivamente. Figura 3.

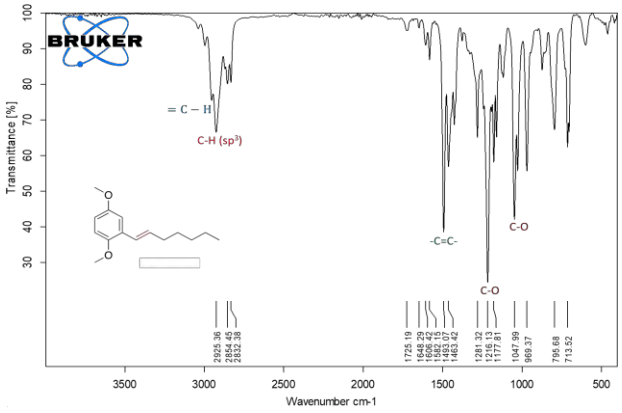


Figura 3. Espectro IR para el producto 6.

El análisis por espectroscopia ^{1}H RMN para el alqueno **6**, nos permitió demostrar la presencia de los hidrógenos vinílicos pertenecientes al doble enlace en 6.21 (señal múltiple) y 6.99 ppm (señal doble) ppm, que integran para 1H cada una, y una señal simple que integra para 6H en 3.78 ppm, correspondiente a los O-Me del fragmento aromático, de igual forma la presencia de las 15 señales de carbono en el espectro de RMN ^{13}C corroboran la estructura propuesta **6**. Figura 4 y 5.

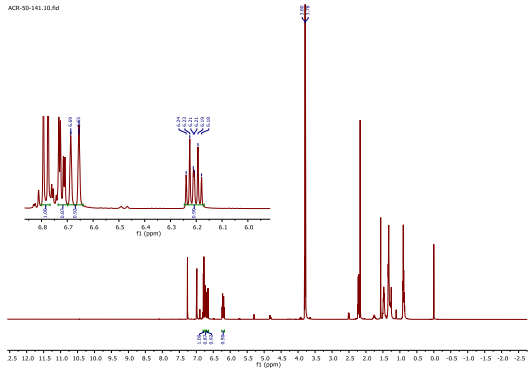


Figura 4. ^{1}H RMN para la olefina **6.**

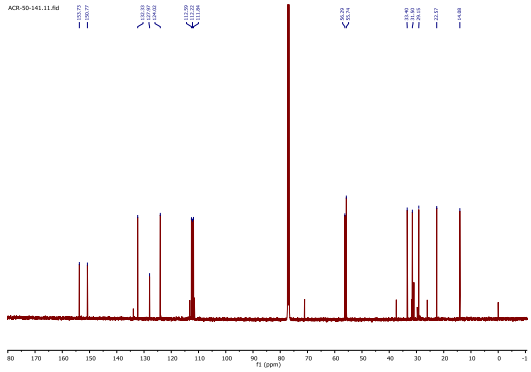


Figura 5. ^{13}C RMN para la olefina **6.**

Otro de los productos importantes para su análisis por espectroscopia ^{1}H RMN fue para el alqueno **8** (desmetilado-deshidratado), nuevamente la presencia de las señales vinílicas pertenecientes al doble enlace en 6.19 (señal múltiple) y 6.63 ppm (señal doble) ppm, que integran para 1H cada una, por otra parte una señal simple en 3.73 y que en este caso el valor de su integral es para 3H en lugar de 6H como se había obsevado en **6**, demostrando así la desmetilación de uno de los metoxilos en el grupo aromático. De igual forma a través del análisis de ^{13}C RMN, se logró identificar 15 señales de carbono correspondientes a la estructura propuesta. Figura 6 y 7.

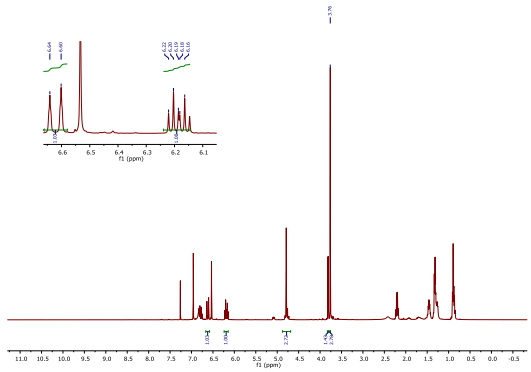


Figura 6. ^{1}H RMN para la olefina **8.**

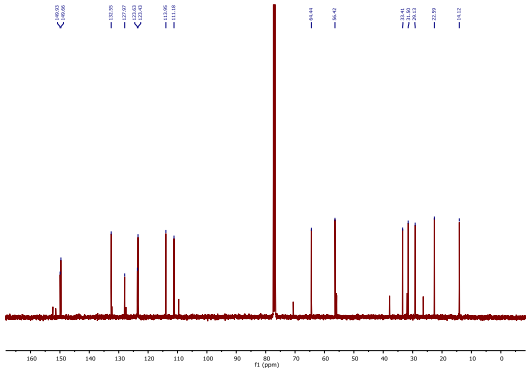


Figura 7. ^{1}H RMN para la olefina **8.**

Finalmente, otro de los productos de eliminación analizados a través de espectroscopia ^{1}H RMN fue el alqueno **9** (proveniente de la deshidratación de **4** y de la deshidratación desprotección de **5**), donde nuevamente se logró determinar la presencia de las señales vinílicas pertenecientes al doble enlace en 6.30 (señal múltiple) y 6.40 ppm (señal doble) ppm, que integran para 1H cada una, por otra parte, dos señales simples en 3.88 y 3.76 y que integran para 3H cada una y son correspondientes a O-Me del aromático. Figura 8.

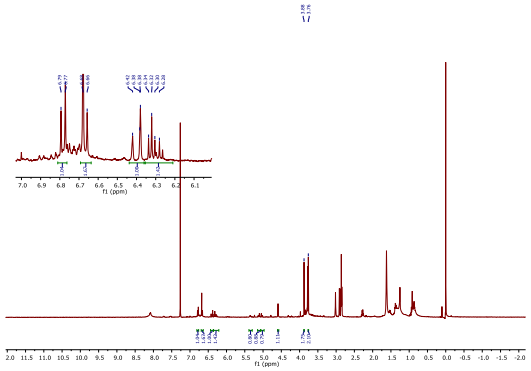


Figura 8. ^{1}H RMN para la olefina **9.**

Conclusiones

Mediante un análisis sistemático de diferentes alcoholes bencílicos bajo condicones de desmetilación (DMF / Ioduro de ciclohexilo) se logró desmostrar la formacion de las olefinas bencílicas **6**, **8**, **9** a través del análisis espectroscópico de ^{1}H RMN, demostrando así la participación del ioduro de cilcohexilo en las reacciones de deshidratación mediante la lenta liberacion del HI (ácido fuerte) en el medio de la reacción, conduciendo a la formación de olefinas bencílicas promovida por la presencia de un ácido fuerte.

De igual forma, la obtención de estos productos fue caracterizados por espectroscopía Infrarroja y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C).

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. A. C. R. agradece al Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-A. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

Ballantine J. A., Davies M., Patel I., Purnell J. H., Rayanakorn M., Williams K. J., & Thomas J. M. (1984). Organic reactions catalysed by sheet silicates: Ether formation by the intermolecular dehydration of alcohols and by addition of alcohols to alkenes. *Journal of molecular catalysis*, *26*(1), 37-56

Kumar V., & Shaw A. K. (2008). First total synthesis of (+)-varitriol. *The Journal of Organic Chemistry*, *73*(19), 7526-7531.

McAllister G. D., Robinson J. E., & Taylor, R. J. (2007). The synthesis of (−)-varitriol and (−)-3′-epi-varitriol via a Ramberg–Bäcklund route. *Tetrahedron*, *63*(49), 12123-12130.

Murata T., Kuboki T., Ishikawa R., Saito T., Taguchi, S., Takeuchi, K., Shiina, I. (2018). Total Synthesis of Violaceoid A and (−)-and (+)-Violaceoid B. *Journal of natural products*, *81*(11), 2364-2370.

Ryadinskaya N. Y., Potekhin V. V., Skvortsov N. K., & Potekhin V. M. (2002). Formation of π-Allyl Palladium Complexes from Tertiary Alcohols. *Russian Journal of General Chemistry*, *72*(6), 939-944.

Scott S.L. (2007). Catalytic transformation of seed oil derivates via olefin metathesis. *Helia*, *30*(46), 133-142

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis de etinil estradiol y su aplicación en una reacción de ciclo adición catalizada por Cu(I)

Mendoza Silva Yurixy Merari[1], Ramírez Domínguez Elsie[1], Santillán Baca Rosa Luisa[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[1], García Martínez Cirilo[1]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Centro de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, No. 2508, Ciudad de México, C. P. 07360 México.

*Autor para correspondencia: alsael@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7886-5261

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Etinilestradiol, cicloadicion [3+2], carbohidrato

Keywords:
Ethinylestradiol, [3+2] cycloaddition, carbohidrate

RESUMEN

El etinilestradiol es un esteroide común en medicamentos de terapia y regulación hormonal y contiene en su estructura un grupo alquino en el carbono 17 que permite llevar a cabo una reacción de ciclo adición [3+2] para la obtención de 1, 2, 3 triazoles. En este trabajo se describe una metodología alternativa para la obtención del etinilestradiol a partir de estrona mediante una reacción de Grignard empleando como nucleófilo al bromuro de etilinilmagnesio, este derivado se utilizó como sintón para la formación de un triazol hibrido compuesto de un esteroide y un azida derivada de carbohidrato (3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa) bajo condiciones de térmicas clásicas. Los productos de reacción fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear hidrogeno y carbono 13.

ABSTRACT

Ethinylestradiol is a common steroid in therapy and hormone regulation drugs and contains in its structure an alkyne group at carbon 17 that allows to carry out a [3+2] cycloaddition reaction to obtain 1, 2, 3 triazoles. In this work we describe an alternative methodology to obtain ethinylestradiol from estrone by means of a Grignard reaction using ethylinylmagnesium bromide as nucleophile. This derivative was used as a synthon for the formation of a hybrid triazole composed of a steroid and a carbohydrate-derived azide (3-azide-1,2:5,6-diisopropylidene-α-D-glucofuranose) under classical thermal conditions. The reaction products were characterized by infrared spectroscopy, hydrogen and carbon 13 nuclear magnetic resonance.

Introducción

Los 1,2,3-triazoles son un importante cromóforo que ha ganado popularidad en la síntesis orgánica para el desarrollo de muchos fármacos debido a su sencillez de fabricación mediante la química de clic. (Rostovtsev, et al., 2002; Tornøe, et al., 2002) Su presencia en una estructura química permite aumentar las posibilidades de enlace de hidrógeno, así como un aumento de la hidrofilia, una importante propiedad en la absorción, distribución, metabolismo y excreción (ADME) de los fármacos. (Dheer, et al., 2017) Los triazoles abundan en la medicina, actuando a menudo como inhibidores del citocromo P450, anticancerígenos, anti-VIH y antifúngicos. Híbridos resultantes de la combinación de 1,2,3-triazoles con estradiol y glucofuranosa son estructuras prometedoras, para el tratamiento de cánceres de ovario y colon rectal. (Ostlund, et al., 2022).

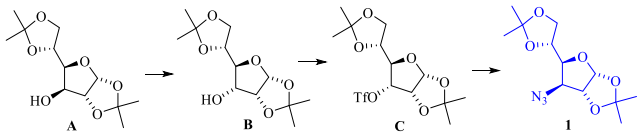
Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 de 400 MHz, empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Preparación de precursores

***3-Azida-1,2:5,6-di-o-isopropiliden-α-D-glucofuranosa* 1**

En la síntesis de esta azida orgánica, se utilizó la metodología descrita en el proyecto de integración en Ingeniería Química (Gris Fox, 2020) Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de la azida orgánica **1.**

***Etinilestradiol* 3**

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética se colocó *estrona* (0.2g, 0.74mmol) disueltos en 7.75 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera inerte de nitrógeno. El matraz se enfrió a 0°C y se añadió una solución de Grignard de bromuro de etinilmagnesio (6.19ml, 2.95mmol). Una vez terminada la adición, se retiró del ultraenfriador y se dejó en agitación por 48 horas a temperatura ambiente.

La reacción se monitoreó mediante TLC, una vez finalizada la reacción, se agregaron 5 mL de agua, se eliminó el THF bajo presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (10 x 3 mL), una vez colectadas las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y evaporó bajo presión reducida.

El producto de reacción se purificó mediante una columna cromatográfica en gel de silice en un sistema de disolventes hexano:acetato de etilo (5:1), obteniéndose un sólido blanco (3) con un punto de fusión de 167-170°, y un rendimiento de 63.44%. FTIR (ATR cm^{-1}): 3371, 3290 2859. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura (Franca J. A, et al., 2016).

Preparación del producto final

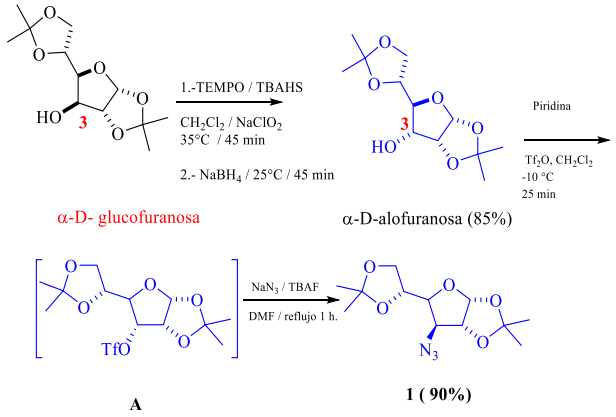
1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa- triazol-estra-diol 4

En un tubo de sellado, provisto de agitador magnético se pesó *0.1g* (0.33 mmol) *de* etinil estradiol (**2**) y la azida *β* (**1**) 0.12g (0.404 mmol) así como también el yoduro de cobre 0.012g, (0.067 mmol), la *N, N*-Diisopropiletilamina 0.024 mL (0.13 mmol) y 0.006g (0.033mmol) de ascorbato de sodio; una vez agregados los componentes de la reacción se añadió 5 mL de una mezcla etanol:agua (2:1). La reacción se llevó a 100° C con agitación constante, durante 24 horas y al finalizar, se adicionó 5 mL de agua y se realizó la extracción del producto con acetato de etilo (5 x 3 mL), la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó bajo presión reducida, el crudo de reacción se purificó en una columna cromatográfica con gel de sílice, en un sistema de disolventes hexano:acetato en relación 4:1. El producto se obtuvo como un sólido blanco (**3**) con punto de fusión 207°-210° C con un rendimiento del 81.04%.

FTIR (ATR cm^{-1}): 2820.80 señal media (-C-H- sp^3),1620 señal media (C=C sp^2), 1144.27 señal media (C-N). RMN ^{1}H ($CDCl_3$) δ: 1.03 (s, 3H), 1.17(s, 3H), 1.36(s, 3H), 1.43(s, 3H), 1.44(m,1H), 1.51(m, 2H), 1.58(s, 3H), 1.60 (dt, *J*=4, 8 Hz, 1H), 1.84(m, 3H), 2.10(m, 2H), 2.33(m, 1H), 2.71(m, 2H), 3.12(m, 1H), 3.91(dd, *J*= 4.8 Hz, 1H), 3.94(dd, *J*= 4, 8 Hz, 1H), 4.30(dd, *J*=4,8 Hz, 1H), 4.98(d, *J*=4 Mhz, 1H), 5.20(d, *J*=4 Hz, 1H), 6.22(d, *J*= 4Hz, 1H), 6.52(d, *J*=4 Hz, 1H), 6.56(dd, *J*=4, 8 Hz, 1H), 7.01(d, *J*= 4 Hz, 1H), 7.58(s, 1H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$) **δ:** 14.25, 23.37, 25.29, 26.17, 26.30, 26.77, 27.01, 27.26, 29.71, 31.60, 33.14, 37.95, 39.48, 43.49, 47.48, 48.68, 65.61, 67.99, 72.46, 80.52, 82.27, 83.40, 106.38, 109.77, 112.57, 112.73, 115.29, 123.35, 126.4, 132.27, 138.13, 153.27, 153.55.

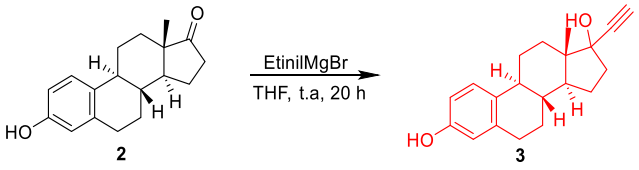
Resultados y discusión

Para la obtención del glicoconjugado 1,2:5,6-di-o-isopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol se prepararon la azida orgánica **1** y el alquino terminal **3**. El azida (**1**), derivada de la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-D-alofuranosa (Gris Fox, A., E., 2020), siendo esta la primera parte para la síntesis de este trabajo donde se inició con la transfomación del producto comercial 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa en 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa **A**, se consiguió por inversión de la configuración de su grupo hidroxilo en la posición C-3 y su posterior transformación al triflato **B** correspondiente, al que mediante una reacción S_N2 con azida de sodio dio origen a la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **1**, como un líquido amarillo y en muy buenos rendimientos Esquema 2.



Esquema 2. Preparación del fragmento azida 1.

El segundo fragmento se obtuvo mediante una reacción de ciclo adición [3+2], y se preparó a partir de la estrona llevando a cabo la reacción de Grignard para la incorporación del grupo propargilo para la obtención del etinilestradiol. La reacción de Grignard fue realizada en THF anhidro, la solución de Grignard con bromuro de etilmagnesio fue adicionada a temperatura ambiente; resultando el segundo fragmento clave para la reacción de ciclo adición [3+2] Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de Grignard.

El producto 2 se caracterizó mediante espectroscopía de IR, donde en 3290 cm^{-1}se puede observar la vibración perteneciente al triple enlace propio del etinil estradiol (Figura 1).

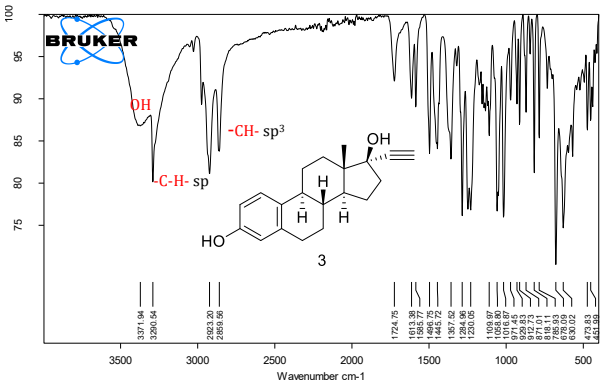
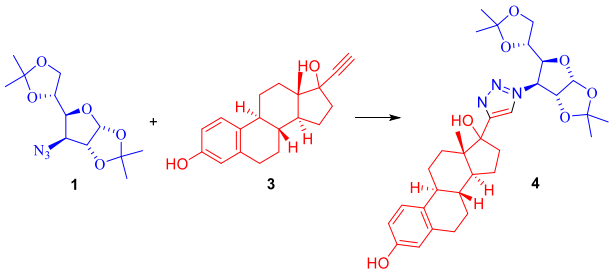


Figura 1. Espectro IR del etinilestradiol.

Una vez teniendo los dos fragmentos necesarios (1) y (3) se llevó a cabo la reacción de ciclo adición [3+2] durante 12 horas a 100 °C obteniéndose el compuesto hibrido 4 (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción de cicloadición.

El producto (4) se elucidó, al igual que (2), mediante espectroscopia IR, en donde ya no se ve la vibración característica del grupo propargil -C-H- sp (2), lo que se observó fue una señal en la banda de 1144 Cm-1 representativas de la unión C-N, al igual que la característica señal de OH en 3450 cm-1 (Figura 2).

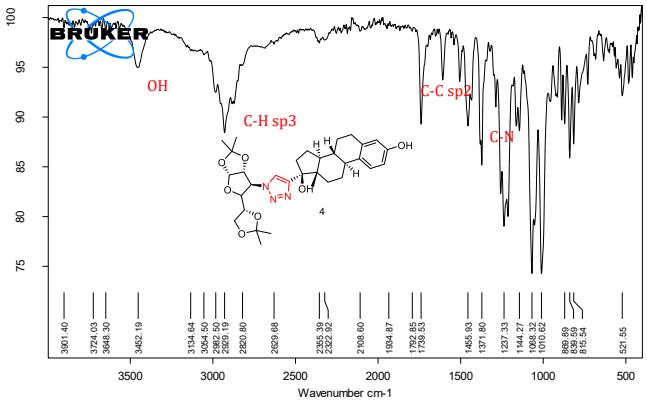


Figura 2. Espectro IR del triazol obtenido.

La estructura del nuevo triazol obtenido **4** también se corroboró mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, donde se observó una señal simple a campos altos en 7.6 partes por millón que integra para uno correspondiente al hidrógeno del anillo triazólico, así como una señal doble en 6.24 partes por millón perteneciente al carbono anomérico del carbohidrato y en campos altos se pudo apreciar 5 señales pertenecientes a los acetales del mismo carbohidratos y uno perteneciente a la estructura del esteroide (Figura 3), por lo que se concluyó que se obtuvo el compuesto hibrido en una rendimiento del 81.04% de manera satisfactoria (Figura 3).

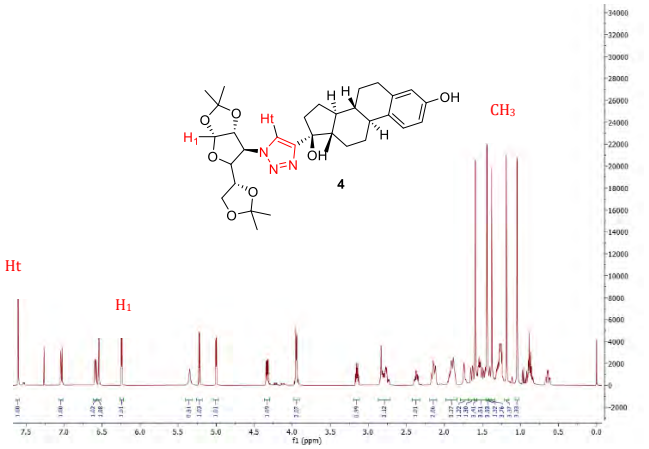


Figura 3. Espectro de resonancia magnetica nuclear de hidrógeno del compuesto hibrido 4.

Conclusiones

Se logró la sintesis y caracterización de un compuesto con potencial actividad biológica a partir de un estereoide (estrona), mediante una reacción de ciclo adición [3+2] azida-alquino empleando como catalizador CuI (I) en condiciones termicas. Los rendimientos de las reacciones fueron buenos del 60-80%. Estos rendimientos en la obtención generaron un gran interés en el grupo de trabajo que se presenta en este escrito, lo que permitirá que este compuesto interesante pueda probarse su actividad biológica o se emplee como sustrato para moleculas mas complejas.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM-I, UAM-A y BUAP por la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13.

Referencas

Dheer, D. Singh, V. Shankar R. (2017). Medicinal attributesof 1,2,3-triazoles: Current developments. *Bioorg. Chem*. 71, 30–54.

Gris Fox A., E. (2020). Actividad catalítica de CuI, en la síntesis de heterociclos derivados de glucofuranosa y 2-mercaptobenzimidazol. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

França JA, Navarro-Vázquez A, Lei X, Sun H, Griesinger C, Hallwass F., (2017). Complete NMR assignment and conformational analysis of 17-α-ethinylestradiol by using RDCs obtained in grafted graphene oxide. *Magn Reson Chem.* Apr;55(4):297-303. doi: 10.1002/mrc.4526. Epub 2016 Oct 11. PMID: 27637176].

Rostovtsev V.V., Green, L.G. Fokin, V.V. Sharpless, K.B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angew. Chem*. 114, 2708–2711. b).

Torne CW, Christensen C, Meldal MJ. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. Org. Chem. 67, 3057–3062.

Trevor Ostlund, Faez Alotaibi, Jennifer Kyerematen, Hossam Halaweish, Abigail Kasten, Surtaj Iram, Fathi Halaweish. (2022). Triazole-estradiol analogs: A potential cancer therapeutic targeting ovarian and colorectal cáncer. *Steroids*. 177, 108950.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D- glucofuranosa-triazol-estrona

García Nicolás Patricia[1], Ramírez Domínguez Elsie[1], Santillán Baca Rosa[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[1]*, García Martínez Cirilo[1]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Centro de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional, Av. Instituto Politecnico Nacional San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, No. 2508, Ciudad de Mexico, C. P. 07360 Mexico.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7886-5261

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Estrona,
triazol,
CuAAC

Keywords:
Estrone,
triazole,
CuAAC

RESUMEN

La síntesis de nuevos andamios moleculares derivados de estrona, constituyen un importante campo de investigación dedicado a los esteroides, los cuáles son ampliamente utilizados para fines terapéuticos debido a su inherente actividad biológica. En este trabajo se reporta la síntesis de un triazol hibrido, el cual se deriva del fragmento propargil estrona y un azida glucofuranosa obtenida a partir de la α, D-glucofuranosa mediante una reacción CuAAC empleando como catalizador CuI (I) con el objetivo de formar un 1,2,3-triazol de forma regioselectiva en condiciones térmicas clásicas. El triazol fue obtenido con buen rendimiento y caracterizado mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13.

ABSTRACT

The synthesis of new molecular scaffolds derived from estrone constitutes an important field of research dedicated to steroids, which are widely used for therapeutic purposes due to their inherent biological activity. In this work we report the synthesis of a hybrid triazole, which is derived from the propargyl estrone fragment and a glucofuranose azide obtained from, D-glucofuranose by a CuAAC reaction using CuI(I) as catalyst with the aim of forming a 1,2,3-triazole in a regioselective way under classical thermal conditions. The triazole was obtained in good yield and characterized by infrared (IR) spectroscopy and hydrogen and carbon 13 nuclear magnetic resonance.

Introducción

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolares catalizadas por cobre (I) entre azidas orgánicas y alquinos terminales, comúnmente conocidas como CuAAC o química de clic, se les reconoce como una de las estrategias más exitosas, versátiles, confiables y modulares, para la construcción regioselectiva de moléculas tipo 1,2,3-triazoles-1,4-disustituidos (Agrahari et al., 2021; Dheer et al., 2017; Franka et al., 2011, Totobenazara y Burke, 2015).

Una parte integral de las células vivas son los carbohidratos, que tienen varias características fascinantes, incluyendo su diversidad estructural, biocompatibilidad, biodisponibilidad, hidrofilicidad, toxicidad mínima y su fácil acceso que los hace útiles como andamios versátiles para sintetizar glicoconjugados para investigaciones químicas, bioquímicas y farmacológicas (Alves dos Santos et al., 2012).

Los triazoles son una clase de compuestos heterociclos, que muestran propiedades interesantes, tales como formación de puentes de hidrógeno, interacción de apilamiento, momentos dipolares grandes, efectos bioisotéricos, razones por las cuales han sido usados como andamios en la síntesis de agentes antimicrobianas, antivirales y antitumorales (Recnik et al., 2020).

Es importante destacar que son estables ante una hidrólisis bajo condiciones ácidas o básicas, y resisten la degradación metabólica, la cual es deseable en el diseño de nuevos productos farmacéuticos. Las ventajas anteriores indican que la derivatización del anillo de triazol puede conducir a compuestos que poseen propiedades biológicas interesantes. Los análogos de esteroides son una potente fuente de importancia clínica relacionada con el tratamiento del cáncer.

Fulvestrant, Estramustine y Exemestane son algunos análogos de esteroides oncológicos que desempeñan un papel clínico en el tratamiento de cáncer de mama y próstata por inhibición de proteínas o degradación de la estructura celular (Bodnár et al., 2016; Ostlund et al., 2022).

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de precursores

Propargil estrona 3

En un matraz de bola de 50 mL con barra de agitación magnética se colocaron 0.1 g (0.3699 mmol) de estrona **1** y 10 mL de tetrahidrofurano anhidro bajo atmósfera inerte de nitrógeno. A la solución enfriada a 0°C se le añadió hidruro de sodio 0.03g (0.6796 mmol), después de 10 minutos se adicionaron 0.06 mL (0.6796 mmol) de bromuro de propargilo **2** y la mezcla de reacción se agitó por 12 horas a 60 °C. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se adicionaron 5 mL de agua y el producto se aisló por extracción con acetato de etilo (3x15 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica con gel de sílice, en un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo (10:1), obteniéndose un sólido blanco con un punto de fusión de 130-133 °C en un rendimiento de 78%. FTIR (ATR cm^{-1}): 3294, 2915, 1731, 1603. RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.93 (s, 3H), 1.52-1.39 (m, 4H), 1.68-1.57 (m, 2H), 2.07-1.91 (m, 3H), 2.20-2.08 (m, 1H), 2.28-2.21 (m, 1H), 2.41-2.37(m, 1H), 2.47-2.45 (t, *J* = 12 Hz, 1H), 2.51(t, *J* = 4 Hz, 1H), 2.94-2.85 (m, 2H), 4.66 (d, *J* = 4Hz, 2 H), 6.71(d, *J* = 4 Hz, 1H), 6.78 (dd, *J* = 4, 8 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8 Hz, 1H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$): 220.6, 155.4, 137.2, 132.9, 126.5, 115.0, 112.7, 78.7, 75.5, 55.6, 50.5, 48.1, 44.1, 38.4, 36.0, 31.7, 29.5, 26.6, 26.0, 21.4, 13.8.

3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa ***4***.

Se preparó por inversión de la configuración del hidroxilo beta de la 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa, formación del correspondiente triflato y sustitución nucleofílica de éste con azida de sodio (Gris Fox, et al., 2020).

Preparación del producto final

1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa- triazol-estrona 5

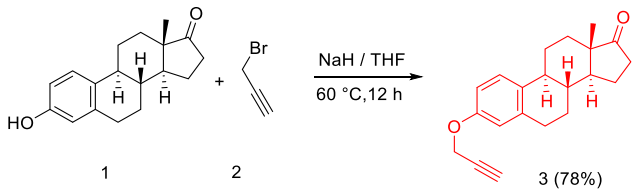
En un tubo sellado, provisto de agitador magnético se colocaron 100 mg (0.3242 mmol) de propargil estrona **3** y 0.11 g (0.3890 mmol) de 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **4**, yoduro de cobre 0.012g (0.0648 mmol), *N,N*-Diisopropiletilamina 0.023ml (0.1318 mmol), 0.006g (0.0324 mmol) de ascorbato de sodio y 4 mL de una mezcla etanol: agua (3:1).

La reacción se llevó a cabo a 100°C, con agitación constante durante 12 horas y se monitoreó por TLC, el producto crudo se aisló por extracción con acetato de etilo (5 x 3 mL) y se secó con sulfato de sodio. La fase orgánica se evaporó bajo presión reducida.

El crudo de reacción se purificó en cromatografía en columna con gel de sílice, en un sistema de disolventes hexano:acetato de etilo en relación 4:1. El producto glicoconjugado **5** se obtuvo como un sólido blanco con punto de fusión 67-69 °C en un rendimiento del 76.45 %. FTIR (ATR cm^{-1}): 2916, 1729, 1606. RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.93 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.49 (m, 4H), 1.55-1.65 (m, 2H) 1.61 (s, 3H) , 1.96-2.19 (m, 4H), 2.23 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 2.39 (m, 1H), 2.51 (dd, *J*= 4, 12 Hz, 1H), 2.89 (dd, J = 4, 8 Hz, 2H), 3.06(m, 1H), 3.92 (dd, J = 4, 8 Hz, 1H), 3.95 (dd, *J* = 4, 8 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J* = 4, 12 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.19(s, 1H), 5.21 (s, 2H), 6.27 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.78 (dd, *J* = 4.12 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 7.78(s,1H). RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 156.31, 144.34, 138.04, 132.82, 126.57, 124.81, 114.87, 112.68, 112.49, 109.86, 106.47, 83.51, 80.66, 72.36, 67.69, 65.92, 62.09, 50.52, 48.15, 44.12, 38.45, 36.02, 31.69, 29.81, 27.06, 26.88, 26.64, 26.31, 26.03, 25.08, 21.73, 13.99, 220.12

Resultados y discusión

Para la obtención del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estrona fue necesario disponer de los precursores alquino terminal **3** y azida orgánico **4**. Inicialmente se preparó **3**, mediante una sustitución nucleofílica del bromuro de propargilo **2** comercial con estrona **1**, empleando como base al hidruro de sodio. La reacción se llevó a cabo en tetrahidrofurano anhidro durante 12 horas a 60°C formando al propargilo **3** en muy buenos rendimientos. Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del precursor estrona propargilado **3**.

Con el propósito de elucidar la estructura del compuesto propargilado 3, se realizó el análisis mediante espectroscopia de infrarrojo donde se observó la vibración característica en 2125 cm^{-1} correspondiente al triple enlace carbono-carbono sp-sp, así como la vibración en 3226 cm^{-1} correspondiente a la vibración carbono- hidrogeno sp en 1731 cm^{-1} la vibración del carbonilo de la estrona, figura 1.

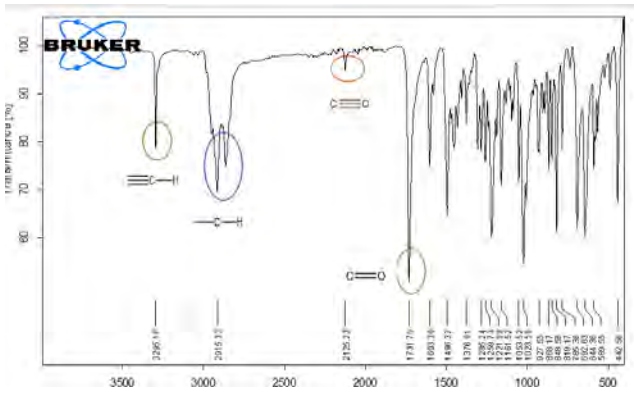


Figura 1. Espectro de IR de la estrona propargilada **3**.

Este compuesto también fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno donde una importante señal se observó como una señal triple en 2.53 ppm que integran para un hidrógeno correspondiente al protón acetilenico (H) del alquino terminal, así como también dos señales simples en 4.68 y 4.69 ppm que integran para dos hidrógenos correspondientes a los dos hidrógenos alilicos (Ha-Ha') del mismo fragmento, finalmente una señal simple en 0.93 ppm que integra para 3H, correspondiente al grupo metilo a al grupo carbonilo del derivado **3** de la figura 2.

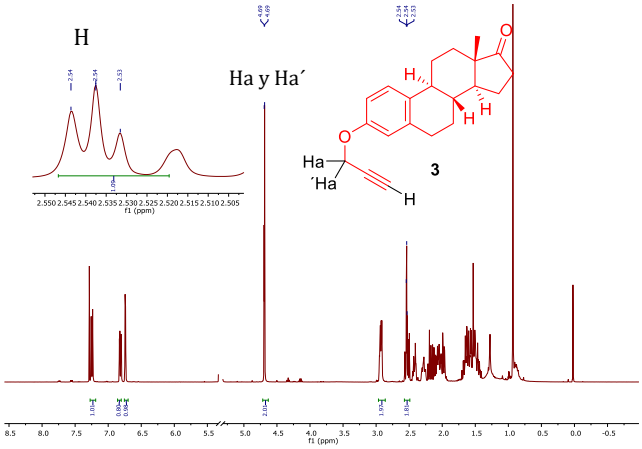
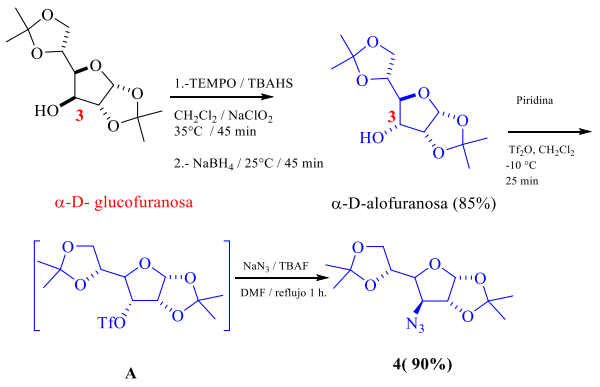


Figura 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno del compuesto propargilado **3**.

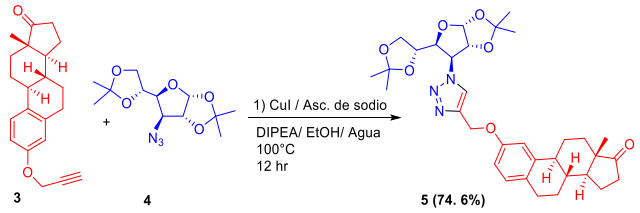
Por otro lado la síntesis del precursor azida orgánica **4** se consiguio siguiendo la metodologia reportada por por Gris fox y colaboradores (Gris, 2020), en este sentido, la transfomación del producto comercial 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa en 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa **A**, se consiguió por inversión de la configuración de su grupo hidroxilo en la

posición C-3 y su posterior transformación al triflato **B** correspondiente, el cual mediante una reacción S_N2 con azida de sodio dio origen a la 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **4**, como un líquido amarillo y en muy buenos rendimientos. Esquema 2.



Esquema 2. Preparación de la azida orgánica **4.**

Finalmente con los fragmentos claves en nuestras manos y mediante una reación de cicloadición catalizada por Cu(I), tambien conocida como CuAAC, bajo condiciones termicas clásicas y durante 12 horas a 100°C nos permitio acceder al glicoconjugado **5** en un rendimiento del 74.65%. Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del glicoconjugado **5.**

La elucidación del compuesto **5** inicialmente se llevó a cabo mediante el análisis del espectro de Infrarrojo donde se observó la desaparición de una señal fuerte en 2109 cm^{-1} característica de la azida así como también la desaparición de la vibración en 2125 cm^{-1} característica del enlace carbono-carbono sp correspondiente al alquino terminal del grupo propargilo; por otra parte se logró determinar la vibración correspondiente al grupo carbonilo que forma parte de la estructura de la estrona, ver figura **3**.

La comprobación de la estructura del producto también se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear de protón donde se observó una señal simple en 7.28 ppm, que integra para un hidrogeno perteneciente al Hv del nuevo anillo triazolico formado, así como una señal doble en 6.27 partes por millón del protón H1 que forma parte del carbono anomérico del carbohidrato, así como también 5 señales a campos altos pertenecientes a los 4 metilos de los acetales del anillo furanico y uno de la estructura del esteroide donde cada una integra para tres hidrógenos respectivamente, ver figura **4**.

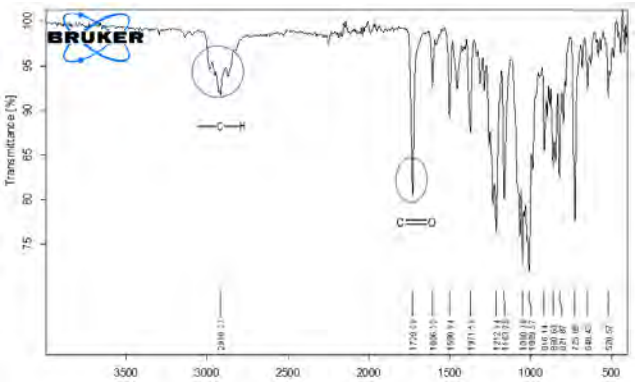


Figura 3. Espectro de IR del compuesto **5.**

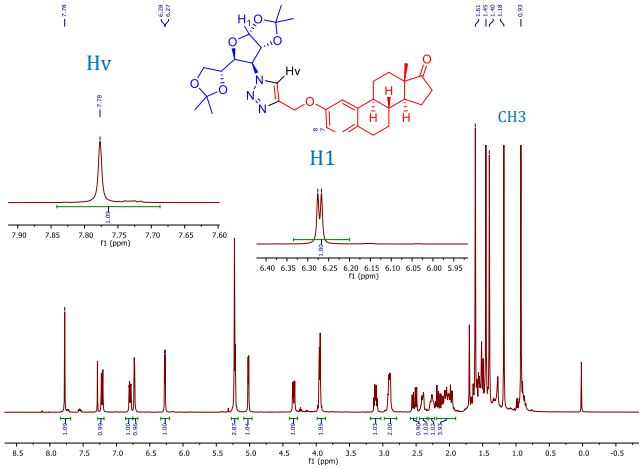


Figura 4. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrogeno, del glicoconjugado **5.**

Conclusiones

Se sintetizó un nuevo glicoconjugado, biológicamente interesante **5** en buen rendimiento y alta pureza, mediante la unión de los fragmentos estrona y glucofuranosa, a través de una reacción de cicloadición entre la azida orgánica **4** y el alquino terminal **3** catalizada por Cu(I), reacción comúnmente conocida como CuAAC.

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad

Azcapotzalco. Patricia García Nicolás agradece al CONACYT por su beca de ayudante de investigación SNI. Los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrogeno y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

Agrahari A., Bose P., Jaiswal M., Rajkhowa S., Singh A., Hotha S., Nidhi M, Tiwari V. (2021). Cu(I)-Catalyzed Click Chemistry in Glycoscience and Their Diverse Applications. *Chemical Reviews*, 121(13), 7638–7956.

Alves dos Santos J., Roberta N., Corrales F., Pavan R., Queico C., Leite F., Mafra de Paula R., Da Silva A. (2012). Synthesis and antitubercular evaluation of new 1,2,3-triazole derivatives of carbohydrates. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 1(6), 282-288.

Bodnár B., Mernyák E., Wölfling J., Schneider G., Herman B. E., Szécsi M., Sinka I., Zupkó I., Kupihár Z., Kovács L. (2016). Synthesis and Biological Evaluation of Triazoly 13 α-Estrone–Nucleoside Bioconjugates. *Molecules*, 21, 1212.

Dheer D., Singh V., Shankar R. (2017). Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments. *Bioorganic Chemistry*, 71, 30–54.

Franka E., Molnar J., Zupko I., Kadar Z., Wolfling J. (2011). Synthesis of novel steroidal 17α-triazolyl derivatives via Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, and an evaluation of their cytotoxic activity in vitro. *Steroids*, 76, 1141– 1148.

Gris Fox, A. E. (2020). Actividad catalítica de CuI, en la síntesis de heterociclos derivados de glucofuranosa y 2-mercaptobenzimidazol. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Ostlund T., Alotaibi F., Kyeremateng J., Halaweish H., Kasten A., Iram S., Halaweish F. (2022). Triazole-estradiol analogs: A potential cancer therapeutic targeting ovarian and colorectal cáncer. *Steroids*. 177 108950.

Recnik L.M., Kandioller W., Mindt T. (2020). 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles as Amide Bond Surrogates for the Stabilisation of Linear Peptides with Biological Activity. *Molecules*. 25(16), 3576.

Somesh S., Madhuri K. (2016). Triazolyl Glycoconjugates and their Ipact in Medicinal Chemistry. *Org Chem Ind J*, 12(4), 104.

Totobenazra J., Burke A. (2015). New click-chemistry methods or 1,2,3-triazoles synthesis: recent advances and applications. *Tetrahedron Letters*, 56(22), 2853-2859.

Síntesis de 3-bencil-1,2:5,6-di-*iso*-propiliden-α-D-alofuranosil-triazol-bencilo, como un potencial inhibidor de la corrosión

López Martínez Juan Pablo, Sánchez Eleuterio Alma, Negrón Silva Guillermo Enrique*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Ba sicas. Av. San Pabló No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx ORCID : 0000-0002-7886-5261

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
α-D-alofuranosil-triazol-bencilo,
cicloadicion CuAAC,
corrosión

Keywords:
α-D-allofuranosyl-triazole-benzyl,
CuAAC cicloaddition,
corrosion

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 estructuralmente atractivos. En este trabajo se reporta la síntesis corta de un nuevo glicoconjugado o alofuranosil- triazol-bencilo, híbrido con promisoria actividad inhibitoria de la corrosión. La síntesis de este andamio sintético fue posible a través de una reacción de cicloadición tipo CuAAC entre un alquino terminal y la azida orgánica, en las condiciones de Meldal. Este triazol fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (IR), polarimetría y por RMN de 1H y 13C.

ABSTRACT

The cycloaddition reactions are one the of most beneficial catalytic used in the synthesis of 1,2,3 – triazoles duo to their high yields their simple purification end short's reaction times, a protocol that allows access to new molecular templates structurally attractive. In this works we report the short synthesis of a new glycoconjugate or allofuranosyl - triazole-benzyl, hybrid with promising corrosion inhibitory activity. The synthesis of this synthetic scaffold was possible through a CuACC-type cycloaddition reaction between a terminal alkyne and the organic azide under Meldal conditions. This triazole was characterized by infrared (IR) spectroscopy, polarimetry and by 1H, 13C RMN.

Introducción

Los carbohidratos son compuestos orgánicos ampliamente disponibles en la naturaleza, como moléculas biológicas no solo son una fuente invaluable de andamios con estereoquímica definida, que ofrecen por tanto pureza óptica, por supuesto estás también cobran relevancia como moléculas de señalización y de reconocimiento celular (He et al., 2016) .Por otra parte, recientemente dentro de las grandes aplicaciones que últimamente ha cobrado importancia este tipo de compuestos orgánicos es sobre su comportamiento en la inhibición de la corrosión en medios acuoso, acido, álcali entre otros (Russell et al., 2019).

Se ha observado que los inhibidores de la corrosión disminuyen o evitan la corrosión cuando se añaden en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo mediante la formación de una película mono molecular adsorbida en su superficie, debido a que obstruye el contacto directo entre el metal y los agentes corrosivos, como son las soluciones acuosas de cloruro de sodio. Figura 1 (Espinoza et al., 2019).

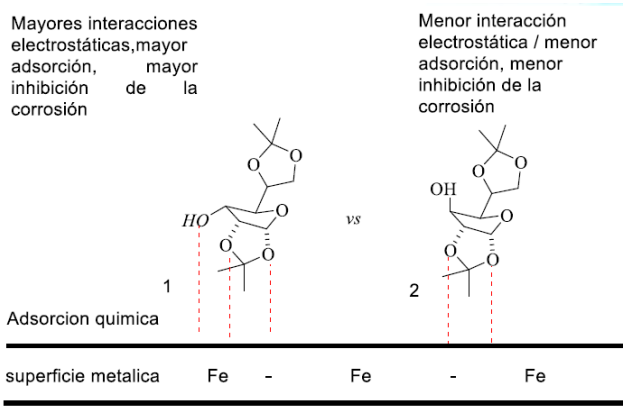


Figura 1. Interacción del inhibidor orgánico con la superficie metálica.

Un importante hallazgo que se ha reportado es que se ha demostrado que los compuestos orgánicos más efectivos contra la corrosión dependen de los electrones pi asociados a sus sistemas aromáticos. En este contexto, nuestro grupo de trabajo se dio a la tarea de diseñar un nuevo hibrido de carbohidrato con sustituyente aromático con potencial actividad inhibitoria (Espinoza et al., 2020).

Estas interesantes aportaciones, han motivado a nuestro grupo de trabajo a proponer la síntesis de nuevos compuestos híbridos, que contengan fragmentos carbohidrato-triazol-bencilo.

Metodología

Síntesis de 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa 2

En un matraz de bola de 100 mL se colocó el producto comercial 1,2: 5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofurano-sa (0.500 g, 1.921 mmol), a continuación, se adicionaron 10 ml de diclorometano seco (CH_2Cl_2) y la solución resultante se agitó durante 25 minutos, para posteriormente enfriarla a -10°C y agitarla durante 5 minutos. Posteriormente se agregaron 0.31 ml de piridina anhidra (0.303 g, 3.842 mmol), y se dejó en agitación constante por 5 minutos. Finalmente se agregaron 0.419 ml de anhídrido tríflico TfO_2 (0.704 g, 2.497 mmol) y se dejó en agitación constante durante 25 minutos. La reacción se monitorea con TLC hasta el consumo de la materia prima y una vez consumida, el crudo de reacción se extrae inmediatamente empleando 50 ml con diclorometano (CH_2Cl_2) y agua destilada. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y el residuo resultante se concentra a presión reducida a una temperatura de 20°C obteniendo así el triflato correspondiente. El 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) y 6ml de dimetil formamida, recién destilada, posteriormente se añadieron 0.96 ml de fluoruro de tetra butil amonio, TBAF (0.251 g, 0.960 mmol). La mezcla resultante fue reflujada durante una hora y una vez enfriada se extrajo con 50 ml con acetato de etilo, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídrido (Na_2SO_4) y posteriormente se evaporo a sequedad bajo presión reducida. El crudo de reacción resultante fue purificado por columna cromatográfica (sílica gel; acetato de etilo: acetona, 20:1). Se obtiene un líquido amarillo transparente, en un 37.27%. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 2967, 2106 (N_3), 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. **^{1}H NMR** (400 MHz, Cloroformo-*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 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benceno 4

En un matraz de fondo redondo con su respectivo agitador magnético se disuelve (2,5-dimetoxife-nil) metanol comercial (0.500g, 2.974 mmol) en 10 ml de THF se lleva a agitación constante durante 15 minutos, en seguida se añaden (0.142 g, 5.949 mmol) de NaH, posteriormente y lentamente se agrega el bromuro de propargilo (0.707g, 5.949 mmol).

La mezcla reacción se deja durante 1-2 horas a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC. Al finalizar el tiempo de reacción, fue extraída acetato de etilo, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). La fase orgánica resultante fue evaporada a sequedad bajo presión reducida, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica de sílice, empleado un sistema de disolventes hexano acetato (15:1). **FTIR** (ATR cm^{-1}): 3284.98, 2944, 2115.49, 1594. **^{1}H NMR** (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6.98 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.80 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.22 (dd, *J* = 2.4, 1.2 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.47 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 153.60, 151.51, 126.82, 115.09, 113.58, 111.48, 79.97, 74.61, 66.64, 57.58, 56.12, 55.86.

Síntesis del hibrido carbohidrato-triazol-bencil 5

En un tubo de cultivo dotado de su respectivo agitador, se colocaron (0.08 g, 0.388 mmol) de 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D- alofuranosa **2**, (0.068.8 g, 0.335 mmol) de 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi) metil)benceno **4,** (0.0147g, 0.0776 mmol) del catalizador CuI, y (0.0076 g, 0.594 mmol) de ascorbato de sodio como agente reductor, y por último se agregaron 0.026 ml de N,N-Diisopropiletilamina, DIPEA (0.020 g, 0.15 mmol) y usando, como disolvente 0.9 ml de una solución de etanol-agua 3:1. La reacción se dejó por 20 horas a 100°C. El curso de la reacción fue seguido por cromatografía en placa fina.

Una vez consumida la materia prima se llevó a cabo la extracción con acetato de etilo. La fase orgánica es secada con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4).

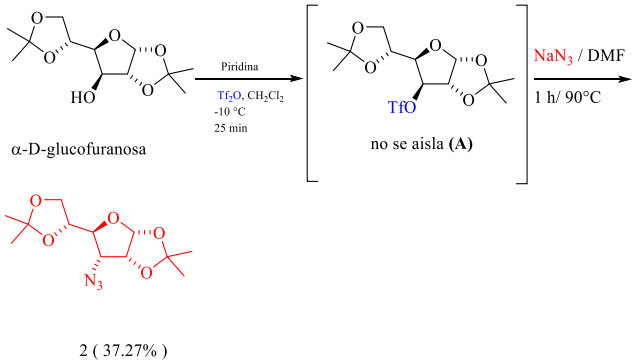
La fase orgánica fue evaporada a sequedad bajo presión reducida. El crudo de reacción fue purificado en una columna cromatográfica empacada con con gel de sílice, usando la fase móvil 5:1, hexano-acetato.

Se obtiene un líquido amarillo identificado como **5**, en un rendimiento del 68.4%. **FTIR** (ATR cm^{-1}): 3284.98, 2944, 2115.49, 1594. **^{1}H NMR** (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.82 (s, 1H), 7.05 – 6.95 (m, 1H), 6.80 (s, 2H), 5.97 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.15 (dd, *J* = 9.9, 4.6 Hz, 1H), 4.85 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.62 (s, 2H), 4.42 (dd, *J* = 9.9, 5.3 Hz, 1H), 4.24 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.01 (dd, *J* = 8.8, 6.5 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.60 (dd, *J* = 8.8, 5.8 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.25 (s, 7H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 153.57, 151.27, 145.45, 127.33, 123.06, 114.92, 113.83, 113.05, 111.26, 110.09, 104.25, 79.19, 78.14, 77.33, 77.07, 76.82, 75.53, 67.17, 65.90, 64.00, 62.96, 55.96, 55.77, 26.70, 26.34, 26.18, 25.01.

Resultados y discusión

Para lograr la síntesis de este importante glicoconjugado, inicialmente y de manera paralela se llevó a cabo la síntesis de la azida orgánica **2** y la obtención del alquino terminal **4**, necesarios para llevar cabo la reacción de cicloadición.

En este contexto la obtención de **2** se obtuvo en dos etapas consecutivas, empleado una reacción de doble sustitución "triflacion" para la formación de grupo saliente seguida de una la reacción de azidación, permitiéndonos la obtención de **2** en rendimientos moderados (Sánchez et al., 2021) Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis esteroselectiva de la azida orgánica, a partir de la 1,2: 5,6–Di-*O*-isopropiliden-α-*D*-gluco-furanosa comercial.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo nos permitio determinar la presencia de los principales grupos funcionales dentro de la estructura **2**, en este sentido se observo una banda en 2967 cm^{-1} la cual corresponde a vibración de los grupos metilos característicos de la α-glucosil azida **2**. Por otro lado tambien se aprecia una vibración en una longitud de 2106.84 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 2.

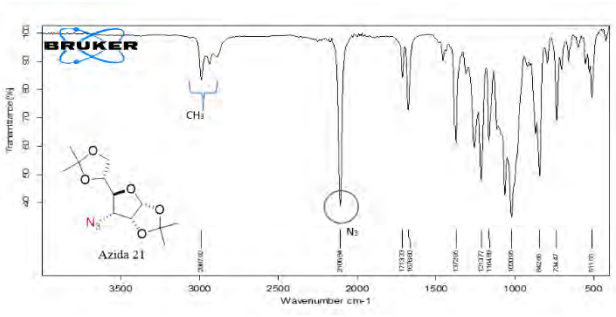
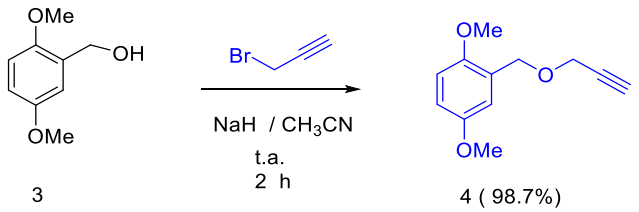


Figura 2. IR para la azida orgánica **2.**

Por otra parte la sintesis del alquino terminal se consiguio al someter al alcohol bencilico a una reaccion de propargilación en condiciones basicas bajo condiciones anhidras, obteniendo el alquino terminal en en un rendimiento del 98%. Esquema 2.



Esquema 2. Obtención del alquino terminal **4** mediante una reacción de S_N2.

El analisis por espectroscopía de infrarrojo nos permitio determinar la presencia de los principales grupos funcionales dentro del alquino terminal **4**, en este sentido se observo una banda en 2015 cm^{-1} la cual corresponde a la vibracion caracteristica del C≡C triple enlace triple enlace, por otra parte una vibracion C≡C-H enlace sencillo con una vibracion en 3284.98 cm^{-1}, de la misma manera la vibracion C=C en 2944 cm^{-1}. Figura 3.

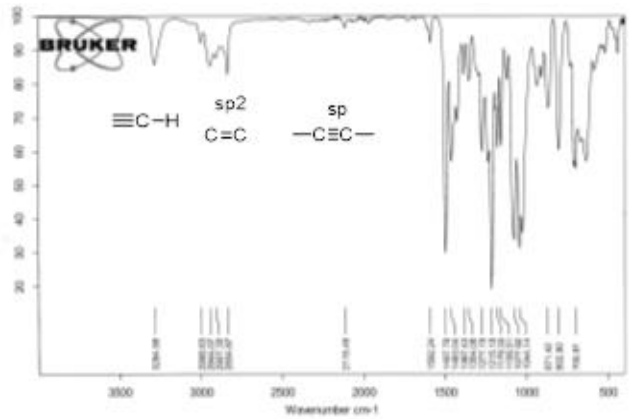
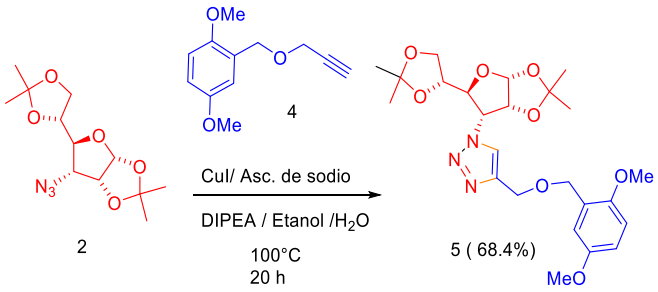


Figura 3. IR alquino terminal 4.

Una vez obtenidos los fragmentos claves la azida orgánica **2** y el alquino terminal **4**, necesarios para poder llevar a cabo la síntesis del potencial inhibidor de la corrosión **5,** nos enfocamos entonces en la reacción de CuAAC catalizada por CuI.

Para llevar a cabo esta transformación 2 y **4** fueron sometidos a una reacción de cicloadición [3+2] empleando como catalizador CuI y como medio de reacción Etanol/ H_2O, bajo calentamiento durante 20 horas, obteniendo de esta manera el hibrido de carbohidrato **5** electrónicamente enriquecido y con rendimientos bastante aceptables. Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de un potencial inhibidor orgánico de la corrosión.

Para la determinación estructural de forma inequívoca de este nuevo glicoconjugado, el análisis de llevo a cabo mediante RMN de ^1H y ^{13}C del producto puro, permitiéndonos observar la presencia de una señal simple correspondiente a la señal vinílica el H del anillo triazólico en 7.82 ppm y que integra para 1H, otra de las señales claves fue una señal doble en 5.98 ppm que integra para 1H correspondiente al protón anomérico del anillo furanóico, de igual forma el análisis de 13 C, permitió determinar que el número de carbonos corresponde a la estructura propuesta **5**. Figura 4 y 5.

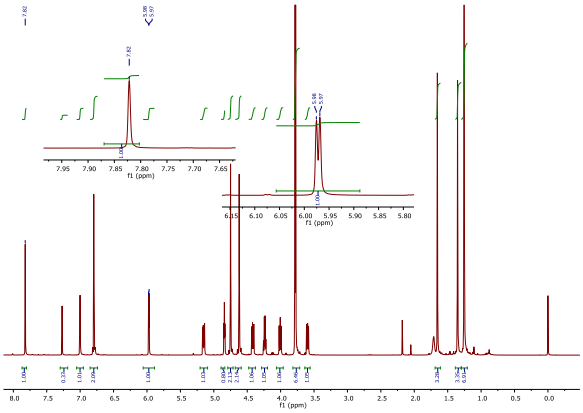


Figura 4. ^1H RMN para el glicoconjugado **5.**

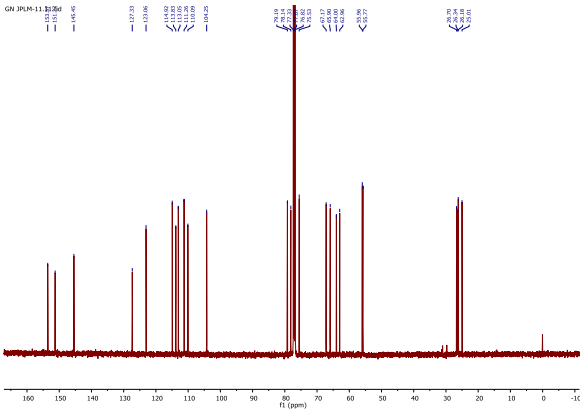


Figura 5. ^{13}C -RMN para el glicoconjugado **5.**

Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización de un nuevo hibrido de carbohidrato-triazol-benzil 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 evaluarlo como inhibidor orgánico de corrosión. El nuevo glicoconjugado fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de Infrarrojo (IR), RMN ^{1}H ^{13}C.

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

J. P. L. M, agradece al CONACYT por su beca de ayudante de investigación SNI. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

He X-P, Zeng Y-L, Zang Y, Li J. [2016]. Carbohydrate CuAAC click chemistry for therapy and diagnosis. *Carbohydr. Res*. 429, 1–22.

Fayomi O. I, Oluwadare G. A, Fakehinde O. B, Akande I. G, Nwachia W, Oziegbe U, Russell A. J. (2019). Evolution of physical and mechanical characteristics of deposited composite coatings on A356 mild steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,* 1-5.

Espinoza Vázquez A, Orozco- Cruz R, Figueroa I, Cedillo-Valverde G., Lomas-Romero L., Ramírez Domínguez, E. Síntesis y evaluación electroquímica de la corrosión de la α-D-alofuranosa, en medio salino, *Revista Tendencia en Docencia e Investigación*, 7, 311-315.

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. Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid Medium (2019). *Int. J. Electrochem. Sci*. 14, 9206 – 9220

Sánchez-Eleuterio A, Lomas- Romero Leticia, Gutiérrez Carrillo A. Corona- Sánchez R. (2021). Síntesis de un potencial órgano-catalizador prolina-triazol-carbohidrato *Revista Tendencia en Docencia e Investigación*. 7, 457-461.

Síntesis de un análogo del Violaceoid A empleando como paso clave una reacción secuencial de demetilación deshidratación

Tiscareño Ferrer Arisbeth[1], Cruz Gregorio Silvano[2], Sánchez Eleuterio Alma[1]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Centro de Investigacion de la Facultad de Ciencias Quí micas, Benemerita Universidad Autonoma de Puebla (BUAP), 14 Sur Esq. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Puebla, C.P. 72570, Mexico.

*Autor para correspondencia: alsael@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-2573-7087

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Violaceoid A,
carboxilacion,
regioselectiva

Keywords:
Violaceoid A,
carboxylation,
regioselective

RESUMEN

En este trabajo se reporta una síntesis corta y eco amigable para la obtención de un análogo del Violaceoid A, importante agente anticancerígeno. Esta ruta sintética permite obtener de un potencial agente anticancerígeno en dos etapas principales. Por un lado, se llevó a cabo una reacción de carboxilación para la incorporación de un nuevo enlace C-C empleado como agente electrofílico al bióxido de carbono (hielo seco), la posterior reacción de desmetilación-deshidratación en un solo paso y como reacción principal nos permitió obtener al análogo en tan solo 4 pasos y en rendimientos bastante aceptables, el cual fue caracterizado por RMN-^{1}H y ^{13}C. Este derivado se puede utilizar en el tratamiento del cáncer.

ABSTRACT

In this work, a short and eco-friendly synthesis is reported to obtain an analog of Violaceoid A, an important anticancer agent. This synthetic route offers to obtain a potential anticancer agent in two main stages. On the one hand, a carbonylation reaction was carried out for the incorporation of a new C-C bond used as an electrophilic agent to carbon dioxide (dry ice), the subsequent demethylation-dehydration reaction in a single step and as the main reaction allowed us obtain the potentially anticancer analog in just 4 steps and in quite acceptable yields, which was characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR. This derivative can be used in the treatment of cancer.

Introducción

Un gran número de compuestos orgánicos con actividad biológica muestran ser objetivos de síntesis atractivos debido a su simpleza estructural e interesante actividad biológica, Sugawara y *col.* [Sugawara *et al.*; 2014] reportaron una serie de hidroquinonas alquiladas A-D, las cuales mostraron una importante actividad citotóxica sobre líneas celulares siendo el Violaceoid A la que mostró una importante inhibición del crecimiento de diversas líneas celulares-tumorales humanas. Figura 1.

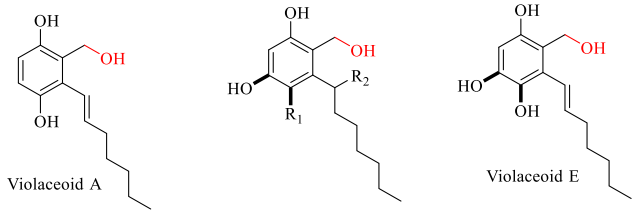


Figura 1. hidroquinonas biológicamente activas.

En este contexto en el 2018 el grupo de Isamu Shiina, (Shinna *et al*, 2018) reportaron la primera síntesis total del Violaceoid A en 10 etapas, así como la síntesis asimétrica del Violaceiod B. Después de una serie de pruebas biológicas, ellos resaltaron que solo el Violaceoid A mostraba actividad biológica anticancerígena. Recientemente se demostró que el Violaceoid E inhibía la activación transcripcional del virus de la leucemia bovina (VLB), Murakami y col. (Murakami *et al*., 2021), así como una síntesis concisa de los violaceoid A y C, Narita y col. (Narita *et al*., 2021).

La relevancia biológica del Violaceoid y sus derivados, han motivado a nuestro grupo de trabajo para llevar cabo la síntesis de un análogo sintético **4**, con promisorias expectativas anticancerígenas, en tan solo 4 etapas.

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 un espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente

Reacción de Grignard

1-(2,5-dimetoxifenil)heptan-1-ol (1)

En un matraz redondo provisto de un agitador, se colocó el Mg° metálico (0.220 g, 9.026 mmol) suspendidos en 15 mL de THF recién destilado, se calentó a reflujo moderado y se adicionó entonces el halogenuro de alquilo (1.19 g, 9.026 mmol). Se deja bajo calentamiento a reflujo constante por 40 min y una vez formado el reactivo de Grignard, el crudo de reacción se enfrió a 0°C, para posteriormente adicionar vía cánula el aldehído bencílico (1 g, 6.01 mmol). Una vez terminada la adición, el crudo de reacción se mantuvo en agitación a 25°C por 2 horas más. El monitoreo de la reacción se llevó a cabo mediante CCF. Al termino de este tiempo, se adicionó agua (1 mL), la fase orgánica se extrajó con acetato de etilo y la disolucion se secó con Na_2SO_4 anhidro.

La fase organica se evaporó a sequedad a presión reducida, y el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (silica gel, hexano: acetato de etilo, 10:1). obteniendo el producto **1** como un sólido cristalino café claro con un punto de fusión de 34-36 °C, y un 70.89 % de rendimiento. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 3382, 3000, 2919, 1496, 1044. NMR ^{1}H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ (ppm) 6.89-6.71 (m, 3H), 4.81 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 2.57 (s.a, 1H)1.78-1.68 (m, 2H), 1.27 (m, 8H), 3.0 (d = 6.9 Hz, 3 H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) 153.7, 150.74, 133.96, 113.15, 112.3, 111.5, 70.9, 55.8, 55.7, 37.4, 31.8, 29.2, 26.9, 22.6, 14.0

Reacción de carbonilación del anillo aromático mediante una reacción de orto-litación

2-(1-hidroxiheptil)-3,6-dimetoxibenzoico 2

En un matraz de fondo provisto de un agitador magnético, a 0°C, se colocó el alcohol bencílico comercialmente disponible (0.320, 1.26 mmol) disueltos en 4.5 mL de THF recién destilado, y se adicionó *n*-BuLi (0.99 mL, 2.5 molar) y terminada la adición el crudo de reacción se calentó a reflujo por 1 hora más. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se enfrió a -15°C, entonces se adicionaron gránulos de hielo seco hasta la saturación. Finalmente, la suspensión resultante es dejada en agitación constante a -15 °C por dos horas más y luego a temperatura ambiente por 2 horas. El monitoreo de la reacción se llevó a cabo mediante CCF. Al termino de este tiempo, se adicionó agua (1 mL), la fase orgánica se extrajó con acetato de etilo y secó con Na_2SO_4 anhidro. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida, el crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, con un sistema de disolventes hexano acetato (2:1), obteniendo **2** como un sólido blanco con un punto de fusión de 94 – 96 °C y en un rendimiento del 30 %. **FT-IR/ATR Vax:** cm^{-1}: 3366, 2955, 2854, 1593. NMR ^{1}H (400 MHz, Cloroformo-*d,* ppm): δ 7.66 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.82 (m, 1H), 4.09 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 1.75 (m, 2), 1.31 (m, 6H), 0.90 (m, 3H). NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ

153.83, 150.85, 134.09, 113.26, 112.39, 111.63, 71.02, 55.91, 55.81, 37.53, 31.92, 29.32, 26.13, 22.75, 14.21.

Reacción de desmetilación-deshidratación

(E)-2-(hept-1-en-1-il)-6-hidroxi-3-metoxibenzoico-3

En un tubo de cultivo dotado de su respectivo agitador se colocó el ácido carboxílico **2** (0.050g, 0.198 mmol), ioduro de ciclohexilo (0.163 g, 0.792 mmol) disueltos en DMF recién destilada (2.5 mL/mmol). La suspensión resultante se calentó a 100 °C durante 1:5 horas, una vez pasado ese tiempo, la DMF es removida a presión reducida.

El residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (silica gel, hexano: acetato de etilo, 4:1), obteniendo el compuesto **3**, como un sólido amorfo en un rendimiento del 60%. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 3250, 2928, 1497, 1416, 1073. NMR ^{1}H (400 MHz, Cloroformo-*d,* ppm): NMR ^{1}H(400 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.96 (s, 1H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.53 (s, 1H), 6.18 (dt, *J* = 15.9, 7.0 Hz, 1H), 4.79 (s, 2H), 3.81 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.20 (qd, *J* = 7.1, 1.6 Hz, 2H), 1.51 – 1.40 (m, 2H), 1.32 (dd, *J* = 7.2, 3.2 Hz, 6H), 0.89 (td, *J* = 7.0, 4.9 Hz, 3H). RMN-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 149.93, 149.66, 132.55, 127.97, 123.63, 123.43, 113.95, 111.18, 64.44, 56.42, 33.41, 31.50, 29.13, 22.59, 14.12.

Reacción de reducción de grupo carbonilo

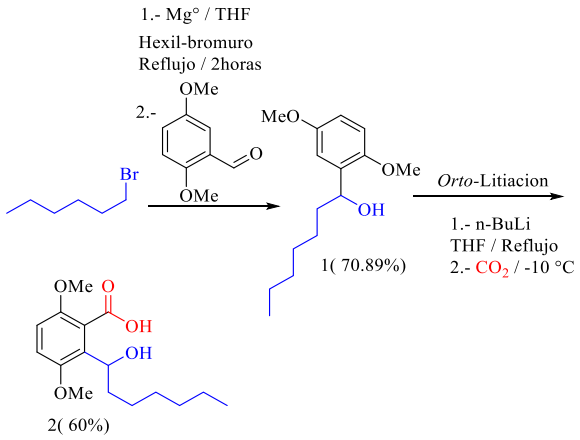
(E)-3-(hept-1-en-1-il)-2-(hidroximetil)-4-metoxifenol-4

En un matraz de fondo redondo provisto de su respectivo agitador, a 0°C, se colocó el correspondiente ácido carboxílico **3** (0.050 g, 0.189 mmol) disueltos en 2 mL de THF recién destilado, se adiciona entonces lentamente el agente reductor $LiAlH_4$ (0.017g, 0.473mmol), la suspensión resultante se deja en agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido ese tiempo y consumida la materia prima, se adicionó 1 mL de agua y la fase orgánica se extrajó con acetato de etilo y se secó con Na_2SO_4 anhidro, la fase orgánica se evapora a sequedad a presión reducida, el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (silica gel, hexano: acetato de etilo, 2:1), obteniéndose **4**, en un 80% rendimiento como un aceite amarillo. **FTIR:** (ATR cm^{-1}): 3650, 2928, 1497, 1416. NMR ^{1}H (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.98 (s, 1H), 6.65 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.21 (dt, *J* = 15.9, 7.0 Hz, 1H), 4.81 (s, 2H), 3.84 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.23 (qd, *J* = 7.1, 1.6 Hz, 2H), 1.51 – 1.43 (m, 2H), 1.38 – 1.28 (m, 6H), 0.91 (td, *J* = 6.9, 4.8 Hz, 3H). NMR-^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.05, 149.78, 132.66, 128.09, 123.75, 123.54, 114.07, 111.30, 64.55, 56.54, 33.53, 31.62, 29.25, 22.71, 14.23.

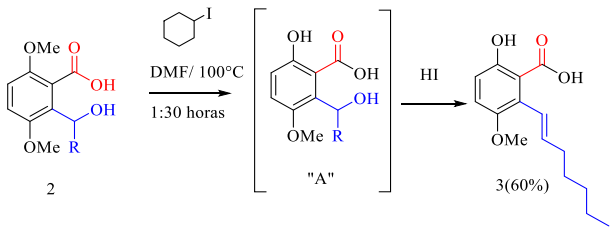
Resultados y discusión

Para llevar a cabo la síntesis de nuestro análogo de interés **4**, nuestra síntesis comenzó con la obtención del intermediario clave el ácido carboxílico **2**, siguiendo el protocolo reportado por White y *col*. (White *et al*.; 2017). Con el propósito de incorporar la cadena alquílica sobre el anillo aromático, inicialmente el aldehído bencílico es sometido a una reacción de Grignard, llevando a la obtención del derivado orgánico **1** en muy buenos rendimientos. La posterior reacción de carboxilación sobre el alcohol bencílico **1**, a través de una reacción de orto-litiación dirigida sobre el anillo aromático y empleando como fuente electrofílica CO_2 a partir de "hielo seco", siendo una etapa de síntesis amigable con el ambiente y por supuesto económica, nos permitió la obtención en rendimientos moderados de este importante intermediario clave **2**. Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del alcohol benicilico **2.**

Una vez obtenido el ácido carboxílico **2**, este fue tratado en condiciones de desmetilación esperando la formación del producto de desmetilación "A", sin embargo, después del análisis espectroscópico de RMN ^{1}H posterior a la purificación se logró demostrar solo la formación del producto de desmetilación -deshidratación **3** favorecido por el HI liberado en el seno de la reacción a partir del ioduro de ciclohexilo**.** Esquema 2**.**



Esquema 2. Reacción de desmetilación-deshidratación.

A través del análisis espectroscópico de ^{1}H RMN para el producto de desmetilación-deshidratación **3**, se logró demostrar la presencia de las señales vinílicas (Hv y Hv´) pertenecientes al doble enlace en 6.19 (señal múltiple) y 6.63 ppm (señal doble) ppm, que integran para 1H cada una; por otra parte, una señal simple en 3.73 ppm que integra para 3H correspondiente al grupo metilo O-Me aromático. De igual forma a través del análisis de RMN ^{13}C, se identificaron 15 señales correspondientes a los carbonos de la estructura propuesta. Figuras 2 y 3.

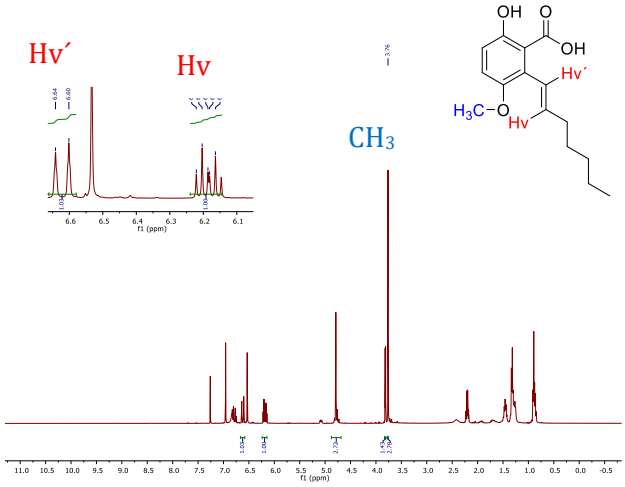


Figura 2. RMN-^{1}H para el producto de desmetilación-deshidratación 3.

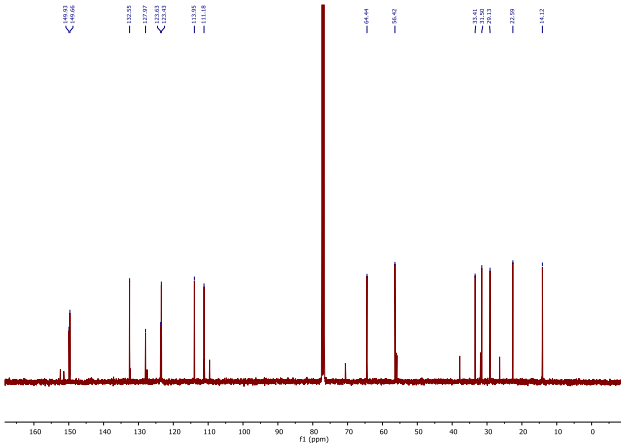
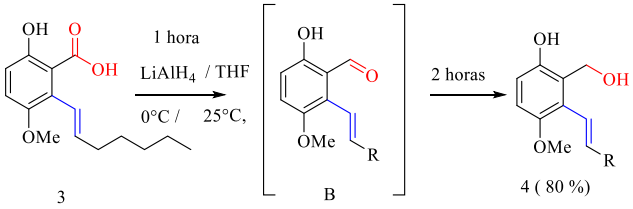


Figura 3. RMN-^{13}C para el producto de desmetilación-deshidratación 3.

Finalmente, y con el propósito de obtener la olefina **4** (análogo del Violaceoid A) a partir de la reducción del correspondiente acido **3**, este fue tratado con $LiAlH_4$ durante 2 horas. De esta forma el análogo **4**, fue obtenido en buenos rendimientos. Esquema 3.



Esquema 3. Obtención del alcohol **4** en condiciones reductivas

Finalmente, mediante el análisis espectroscópico de RMN-^{1}H para el producto de reducción 4, se logró demostrar nuevamente la presencia de las señales vinílicas (Hv y Hv´) pertenecientes al doble enlace en 6.21 (señal múltiple) y 6.65 ppm (señal doble), que integran para 1H cada una; por otra parte, se observa una nueva señal simple en 4.81 ppm y que integra para 2H, correspondiente a los hidrógenos bencílicos Hb y Hb´. De igual forma a través del análisis de RMN-^{13}C se identificaron 15 señales de los carbonos correspondientes a la estructura propuesta. Figura **4** y **5**.

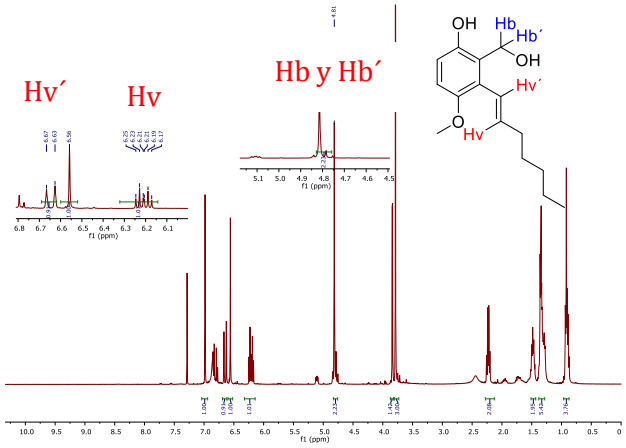


Figura 4. RMN -^{1}H para el producto de reducción 4.

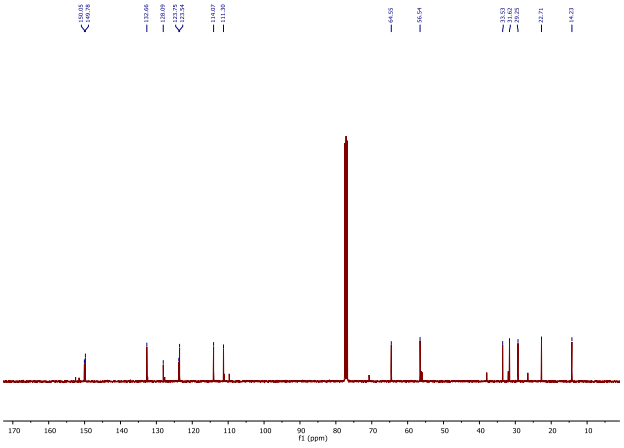


Figura 5. RMN ^{13}C para el producto de reducción 4.

Conclusiones

Se sintetizo el análogo 4 a través de una ruta que consta de **4** pasos, empleando como etapas clave, una reacción consecutiva de desmetilación-deshidratación en presencia de ioduro de ciclohexilo y una reacción de carbonilación empleando trozos de hielo seco como fuente de CO_2, una alternativa extremadamente barata y amigable con el medio ambiente.

Finalmente, a través de métodos espectroscópicos de IR y RMN C-^{1}H y ^{13}C, se logró demostrar la existencia de cada intermediario y producto final de esta ruta sintética. Este análogo tiene con una potencial actividad biológica,

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

A. T F. agradece al Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-A. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

Murata, T, Kuboki, T, Ishikawa R, Saito, T, Taguchi S, Takeuchi K, Hatano E, Shimonaka M, Shiina I. [2018]. Total Synthesis of Violaceoid A and (−)- an (+)-Violaceoid BJ. *Journal of Nat. Prod.* 81, 2364−2370.

Murakami-Kawai M, Kamisuki S, Hisanobu S, Tsurukawa Y, Uchiyama J, Sakaguchi M, Tsukamoto K. [2021]. Specific antiviral effect of violaceoid E on bovine leukemia virus Hironobu Murakami, *Virology* 562, *1–8*

Narita K, Kimura R, Satoh H, Watanabe K, Yoshimura Y. [2021]. Concise Synthesis of Violaceoids A and C. *Chem. Pharm. Bull.* 69, 232–235.

Parsons P. J, Jones R. D, Walsh-Lee J, Allen L. A. T, Onwubiko A, Preece, L, Board, J, Withe A. J. P. [2017]. An Approach to the Core of Lactonamycin. *Org. Lett.* 19, 2533−2535.

Yusuke M. Y, Takemoto, K.; Kamisuki, S., Inoue, N.; Takasaki, A.; Takeuchi, T.; Mizushina, Y.; Sugawara, F. [2014]. Cytotoxic Alkylated Hydroquinone, Phenol, Cyclohexenone Derivatives from *Aspergillus violaceofuscus* Gasperini. *Journal of Natural Products* 77, 5, 1236-1240.

Síntesis de heterociclos tipo 1,2 isopropiliden-α-D- ribofuranosa- triazol-prolina

Rodríguez Estrada Diana Berenice, Ramírez Domínguez Elsie*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

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

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
carbohidratos,
triazol- aminoacido,
α, D- ribofuranosa

Keywords:
Carbohydrates,
triazole- aminoacid,
α, D- ribofuranose

RESUMEN

Los carbohidratos contienen grupos hidroxilos primarios y secundarios que pueden transformarse en otros grupos mediante reacciones entre las que podemos resaltar la oxidación - reducción. En este trabajo se obtuvo un heterociclo híbrido 1,2,3-triazol 1,4-disustituido a partir de la α, D glucofuranosa y la *trans*-4-hidroxi-*L*-Prolina mediante una reacción de ciclo adición [3+2] en condiciones térmicas empleando como catalizador yoduro de cobre (I), seguido de una secuencia de reacciones de desprotección- oxidación- reducción para la obtención del derivado triazol-aminoácido α, D-ribofuranosa producto con potencial actividad como organocatalizador y de inhibición de la corrosión y/o biológica. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de hidrogeno y carbono 13.

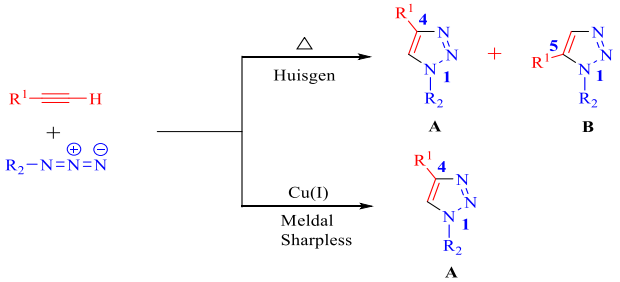
ABSTRACT

Carbohydrates contain primary and secondary hydroxyl groups that can be transformed into other groups by reactions among which we can highlight the oxidation-reduction. In this work, a 1,2,3-triazole 1,4-disubstituted hybrid heterocycle was obtained from α D-glucofuranose and trans-4-hydroxy-L-Proline by a [3+2] cycloaddition reaction under thermal conditions using copper(I) iodide as catalyst, followed by a sequence of deprotection-oxidation-reduction reactions to obtain the triazole-amino acid derivative, α D-ribofuranose, a product with potential organocatalytic, corrosion inhibition and/or biological activity. The obtained products were characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance of hydrogen and carbon 13.

Introducción

La química de carbohidratos es relevante en biología y en síntesis orgánica por su inherente quiralidad, razón por la cual han sido ampliamente utilizados en la obtención de nuevos compuestos mediante la transformación química de sus grupos hidroxilos primarios y secundarios, siendo la oxidación - reducción una de las reacciones más empleadas para la transformación de los grupos hidroxilos y han servido como intermediarios en numerosas aplicaciones (Bashiardes et al; 2005).

Otro grupo de compuestos con gran interés son los 1, 2, 3 triazoles, ya que forman parte de moléculas con actividad farmacológica: Actividad anti-VIH (Álvarez et al; 1994), antibacteriana (Genin et al; 2000) y anticáncer (Fan y Katritzky, 1996), etc. Estos compuestos heterociclos han sido empleados como intermediarios en aplicaciones industriales tales como la preparación de tintes, agentes anticorrosivos, foto estabilizadores, materiales fotográficos y agroquímicos (Fan y Katritzky, 1996). En nuestro laboratorio de química de materiales, hemos demostrado su utilidad como inhibidores orgánicos de la corrosión de metales (Hernández et al; 2020). En 1963 Huisgen (Huisgen, 1963) describió la reacción, que permitió la primera síntesis de 1, 2, 3-triazoles, mediante una reacción de ciclo adición [3+2] entre una azida orgánica y un alquino terminal, en condiciones térmicas, posteriormente y casi simultáneamente Meldal (Tornoe et al; 2002) y Sharpless (Rostovtsev et al; 2002) de manera independiente publicaron una metodología regioselectiva del 1,2,3-triazol 1,4 disustituido, usando como catalizador al cobre primero usando directamente el CuI y el segundo generándolo "in situ" mediante la reducción de una sal de cobre (II) con ascorbato de sodio, (Esquema **1**).



Esquema 1. Reacciones de ciclo adición [3+2].

Bajo el mismo contexto podemos resaltar a los aminoácidos como moléculas de gran importancia para los seres vivos, la estructura general de un alfa-aminoácido se establece por la presencia de un carbono central (alfa) unido a un grupo carboxilo, un grupo amino, un hidrógeno y una cadena lateral R. Figura 1.

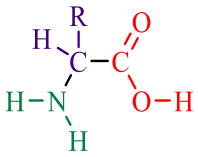
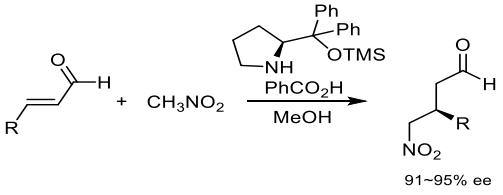


Figura 1. Estructura de un alfa aminoácido.

Los aminoácidos, a menudo conocidos como bloques de construcción de las proteínas, son compuestos que desempeñan muchas funciones biológicas. Son necesarios para procesos vitales como la construcción de proteínas y la síntesis de hormonas y neurotransmisores. Algunos también pueden tomarse en forma de suplemento para aumentar el rendimiento deportivo o mejorar el estado de ánimo. Se clasifican como esenciales, condicionalmente esenciales o no esenciales dependiendo de varios factores. Todos los aminoácidos, excepto la prolina, contienen un grupo amino primario. La prolina contiene un grupo amino secundario incorporado a un anillo de cinco miembros. Diferentes grupos de investigación han reportado derivados de prolina como organocatalizadores en reacciones orgánicas asimétricas y moléculas con actividad biológica (Seeberger y Werz, 2005; Garcia, 2009; Mager y Zeitler, 2010).

Un organocatalizador se define, como una molécula orgánica que no contiene un metal que en cantidades subestequiométricas acelera una reacción. La organocatálisis es una de las áreas de más rápido crecimiento en la química preparativa moderna los organocatalizadores suelen ser productos naturales. A manera de ejemplo podemos mencionar una adición catalítica enantioselectiva directa de nitroalcanos a aldehídos α, β-insaturados utilizando difenilprolinol silil éter como como organocatalizador (Gotoh, 2007) (Esquema **2)**.



Esquema 2. Adición enantioselectiva catalizada por un derivado de L-prolina.

En este trabajo se describe la obtención de una molécula hibrida derivada de carbohidrato-triazol-prolina con el objetivo de emplearlo como organocatalizador e inhibición de corrosión.

Metodología

Las temperaturas de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. 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 del precursor 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-D-alofuranosa 1

En un matraz de bola, se preparó una solución de (630 mg, 2.42 mmol) de 1,2:5,6- Di-O-isopropiliden-a-D-glucofuranosa (**4**) en 8 mL de diclorometano seco y se llevó a una temperatura de -10 °C, después se agregaron (0.3 mL, 3.63 mmol) de C_5H_5N y posteriormente (0.5 mL 2.90 mmol) de anhídrido tríflico, TfO_2, la reacción se dejó a esta temperatura por 1 hora, se filtró y se evaporó a presión reducida. Enseguida el triflato se disolvió en 3.5 mL de DMF seca y se agregaron (1.2 mL 1.21 mmol) de TBAF y (449.5 mg, 7.26 mmol) de NaN_3, la reacción se llevó a reflujo por 1 hora y posteriormente se extrajo con una mezcla H_2O/EtOAc 1:1, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando una mezcla de Hex/EtOAc 9:1, obteniendo 460 mg de azida **1**. Liquido incoloro, rendimiento de 40%. Los datos espectroscópicos coinciden, con los reportados previamente (Pacheco, 2020).

Síntesis de etil-(2S,4S)-4-azida 2(hidroxidifenil-metilo)-pirrolidina-1-carboxilato 2

Siguiendo la metodología (Yan-Ning et al. 2008) se sintetizó el compuesto **2**.

Preparación de (6R)-1,1-difenil-6-(prop-2-yn-1-iloxi) tetrahidro-1H,3H-pirrolo[1,2-c]oxazol-3-ona 3

En un matraz de bola se depositó el derivado **2** bajo atmosfera de nitrógeno, (0.4 g, 1.1716 mmol), se disolvió el producto con THF anhidro (3 mL), se llevó a -10 °C en agitación y se adicionó el hidruro de sodio (0.06 g, 0.3514 mmol) la reacción se dejó a esta temperatura por 5 minutos y posteriormente se agregó el bromuro de propargilo (0.12 mL, 0.3514 mmol), la reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 4 horas, monitoreándose por TLC, obteniéndose el producto **3**, la mezcla de reacción se neutraliza con agua y se extrae 3 x 10 mL con acetato de etilo, la mezcla se filtra y se hacen lavados con Acetato de etilo, el disolvente se eliminó al vacío, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando una mezcla de Hex/EtOAc 20:1.

Se obtuvieron 0.1469 g del derivado propargilado **3**. Liquido blanco, con un rendimiento del 38%, muy superior al 19% descrito previamente. Los datos espectroscópicos coinciden, con los reportados previamente (Mihali et al; 2014).

Síntesis del carbohidrato- triazol-prolina

En un tubo de reacción sellado provisto con una barra de agitación magnética se adicionó la azida **1** (0.09 g, 0.3156 mmol), la prolina propargilada **3** (0.1 g, 0.357 mmol), el yoduro de cobre (0.01 g, 0.0701 mmol) la disopropiletilamina (0.7 ml, 0.1427 mmol) y el ascorbato de sodio (0.006 g, 0.035) posteriormente se disolvió en una mezcla EtOH/H_2O 3:1 (2.5 ml) y se llevó a agitación en un baño de aceite a 100 °C durante 12 horas, monitoreándose por TLC. La reacción extrajo con acetato de etilo 3 x 5 mL el disolvente se eliminó al vacío y el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando una mezcla de Hexano/Acetato de etilo 2:1, obteniendo 0.1884 g del triazol **4**, como un aceite amarillo, en rendimiento del 95%. Los datos espectroscópicos coinciden, con los reportados previamente (Farfán, 2021)

Síntesis del diol

Obtención de 1-((3aR,5S,6R,6aR)-6-(4-((((3R,5S)-5-(hidroxidifenilmetil)pirrolidin-3-il)oxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-5-il)etano-1,2-dio 5

En un tubo de reacción con una barra de agitación magnética se adicionó el triazol **4** (0.1648 g, 0.2982 mmol) y 2 mL de una solución de HCl/EtOH/H_2O (1:25:24), la mezcla de reacción se puso en agitación a temperatura ambiente por 12 horas, monitoreándose por TLC. La mezcla de reacción se llevó a pH=7, mediante la adición de una solución saturada de bicarbonato de sodio y se extrae 3 veces con acetato de etilo y el disolvente se eliminó al vacío. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando una mezcla de Hexano/Acetato de etilo 2:1, obteniendo 0.100 g del Producto **5**. Solido blanco, rendimiento de 62%. p.f. 87 °C

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (s, 1H) 7.57 – 7.53 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 8H), 6.26 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.13 (dd, J = 4, 8 Hz, 2H), 4.86 (dd, J = 8, 12 Hz, 1H), 4.61 (dd, J= 12, 32 Hz, 2H), 4.44 (dd, J = 4, 12 Hz, 1H), 4.24 (m, 2H), 4.01 (dd, J = 4, 12 Hz, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.67 (dd, J = 4, 12 Hz, 1H), 3.25 (d, J = 16 Hz, 1H), 2.80 (m, 1H), 2.19 (s, 1H), 1.94 (dd, *J* =8, 16 Hz , 1H), 1.70 (m, 2H), 1.61 (s, 3H), 1.40 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.44, 142.84, 139.99,

128.81, 128.63, 128.49, 127.88, 126.03, 125.41, 112.60, 106.59, 86.15, 83.31, 79.01, 78.88, 68.92, 67.35, 67.93, 63.86, 62.80, 60.42, 53.67, 38.74, 35.96, 26.65, 26.18

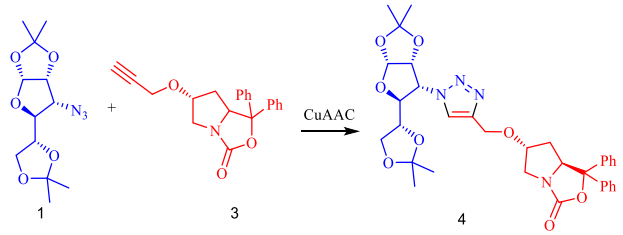
Síntesis del heterociclo ribofuranosa-triazol-prolina

En un tubo de reacción con una barra de agitación magnética se adiciona el derivado **5** 0.1g (0.1809 mmol), y se disuelve en etanol (2 mL) y se agregó el peryodato de sodio 0.05g (0.2352 mmol), y agua destilada (0.5 mL), la reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 30 minutos, monitoreándose por TLC una vez que se obtiene el aldehído correspondiente se adiciona "in situ" borohidruro de sodio 0.013g (0.3619 mmol) y etanol (1 mL), la reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 15 minutos más, monitoreándose, se adiciona agua (1 mL) y se extrae 3 x 2 mL con acetato de etilo, el disolvente se eliminó al vacío y el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando una mezcla de Hexano/Acetato de etilo 1:1, obteniendo 0.052 g. de producto **6**. Liquido amarillo, rendimiento de 55%.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 (s, 1H) 7.54 – 7.52 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 8H), 6.25 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.14 (d, J = 4 Hz, 1H), 5.07 (d, J = 4,Hz, 1H), 4.85 (dd, J= 4, 12 Hz, 1H), 4.63 (m, 1H), 4.58 (m, 2H), 4.23 (m, 1H), 4.04 (dd, J= 8, 12 Hz 1H), 3.58 (dd, J = 4, 12 Hz, 1H), 3.27 (d, J = 12 Hz, 1H), 2.16 (s, 1H), 1.93 (dd, 8, 12 Hz 1H), 1.77(s, *J* =8, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.39 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 160.41,144.58, 142.87, 139.99, 128.63, 128.49, 128.47, 127.87, 126.04, 123.48, 112.69, 105.56, 85.93, 83.72, 79.05, 78.82, 67.34, 65.65, 62.72, 59.70, 53.70, 23.63, 26.22.

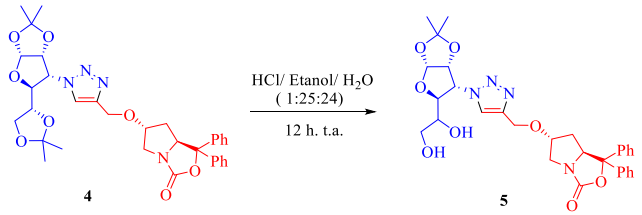
Resultados y discusión

Se obtuvieron los productos de partida **1**, **3** y **4** utilizando la metodología previamente reportada en un proyecto de integración en ingeniería química desarrollado en el laboratorio de química de materiales (Farfán, 2021; Pacheco, 2020), mejorando el rendimiento del producto de partida **3** en un aumento del 19% al 38%. Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de un nuevo triazol.

La formación del reactivo intermedio glucoconjugado **5**, se llevó a cabo mediante la hidrólisis ácida del producto de partida **4**, que generó el diol correspondiente. Esquema 4.



Esquema 4. Obtención del reactivo intermedio glucoconjugado **5** por medio de hidrólisis ácida del producto de partida **4**.

La caracterización del diol **5** se corroboró mediante espectroscopia de infrarrojo en donde se observa una señal ancha en 3461.02 cm^{-1} correspondiente a los dos grupos hidroxilos de los carbonos 5 y 6 respectivamente, así como una banda débil 2251.81 cm^{-1} de los nitrógenos que forman parten del anillo triazólico y una banda de intensidad media en 1748.44 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo que pertenece a la oxazolidinona del producto **5** (Figura **1**).

En la elucidación también se analizó mediante resonancia magnética nuclear de hidrogeno donde se observó solo dos señales pertenecientes a los grupos metilos en 1.31 y 1.51 partes por millón del carbono 1 y 2 del anillo del carbohidrato con lo que se comprobó la desprotección de los carbonos 1 y 2 además de aparición de las 26 señales de hidrógenos correspondientes al compuesto **5** (Figura **2**).

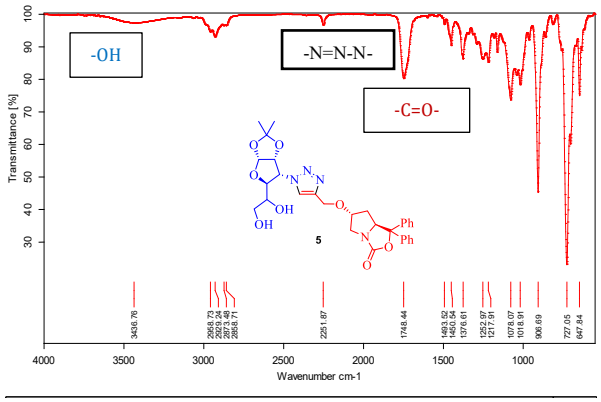
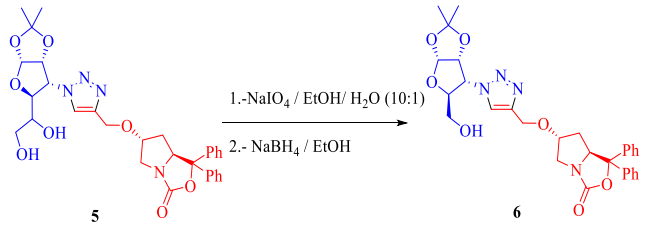


Figura 2. Espectro de IR del compuesto desprotegido **5.**

El producto final heterociclo híbrido (glucoconjugado) ribofuranosa-trazol-prolina **6** se preparó mediante una reacción de deshomologacion (oxidación-reducción) del reactivo intermedio **5** empleando como agente oxidante al peryodato de sodio y como agente reductor borohidruro de sodio en etanol. Esquema 5.



Esquema 5. Deshomologación del reactivo intermedio **5** para la obtención del heterociclo híbrido ribofuranosa-trazol-prolina **6.**

La estructura del producto **6** se elucidó también mediante espectroscopia de infrarrojo donde se observa una disminución en la banda ancha correspondiente al grupo hidroxilo generado en la deshomologación observándose en 3461.02 cm^{-1} en donde se siguen manteniendo las señales observadas para el derivado **5** como son una banda débil en 2251 cm^{-1} de los nitrógenos que forman parte del anillo triazólico y una señal en 1748.78 cm^{-1} que pertenece al carbonilo de la oxazolidinona (Figura 3).

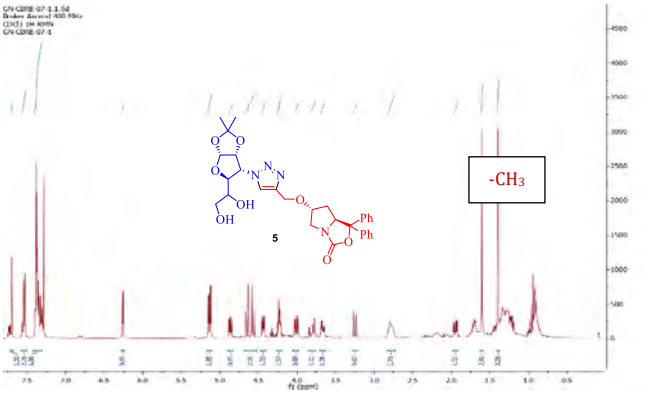


Figura 3. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrogeno del diol **5**.

La figura 4 muestra el Espectro de Infrarrojo del derivado ribofuranosa-triazol- L-prolina **6.**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrogeno se pueden observar 2 señales múltiples en 3.0 y 3.6 partes por millón que equivalen a los dos hidrógenos correspondientes al carbono 5 del derivado **6** y ya no se observan las 2 señales en 3.65 y 3.84 partes por millón que aparecen en el carbono 6 del derivado **5** obtenido mediante una secuencia de oxidación-reducción corroborando así, que se logró transformar la α-D glucofuranosa al derivado α-D ribofuranosa, ver figura 5.

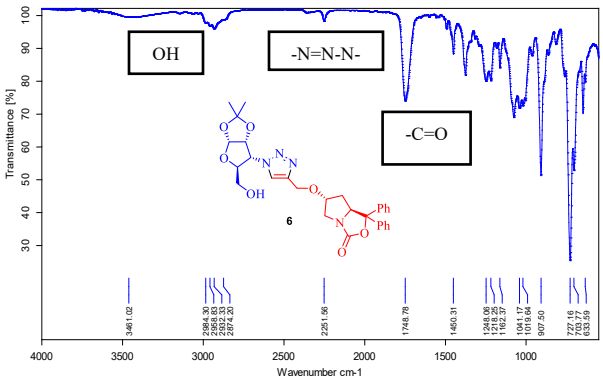


Figura 4. Espectro de Infrarrojo del derivado ribofuranosa-triazol- L-prolina **6.**

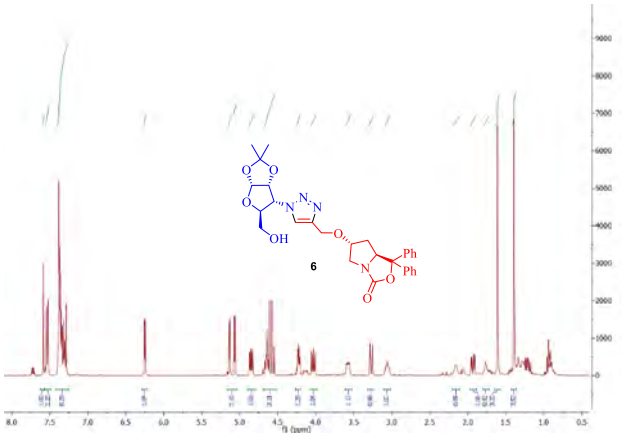


Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrogeno del Heterociclo hibrido 1,2,3-triazol 1,4 disustituido **6**.

Conclusiones

Se mejoró el rendimiento del producto de partida alquino terminal (6R)-1,1-difenil-6-(prop-2-yn-1-iloxi) tetra hidro -1H, 3H-pirrolo[1,2-c]oxazol-3-ona **3**

Se obtuvo en buen rendimiento y alta pureza el glucoconjugado, como un heterociclo híbrido ribofuranosa-triazol-L prolina **6**, como producto final, en buen rendimiento y alta pureza.

Se sintetizó un potencial organocatalizador.

La estructura del glucoconjugado **4**, permite futuras funcionalizaciones, que darían origen a una gran variedad de compuestos de nuevos heterociclos.

Agradecimientos

Agradecimiento a la UAM-I, BUAP, UAM-A por el apoyo brindado para la determinación de RMN de ^{1}H y ^{13}C en un equipo Bruker de 500 MHz, 400 MHz y al laboratorio de docencia, por el apoyo para determinar los espectros de IR en el equipo Bruker Ascend-400.

Referencias

Álvarez. R, Velázquez S, San-Felix, A. Aquaro, S. Clerc E, De. Perno C. F, Karlsson A, Balzarini J, Camarasa M. J. (1994). 1,2,3-Triazole-[2',5'-bis-O-(tert-butyldimethyl silyl)-beta-D- ribofuranosyl]-3'-spiro-5"-(4"-amino-1",2" -oxathiole 2",2"-dioxide) (TSAO) analogues: synthesis and anti-HIV-1 activity. *J. Med. Chem. 3*, 4185.

Bashiardes G, Cano C, Mauzé B, (2005). Regio- and Enantioselective Synthesis of Novel Functionalized Pyrano-pyrrolidines by 1,3-Dipolar Cycloaddition of Carbohydrates. *Synlett Curr. Org. Chem. 4*, 587-590.

Fan W. Q, Katritzky A. R., (1996). Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, *ElsevierScience*: Oxford, p. 1. Vol. 4, (Eds.: A. R. Katritzky,C. W. Rees,E. F. Scriven).

Farfán C. Y. (2021). Síntesis del heterociclo alofuranosa-triazol-prolina usando como catalizador a yoduro de cobre (I). Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

García D. Elisa. (2009). Síntesis de nuevos catalizadores basados en prolina y evaluación de su actividad en la reacción aldólica. Universidad Autónoma de Madrid. España.

Genin, M. J, Allwine, D. A, Anderson, D. J, Barbachyn, M. R, Emmert, D. E, Garmon S. A. R, Graber D, Grega K. C, Hester J. B, Hutchinson D. K, Morris J, Reischer R. J, Ford C.W, Zurenko G. E, Hamel J. C, Schaadt R. D, Stapert D, Yagi B. H, (2000). Substituent effects on the antibacterial activity of nitrogen-carbon-linked (azolylphenyl)oxazolidinones with expanded activity against the fastidious gram-negative organisms Haemophilus influenzae and Moraxella catarrhalis. *J. Med. Chem*. 9, *43(5)*, 953-970.

Gotoh H, Ishikawa H, Hayashi Y. (2007). Diphenylprolinol Silyl Ether as Catalyst of an Asymmetric, 3Catalytic, and Direct Michael Reaction of Nitroalkanes with α, β-Unsaturated Aldehydes. *Org. Lett*. 9, 25, 5307–5309.

Hernández E. F, Espinoza A, Rodríguez F. J, Figueroa I. A, Negrón G. E., Ángeles D. (2020). Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem*. Sci. 15, 10028–10039.

Huisgen, R. (1963). Centenary Lecture - 1,3-Dipolar Cycloadditions. Proceedings of the Chemical Society of London. *Angew. Chem*. Int. 2, 633.

Mager I., Zeitler K. (2010). Efficient, Enantioselective Iminium Catalysis with an Immobilized, Recyclable Diarylprolinol Silyl Ether Catalyst. *Organic Letters*, 12(7), 1480-1483.

Mihali V., Foschi F., Penso M., Pozzi G. (2014). Chemoselective Synthesis of N-Protected Alkoxyprolines under Specific. *Eur. J. Org. Chem*. 24, 5351-5355.

Pacheco J. O. (2020). Síntesis de di-isopropiliden-a-D-glucofuranosa-triazol-teobromina, como potencial inhibidor de la corrosión. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Rostovtsev V. V, Green L. G, Fokin V. V, Sharpless K. B, (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. 41*, 2596.

Seeberger, P. H.; Werz, D. B. (2005). Automated synthesis of oligosaccharides as a basis for drug discovery. *Nat. Rev. Drug Discov.* 4, 751–763.

Tornoe. C. W. Christensen C, Meldal. M. J. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *Org. Chem*. 67, 9, 3057–3064.

Yan-Ning N, Ze-Yi Yan, Gao-Qiang Li, Hai-Long Wei, Guo-Lin Gao, Lu-Yong Wu and Yong-Min Liang. (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(8), 912-920.

Síntesis de un glicoconjugado tipo 1,2-isopropiliden-α-D-ribofuranosil-triazol-teofilina

García Nicolás Patricia, Sánchez Eleuterio Alma*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico. C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: alsael@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-2573-7087

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Glicoconjugado, teofilina, ribofuranosil

Keywords:
Glicoconjugate, theophylline, ribofuranosyl

RESUMEN

La síntesis de 1,2,3-triazoles constituyen un extenso campo de investigación dedicado a los glicoconjugados. La teofilina, una xantina ampliamente reconocida por su uso terapéutico en el área de la salud, así como sus derivados, constituyen a un grupo de glicoconjugados con actividad biológica prometedora. En este trabajo se reporta la síntesis de un nuevo glicoconjugado derivado de la teofilina de tipo ribofuranosil-triazol-xantina con promisoria actividad biológica debido a su forma estructural. Este nuevo andamio molecular parte de la alofuranosa-triazol-teofilina, precursor obtenido mediante una reacción de cicloadición [3+2] catalizada por CuI en condiciones térmicas clásicas, él cuál fue obtenido con buen rendimiento y caracterizado mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN ^{1}H).

ABSTRACT

The synthesis of 1,2,3-triazoles constitute an extensive field of research dedicated to glycoconjugates. Theophylline, a xanthine widely recognized for its therapeutic use in the health area, as well as its derivatives, constitute a group of glycoconjugates with promising biological activity. This paper reports the synthesis of a new glycoconjugate derived from theophylline of the ribofuranosyl-triazole-xanthine type with promising biological activity due to its structural form. This new molecular scaffold starts from allofuranose-triazole-theophylline, a precursor obtained through a [3+2] cycloaddition reaction catalyzed by CuI under classical thermal conditions, which was obtained with good yield and characterized by infrared (IR) spectroscopy and one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

Se han sintetizado compuestos estructuralmente constituidos por fragmentos de furanosa, triazol y teofilina. Han sido evaluadas sus propiedades biológicas (Sánchez *et al*., 2020) y otros con fragmentos de triazol y teofilina (Espinoza *et al.,* 2029) han resultado ser inhibidores orgánicos de la corrosión del acero API 5L X52.

Algunos carbohidratos (Espinoza *et al*., 2019) también inhiben la corrosión del acero API 5L X70. Huisgen en 1963, propuso la síntesis de 1,2,3-triazoles 1,4 y 1,5 disustituidos, (Husgen, 1963) mediante reacciones de cicloadición [3+2] entre azidas orgánicas y alquinos terminales. En 2002 y casi de manera simultánea Meldal (Meldal, 2002) y Sharpless (Sharpless, 2002) llevarón a cabo la síntesis regioselectiva del triazol 1,4 disustituido, usando como catalizador al Cu(I), (CuAAC) y posteriormente Fokin genera la azida orgánica "in situ" asistida por microondas. (Fokin et al., 2004; Van et al.,2004.). Ver fi.gura 1

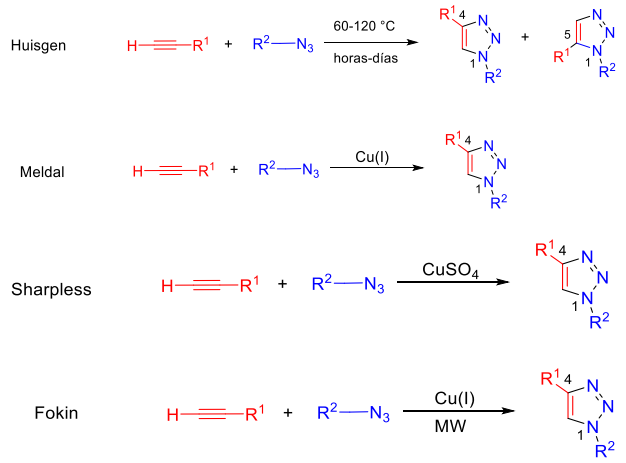


Figura 1. Síntesis de triazoles.

Por otra parte, recientemente se ha reportado que la presencia de estos núcleos de triazol como parte de diferentes compuestos orgánicos, han mostrado tener importante actividad como inhibidores de la corrosión.

En este contexto y considerando la facilidad para la obtención de triazoles empleando la reacción de cicloadicion (CuAAC) además de su alta regioselectividad, en nuestro grupo de trabajo nos propusimos llevar a cabo la síntesis de un nuevo hibrido de ribofuranosil-triazol-teofilina con el propósito de probar su potencial inhibición de la corrosión de aceros. (Espinoza *et al*., 2019).

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 un espectrómetro Bruker Ascend-400 (400 MHz y 100 MHz), Bruker Avance DMX-500 (500 MHz y 126 MHz) empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Los precursores **1** y **2** de la reacción de cicloadición catalizada por cobre, CuAAC se prepararon mediante reacciones S_N2, una de ellas la teofilina con el bromuro de propargilo (Casaschi et al., 2000) y la otra el triflato de glucofuranosa con azida de sodio dando **1** y **2** respectivamente. (Sánchez et al., 2021).

Reacción de cicloadición (CuAAC)

Síntesis del glicoonjugado halofuranosil-triazol-teofilina 3

En un tubo de microondas dotado de su respectivo agitador magnético se colocó teofilina propargilada **1** (0.0451g, 0.206 mmol), la α-aloazida **2** (0.049g, 0.1717mmol), 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 3 veces 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 **3,** como un líquido amarillo transparente con un 85% de rendimiento. FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 2985.53, 1701, 1653, 1373, 1215.23, 1019, 839. **^{1}H NMR** (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.05 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 5.93 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.60 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 5.08 (dd, *J* = 9.7, 4.8 Hz, 1H), 4.78 (dd, *J* = 4.8, 3.6 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J* = 9.8, 6.0 Hz, 1H), 4.16 (td, *J* = 6.4, 5.3 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 8.9, 6.6 Hz, 1H), 3.66 (dd, *J* = 8.9, 5.2 Hz, 1H), 3.55 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.04 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.50, 151.72, 149.12, 141.97, 141.38, 124.54, 113.93, 110.08, 106.61, 104.51, 79.13, 78.45, 75.90, 66.41, 63.65, 41.66, 29.89, 28.00, 26.67, 26.49, 25.99, 24.88.

Síntesis del diol derivado del híbrido alofuranosa-triazol-teofilina 4

En un matraz de bola de 50 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la alofuranosa-triazol-teofilina **3** (0.25g, 0.496 mmol), 5 mL de una solución de HCl/Metanol/H_2O en la proporción 1:25:24. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Al término de este tiempo el crudo se neutralizó con una solución de bicarbonato de sodio 2M, se extrajo 3 veces con acetato de etilo, fue secado con Na_2SO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida.

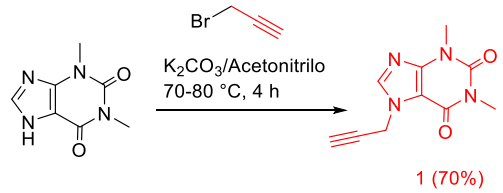
El crudo de reacción fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; acetato de etilo: acetona, 1:1) obteniéndose **4** como un sólido blanco, con p.f = 204-206°C en un 60% de rendimiento. FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 3439, 2931, 1697, 1670, 1094, 1025, 746. ^{1}H **NMR** (500 MHz, DMSO-*d6*) δ 8.14 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 5.92 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 5.58 (d, *J* =14 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* =14.0 Hz, 1H), 5.26 (dd, *J* = 9.7, 5.0 Hz, 1H), 5.05 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.80 (dd, *J* = 5.1, 3.8 Hz, 1H), 4.56 (dd, *J* = 9.8, 3.2 Hz, 1H), 4.52 – 4.46 (m, 1H), 3.70 (qd, *J* = 6.1, 3.2 Hz, 1H), 3.42 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.55 (s.a 2 H) 1.49 (s, 3H), 1.22 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 154.22, 150.81, 148.19, 142.08, 141.53, 124.44, 111.96, 105.66, 103.92, 78.58, 77.72, 70.51, 61.58, 60.08, 40.90, 29.22, 27.28, 26.16, 26.04.

Síntesis del gluconjugado ribofuranosil-triazol-teofilina 5

En un matraz de bola de 50 mL dotado de un agitador magnético, se colocó el diol 4 (0.15 g, 0.324 mmol), 5 mL de etanol, $NaIO_4$ (0.09g, 0.421mmol) y 1 mL de H_2O como activador del $NaIO_4$. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 25 minutos. Al término de este tiempo el crudo se monitoreo por placa cromatográfica para verificar que la materia prima se hubiese consumido por completo posteriormente se adicionó $NaBH_4$ (0.024g, 0.648 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Al término de este tiempo el crudo se extrajo 4 veces 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, 1:30) obteniéndose **5,** como un sólido blanco, con p.f = 178-180°C en un 60% de rendimiento. FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 3258, 3148, 2926, 1704, 1657, 1051, 1017. ^{1}H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 8.13 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 5.99 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.58 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 5.15 (dd, *J* = 10.0, 4.6 Hz, 1H), 4.86 (dd, *J* = 4.6, 3.6 Hz, 1H), 4.52 (dt, *J* = 9.9, 2.7 Hz, 1H), 3.94 (d, J = 12.8 Hz, 1H),3.61(s.a, 1H), 3.58 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.57 (s.a, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.36 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.52, 151.77, 149.19, 142.26, 141.48, 124.41, 114.02, 104.68, 78.97, 78.89, 60.71, 59.96, 41.64, 29.96, 29.43, 28.07, 26.70, 26.61

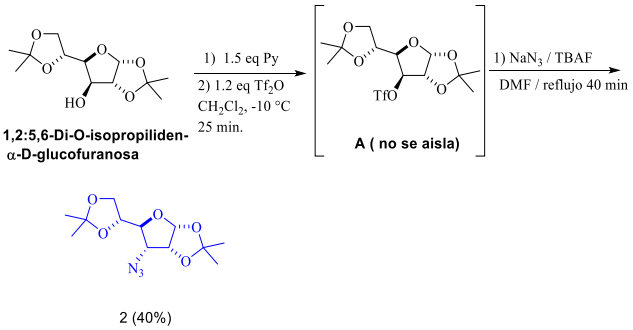
Resultados y discusión

La síntesis de estos nuevos hibridos de triazol comenzó con la obtención de los 2 precursores clave **1** y **2**. En este contexto la teofilina propargilada **1** se consiguió al someter a la teofiliina comercialmente disponible a una reacción de propargilación, bajo condiciones previamente reportadas. (Casaschi et al., 2000), rindiendo **1** en rendimientos aceptables Esquema 1.



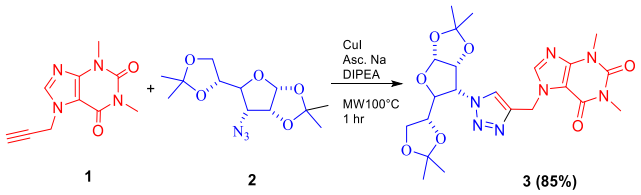
Esquema 1. Propargilación de la teofilina.

De la misma forma la azida orgánica **2**, fue obtenida a partir de la doble sustitución del sinton quiral comercialmente disponible, la α-D-glucofuranosa, en tan solo dos pasos consecutivos, empleando condiciones ya establecidas en nuestro grupo de investigación (Sánchez et al., 2021). Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de la azida orgánica **2** mediante una reacción de doble sustitución.

Una vez obtenidos los dos intermediarios claves: la teofilina propargilada **1** y α-azida **2**, nuestra atención fue dirigida en la obtención de los gliconjugados **3**, **4** y **5**. Con esto en mente, inicialmente el alquino terminal **1** y la azidaorgánica **2** fueron sometidos a una reacción de cicloadición, también conocida como CuAAC, en presencia de catalizador de cobre Cu(I), DIPEA y ascorbato de sodio como agente reductor durante una hora, obteniendo así la glucosil-triazol-teofilina **3** en un rendimiento del 85 %. Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del glicoconjugado protegido **3**.

El triazol **3** se purificó y analizó mediante espectroscopía Infrarroja (IR), en donde se encontraron las principales bandas características. En este contexto la vibración correspondiente el grupo carbonilo C=O en 1701 cm^{-1}, otra banda importante es la correspondiente al grupo imida C-N en 1653 cm^{-1}. figura 2.

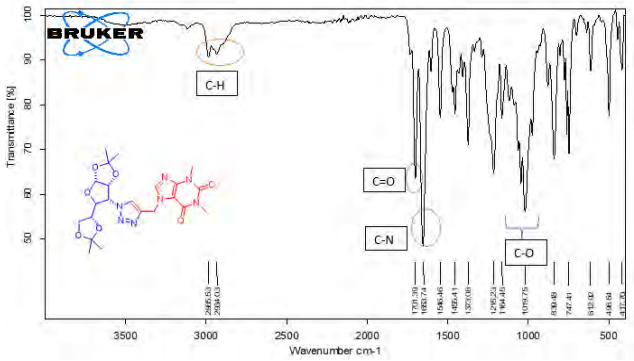


Figura 2. Vibraciones características del triazol **3**.

Otra de las herramientas espectroscópicas empleadas para la determinación estructural del glicoconjugado **3** fue a través de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de carbono (^{1}H y ^{13}C).

En este sentido en el espectro de ^{1}H se observó una de las señales más importantes del glicoconjugado **3**, una señal simple en 7.81 ppm que integra para un protón la que corresponde a un protón vinílico, Hv del anillo triazólico.

Otra de las señales clave es la correspondiente al protón anomérico (H1) como una señal doble en 5. 96 ppm y que integra para 1H, finalmente dos señales dobles correspondientes a los protones alilicos Ha y Ha´ en 5.57 y 5.62 ppm respectivamente y que integran para 1H cada señal.

Para la caracterización del triazol se realizó el análisis del RMN ^{13}C que contiene 22 señales de carbono el cual es equivalente al número de carbonos presentes en la molécula del α-triazol-teofilina **3**. Figuras 3 y 4.

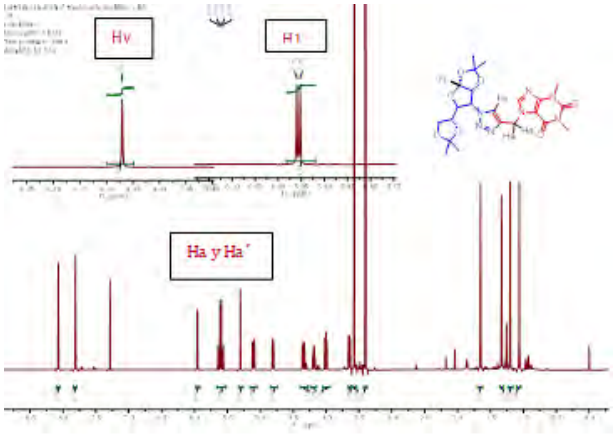


Figura 3. ^{1}H RMN para el glucosil-triazol-teofilina **3**.

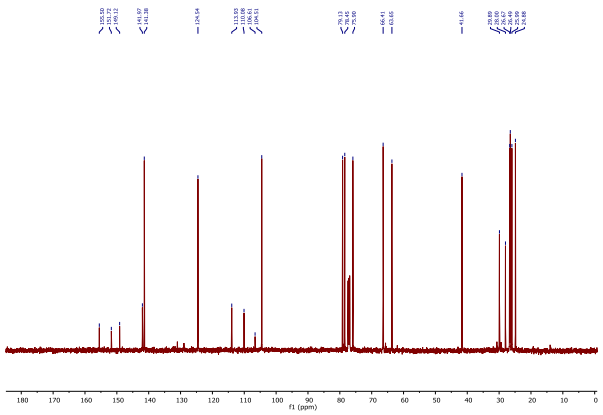
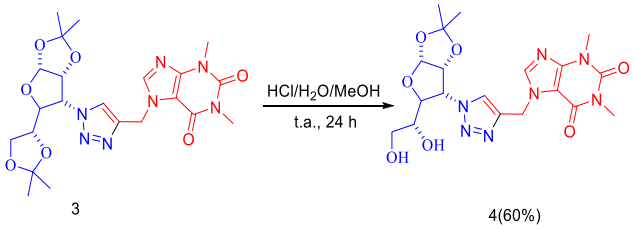


Figura 4. ^{13} C-RMN para el glucosil-triazol-teofilina **3**.

Posteriormente el carbohidrato-triazol-teofilina fue sometido a una reacción de hidrolisis en condiciones acidas lo que nos permitió acceder al carbohidrato-triazol-teofilina desprotegido 4 en rendimientos bastante aceptables. Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis del diol-α-teofilina **4**.

De igual forma en este caso la espectroscopia de IR fue de vital relevancia para el análisis del andamio molecular **4**.

En este contexto se logró determinar algunas vibraciones de las principales bandas características de los más importantes grupos funcionales, tales como la vibración del carbonilo, C=O en 1697.76 cm^{-1}, otra vibración clave fue la correspondiente al grupo metilo C-H en 2931.77 cm^{-1} de igual forma la banda de los grupos hidroxilos O-H en 3439 cm^{-1} y finalmente una vibración característica del grupo funcional imida C-N por parte de la xantina en 1670.63 cm^{-1}. Figura 5.

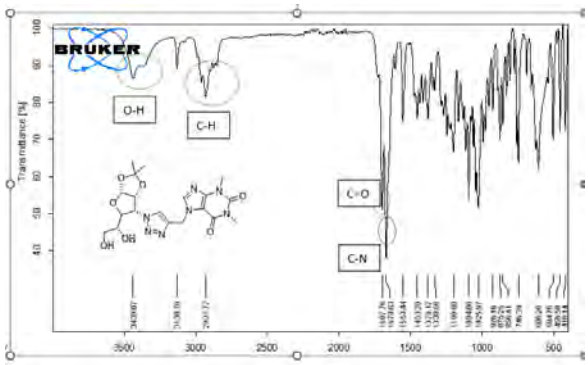
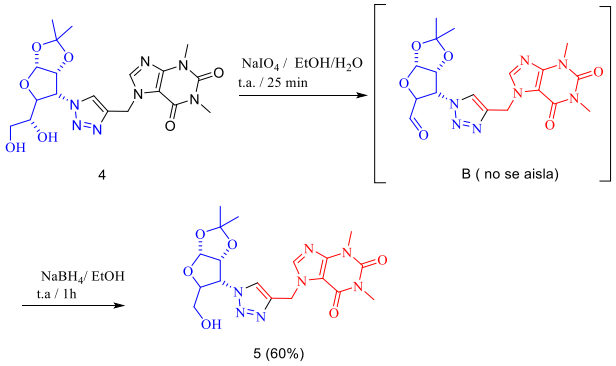


Figura 5. Vibraciones características del diol **4**.

Finalmente, el diol **4** fue sometido a una reacción de secuencial de oxidación-reducción. En este contexto el diol **4** fue tratado en presencia de $NaIO_4$ conduciendo a la obtención del aldehído B (el cual no se aísla) finalmente la adición del agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH4) en metanol nos permitió obtener el deseado triazol-ribofuranosil- xantina **5** en muy buenos rendimientos. Esquema 5.



Esquema 5. Obtención del ribofuranosil-triazol-teofilina **5** mediante una reacción consecutiva de oxidación-reducción.

Nuevamente el análisis espectroscópico para la determinación estructural del glicoconjugado **5** fue a través de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y carbono (^1H y ^{13}C). En este sentido en el espectro de ^1H se observó una vez más una señal simple correspondiente al protón vinílico (Hv) en 8.13 ppm y que integra para un protón, así como también nuevamente las dos señales dobles correspondientes a los protones alilicos Ha y Ha´ en 5.57 y 5.64 ppm respectivamente y que integran para 1H cada una.

De la misma manera, para la caracterización del triazol **5** se realizó el análisis del RMN 13C que muestra 18 señales de carbono el cual es equivalente al número de carbonos presentes en la molécula del ribofuranosil-triazol-teofilina. Figura 6 y 7.

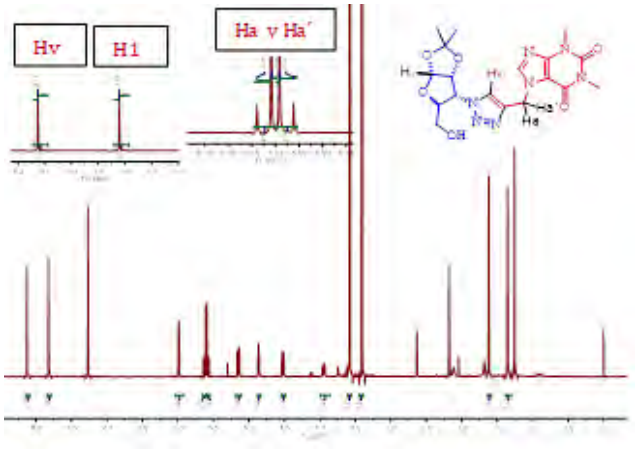


Figura 6. ^1H RMN para el ribofuranosil-triazol-teofilina **5**.

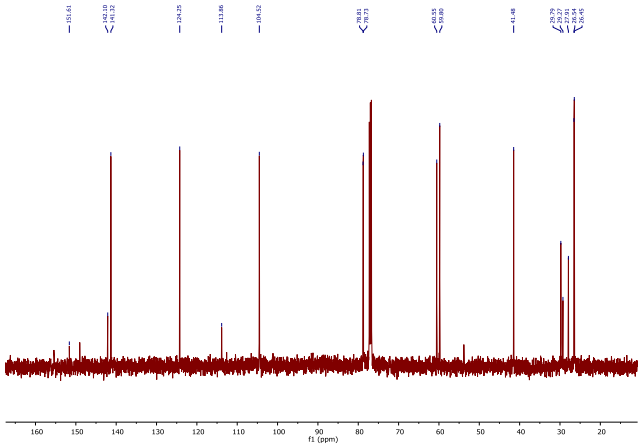


Figura 7. ^{13}H RMN para el ribofuranosil-triazol-teofilina **5**.

Conclusiones

Se prepararon en buen rendimiento y alta pureza tres nuevos compuestos, que de acuerdo a sus estructuras sugieren ser promisorios inhibidores orgánicos de la corrosión de aceros y con potencial actividad biológica.

Los precursores **1** y **2**, productos intermedios **3** y **4** y el glicoconjugado final **5** fueron caracterizados por espectroscopía Infrarroja y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (RMN 1 H y 13 C).

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

García Nicolás Patricia agradece al CONACYT por su beca de ayudante de investigación SNI. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

Casaschi A., Grigg R., Sansano J.M. (2000). Palladium catalysed tandem cyclisation–anion capture. Synthesis of sugar, nucleoside, purine, benzodiazepinone and β-lactam analogues via capture of in situ generated vinylstannanes. *Tetrahedron.* 5*6,* 7553-7560.

Espinoza Vázquez A, Cervantes Robles M, Negrón Silva G, Rodríguez- Gómez F. J, Palomar-Pardavé M, Lomas-Romero L, Beltrán A. D, Pérez-Martínez D. (2019). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci*. 14, 9206–9220.

Espinoza Vázquez A, Rodríguez -Gómez F, Martínez Cruz K, Ángeles-Beltran D, Negrón-Silva G, Palomar-Pardavé M, Lomas -Romero L, Pérez -Martínez D, Navarrete -López A. (2019). Adsorption and corrosion inhibition behavior of new theophylline-triazole based derivatives for steel in acidic medium. *Royal Society Open Science*. 6, 181-738.

Faruk A, Ruhul A, Biplab K. D, Josef Y, Smriti R. C, Mohidul I., Himangshu D., Republica B., Durgaprasad K. (2021) Theophylline Derivatives' In-vivo Analgesic and Anti-Inflammatory Activities. *Journal of Pharmaceutical Research International*. 33(57A), 144-152.

Feldman, A. K., B. Colasson, Fokin V. V, (2004) "One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from in situ generated azides, *Org. Lett.* 6, 3897–3899.

Fokin V. D. E. (2004). A microwave-assisted click chemistry synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via a copper(I)-catalyzed three-component reaction. *Org. Lett*. 6, 4223–4225.

Huisgen R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angewandte Chemie*. 2, 633-645

Jiahui L. M., Luoyijun, Rongju Z., Yulin L., Lizeng P., Jianxue Y, Qingjiao L, Miaomiao Y. (2021). Discovery of a Series of Theophylline Derivatives Containing 1,2,3-Triazole for Treatment of Non-Small Cell Lung Cancer. Frontiers in Pharmacology, 12, 753676.

Radhakrishnam R. R, Adharvana C. M, Ravindar K, Muni C. B., Rajendra W., Shobha D., Ravichandar M. (2017). Design, synthesis, anticancer activity and docking studies of theophylline containing 1,2,3-triazoles with variant amide derivatives. *Med. Chem. Commun*., 8, 176–183.

Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalysed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem*. 114, 2708–2711.

Sánchez-Eleuterio A, Lomas- Romero Leticia, Gutiérrez Carrillo A. Corona- Sánchez R. (2021). Síntesis de un potencial órgano-catalizador prolina-triazol-carbohidrato. *Revista Tendencia en Docencia e Investigación.* 7, 457-461.

Sánchez-Corona R., Sánchez Eleuterio A., Negrón-Lomas C, Ruiz A. Y, Lomas-Romero L., Negrón-Silva G., Rodríguez-Sánchez A.C. (2020). Cu-Al mixed oxide-catalyzed multicomponent synthesis of gluco- and allofuranose-linked 1,2,3-triazole derivatives. *R. Soc. Open Sci.* 7, 200290.

Torne C. W., Christensen C, Meldal M. J. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Org. Chem*. 67, 3057–3062

Preparación de un potencial inhibidor de la corrosión tipo 1,2:5,6-diisopropiliden- α -D-glucofuranosil-triazol-bencilo

Mancilla Fontes Stephanie, Ramírez Domínguez Elsie*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

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

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Glicosidos,
triazoles,
ciclo adición [3+2]

Keywords:
Glycosides,
triazoles,
[3+2] cycloaddition

RESUMEN

Los inhibidores orgánicos de corrosión han sido usados en la industria debido a su alta efectividad a un amplio rango de temperaturas y compatibilidad con materiales protegidos, un grupo importante en química orgánica son los 1,2,3 triazoles y pueden ser obtenidos mediante una metodología CuAAC ya sea en condiciones térmicas o bien en microondas y se han reportado en la literatura 1,2,3 triazoles como efectivos inhibidores de la corrosión. En este trabajo se preparó un 1,2,3 triazol a partir de la 3-Azida-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-β-D-glucofuranosa y el 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi) metil) benceno en condiciones térmicas para la obtención de un plausible inhibidor de la corrosión.

ABSTRACT

Organic corrosion inhibitors have been used in the industry due to their high effectiveness at a wide range of temperatures and compatibility with protected materials, an important group in organic chemistry are the 1,2,3 triazoles and they can be obtained by a CuAAC methodology either under thermal or microwave conditions and 1,2,3 triazoles have been reported in the literature as effective corrosion inhibitors. In this work, a 1,2,3-triazole was prepared from 3-Azide-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-b-D-glucofuranose and 1,4-dimethoxy-2-((prop-2-in-1-yloxy) methyl) benzene under thermal conditions to obtain.

Introducción

Los efectos de la corrosión en la vida diaria se vuelven tan normal y cotidianos que ya no se les da importancia, a pesar del costo que implica el mantenimiento y reposición de la infraestructura dañada. El principal impacto de la corrosión, es económico por la continua degradación de las infraestructuras metálicas, lo que obliga a elevar los costos por mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, o por la reposición completa de los materiales metálicos expuestos a las agresivas condiciones atmosféricas esto ocurre principalmente en el litoral del Golfo de México y algunas de sus zonas industriales (Ramírez, et al., 2011). La corrosión es un proceso electroquímico que deteriora el metal al reaccionar con el ambiente. Este proceso deteriora el hierro dentro del acero lo que implica la pérdida de sus características principales como pueden ser la dureza o resistencia. Podemos distinguir cinco factores que juegan un papel predominante y afectan a la velocidad en la que se da la corrosión en los materiales; el oxígeno, la temperatura, las sales químicas, la humedad y los contaminantes y gases (Oguzie. Et al., 2011).

Los inhibidores orgánicos de corrosión han sido ampliamente usados en la industria debido a su eficacia frente a un amplio rango de temperaturas, compatibilidad con los materiales protegidos buena solubilidad y relativamente baja toxicidad (Meng, et al., 2017).

Algunos inhibidores de corrosión eficaces pueden contener heteroátomos (nitrógeno, oxigeno, azufre y fosforo) todos con un par de electrones libres y la mitad de electrones pi (anillos aromáticos y enlaces múltiples) que pueden interaccionar con el orbital d libre del metal favoreciendo el proceso de adsorción. (Oguzie. E. E, 2011).

Entre los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno se encuentran los 1,2,3-triazoles que han sido aplicados como inhibidores de corrosión y han presentado actividad biológica, estos compuestos normalmente se obtienen, mediante reacciones de cicloadición entre alquinos terminales y azidas orgánicas catalizadas, por Cu(I), conocidas como CuAAC, (Meldal, 2002) y Sharpless (Sharpless, 2002). La presencia de los átomos de nitrógeno hace que los anillos triazolicos sean muy estables y difíciles de cuaternizar. (Matin et. al, 2022).

En nuestro laboratorio hemos preparado inhibidores orgánicos de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en medio ácido, del tipo carbohidratos (Espinoza A. et al, 2010), y se han realizado estudios teóricos y experimentales relacionados con la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 (Espinoza A, et. al., 2020) y recientemente del comportamiento, como inhibidor de la corrosión de un triazol carbohidrato inmerso en una solución de $NaCl/CO_2$ (Espinoza A, et. al., 2022) y finalmente el de un inhibidor de la corrosión del bronce en un medio salino (Espinoza A, et. al., 2022).

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher-Johns y no estan corregidos. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se generaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz respectivamente, empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de un alquino terminal

1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benceno 2

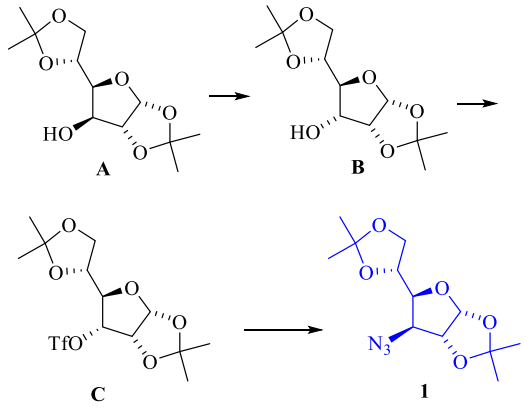
En un matraz de 50 mL provisto de un agitador magnético, se colocaron (100 mg, 0.59 mmol) del producto comercial (2,5-dimethoxifenil)metanol **1** y se disolvieron en 1.5 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo atmosfera de nitrógeno, la solución se enfrió a 0°C y se adicionó hidruro de sodio (NaH) (28 mg, 1.18 mmol), posteriormente se agregó bromuro de propargilo (0.102 ml, 1.16 mmol) y después de 10 minutos se llevó a temperatura ambiente durante 2 horas, pasado este período de tiempo a la reacción se agregó 1 mL de agua y el crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (15 x 3 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad bajo presión reducida. La purificación se llevó a cabo en columna cromatográfica (sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 15:1). El producto 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi) metil)benzeno **2** se obtuvo, como un líquido viscoso de apariencia ligeramente amarilla, en un rendimiento del 51%.

FTIR (ATR cm^{-1}): 3286, 2835**,** 1498, 1387. RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.49 (t, *J* = 4 Hz,1H), 3.82 (d, *J* = 4 Hz, 6H), 4.26 (d, *J* = 4 Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 7.02 (s, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 55.79, 56.04, 57.51, 66.57, 74.53, 79.89, 111.40, 113.50, 115.01, 126.74, 151.43, 153.53.

3-Azida-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-a-D-glucofuranosa 1

La síntesis de esta azida orgánica, se utilizó la metodología descrita previamente, en el proyecto de integración en Ingeniería Química (Gris, 2020), que consiste primeramente en invertir la configuración del hidroxilo beta de la 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-*a*-D-

glucofuranosa, **A**, mediante su oxidación seguida de una reducción estéreoselectiva formándose la 1,2:5,6-diisopropiliden-*a*-D-alofuranosa **B**., para posteriormente transformarla en el triflato **C**, el que mediante una reacción SN^2 con azida de sodio forma la 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-*a*-D-glucofuranosa **1**. Esquema 1



Esquema 1. Obtención del azida 1.

Síntesis del glicoconjugado

***1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosil-triazol-bencilo* 3**

En un matraz de 100 mL con agitador magnético, se agregó el alquino terminal **2** (100 mg, 0.48mmol) y el 3-β-azida-1,2:5,6 di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **1** (166 mg, 0.581mmol), CuI (18mg, 0.096 mmol), DIPEA (0.03 mL, 0.193mmol) y ascorbato de sodio (9.6mg, 0.048mmol), utilizando como disolvente una mezcla 1:3 agua: etanol.

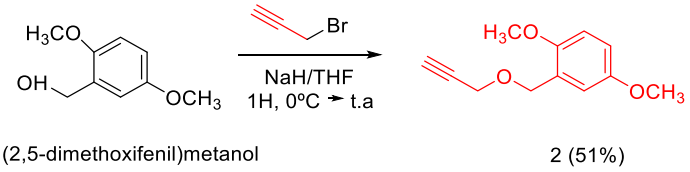
Esta reacción se llevó a cabo a 100°C por 24 horas. Transcurrido este periodo de tiempo, el crudo de reacción se filtró con celita y se eliminó el disolvente bajo presión reducida.

La purificación se llevó a cabo mediante una columna cromatográfica de gel de sílice en un sistema 8:1, Hexano: acetato de etilo.

El producto **3** se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo de punto de fusión de 75ºC, con un rendimiento del 81%. FTIR (ATR cm^{-1}): 2835, 1499, 1372. RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.19 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 3.13 (m, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.94 (d, *J*= 4 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J*= 4, 8 Hz, 1H), 4.61 (s, 2H), 4.75 (s, 2H), 5.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.17 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 6.25 (d, *J* =4 Hz, 1H), 6.79 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 7.73 (s, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 24.94, 26.19, 26.76, 26.98, 55.77, 55.92, 63.90, 65.65, 67.17, 67.50, 72.26, 80.53, 83.40, 106.31, 109.76, 111.22, 112.52, 113.03, 114.97, 124.55, 127.26, 145.11, 151.126, 153.55.

Resultados y discusión

Para la preparación del glicoconjugado **3,** mediante una reacción de CuAAC fue necesario primero llevar a cabo la formación del alquino terminal 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benceno **2**, el que se obtuvo mediante una sustitución nucleofílica del bromuro de propargilo con (2,5-dimethoxifenil)metanol, usando como base al NaH en THF seco obteniéndose **2** en un rendimiento moderado del 51%. Esquema 2.



Esquema 2. Sintesis del fragmento propargilado **2**.

La elucidación del alquino terminal **2** se realizo mediante espectroscopia de IR donde se observó una banda ancha en 3286 cm^{-1} perteneciente a la vibración ≡—H sp-s y otra en 2100 cm^{-1} asignada a la vibración C≡C sp-sp asi como una banda en 1352 cm^{-1} caracteristica de una vibración C-O perteneciente a los eteres del compuesto 2. Figura 1.

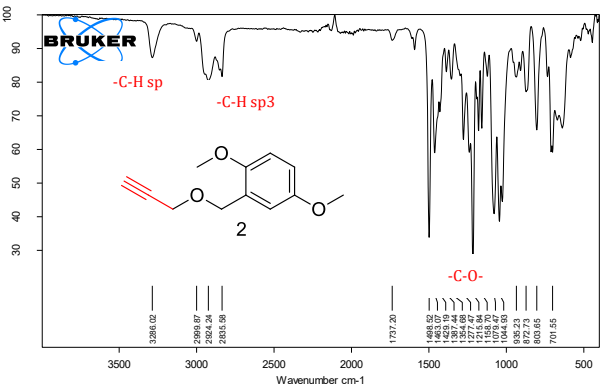
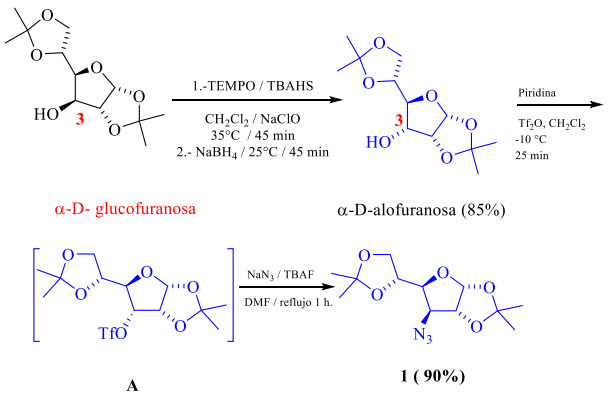


Figura 1. IR del alquino terminal **2**.

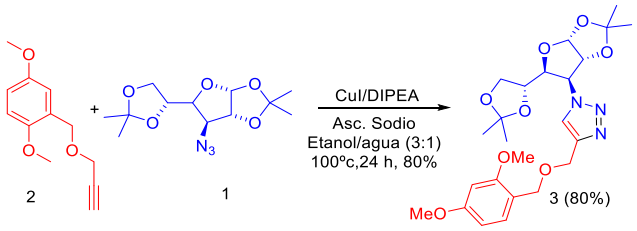
La síntesis del precursor azida orgánica **1** se preparó a partir del producto comercial 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **A** en 1,2:5,6-di-o-isopropiliden-α-D-alofuranosa **B**, por inversión de la configuración de su grupo hidroxilo beta y posterior formación en su triflato **C** él que mediante una reacción S_N2 con azida de sodio dio origen a la 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3**, como un líquido incoloro, empleando una metodología descrita previamente (Gris, 2020) el

producto se obtiene con muy buenos rendimientos. Esquema 3.



Esquema 3. Preparación de la azida orgánica **3.**

Una vez sintetizados los fragmentos **1 y 2**, se procedió a realizar la reaccion cicloadición con CuAAC en condiciones termicas para la obtencion del glicoconjugado **3** en 80% de rendimiento. Esquema 4.



Esquema 4. Reaccion CuAAC para la obtencion de **3**.

La caracterización del triazol objetivo **3** se realizó primero mediante espectroscopia de Infrarojo en donde se observó la desaparición de la banda caracteristica de la vibracion C-H sp en 3286 cm^{-1}, asi tambien la banda de azida (N_3) en 2109 cm^{-1} y se siguen conservando las vibraciones en 1499 de (-C=C-) y (-C-O-) en 1372 cm^{-1} que forman parte del compuesto **3** (Figura 2).

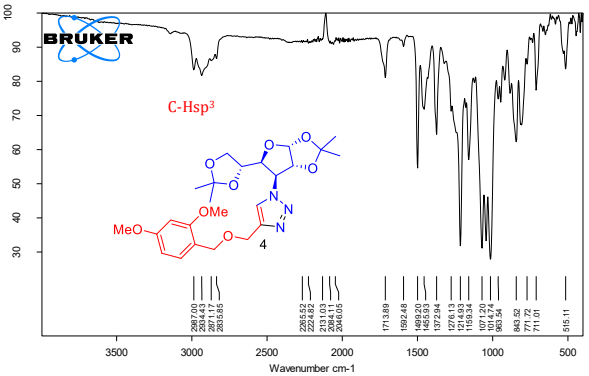


Figura 2. Espectro de infrarrojo del triazol **4**.

La estructura de **3** tambien fue corroborada mediante RMN de hidrogeno donde se pudo observar una señal simple en 7.73 ppm, que integra para 1 hidrogeno(Hv) perteneciente al hidrogeno vinilico del anillo triazolico formado, y en un dezplazamiento de 6.25 partes por millon una señal doble perteneciente al hidrogeno anomérico del carbohidrato (H1).

Las dos señales dobles en 5.0 y 5.17 ppm correspondientes a los hidrogenos bencilicos (Ha, Ha'), de la misma forma se observan los hidrogenos alilicos(Hb, Hb') en 4.61 y 4.73 ppm , de igual forma se logro determinar la presencia 24 señales de carbono mediante ^{13}RMN. Figuras 3 y 4.

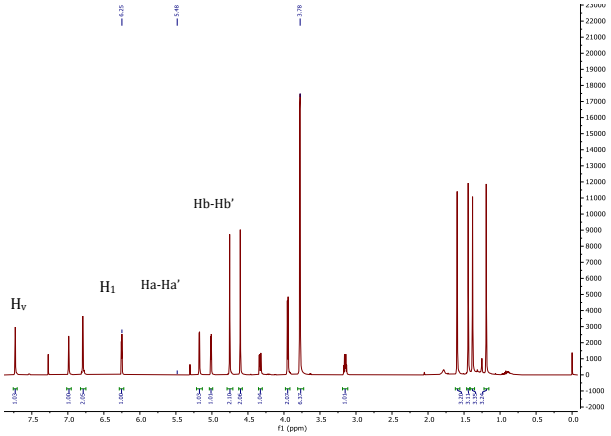


Figura 3. Espectro de resonancia magnetica nuclear de hidrogeno del triazol **3**.

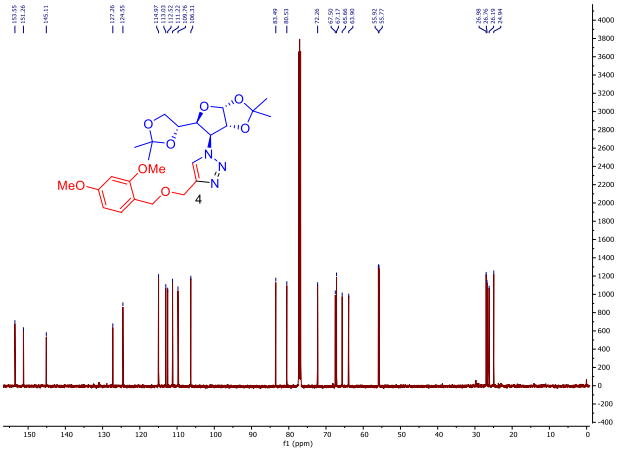


Figura 4. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3**.

Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de un nuevo glicoconjugado **3** en alta pureza y buen rendimiento, que se obtiene mediante una reacción de cicloadición catalizada por Cu(I) entre un alquino terminal bencílico **2** y la azida orgánica 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **1**, cuyas características estructurales lo definen como un promisorio inhibidor de la corrosión de metales y aleaciones, en medios ácidos o salinos.

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. MFS agradece al CONACYT por su beca de ayudante de investigación SNI. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

Referencias

Ramírez J., Pereyra D, García. N, Valencia L, Juárez V. (2011). La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad de Veracruz*, 24.

Oguzie E. E., Li Y, Wang S. G., Wang F. (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms, Experimental and theoretical approach. *RSC Advances*, 1(5):866

Espinoza V. A., González-Olvera R., Moreno C. D., Negrón S. G. E, I. Figueroa A., Rodríguez G. F. Castro J. M., A. Huerta L. M., (2021). Inhibition of acid corrosion in API 5L X52 steel with 1,2,3-triazole derivatized from benzyl alcohol: Experimental and Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure,* 1242, 130731.

Espinoza V. A., Cervantes R. M. A., Negrón S. G. E., Rodríguez G. F. J., Palomar P. M., Lomas R. L., Beltrán A. D., Martínez P. D. (2010). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 14, 9206–9220.

Espinoza V. A., Mena A., Rodríguez F., Vergara A. B. I., Negrón S. G. E., Lomas R. L., Orozco C. R., Galván M. R. (2022). API 5L X52 Steel Corrosion Inhibition in 3% NaCl Saturated with CO_2 by Bis Triazole Carbohydrate. *ECS Transactions*, 106 (1) 71-77

Sosa von Putlitz. G., Espinoza V. A, Rodríguez. G. F. J, Negrón-Silva G. E, Figueroa I. A. R, Orozco A. M, Castro M. (2022). Corrosion inhibition of 1-Benzyl-4-((benzyloxy) methyl)-1*H*-1,2,3-triazole (BBT) for C844 bronze in saline medium and theoretical study. *Journal of Molecular Structure.* 1267, 133590.

Gris Fox A., E. (2020). Actividad catalítica de CuI, en la síntesis de heterociclos derivados de glucofuranosa y 2-mercaptobenzimidazol. (Proyecto de Integración en ingeniería química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco).

Meng Y, Ning W, Xu B, Yang W, Zhang K, Chen Y. (2017). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results. *Royal society of chemistry*, 68, 43014-43015.

Matin M. M., Matin P, Rezaur R., Hadda, Faisal A. Almalki, Mahmud S., Ghoneim M. M., Alruwaily M., Alshehri S. (2022). Triazoles and their derivatives: chemistry, synthesis and therapeutic applications. *Frontiers in molecular biosciences*, 9, 1-3.

Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalysed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem*. 114, 2708–2711.

Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M. J. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Org. Chem*. 67, 3057–3062.

Química del Petróleo

Comportamiento de las películas de bitumen mexicano y sus fracciones de asfalteno y maltenos en la interfase agua-aire

Zúñiga Hinojosa María Antonieta[1,2], Martínez Salcedo Jeremías[3], Cadena Nava Rubén Darío[4], Ruiz García Jaime[2]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Energí a Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Autonoma de San Luis Potosí ,Instituto de Fí sica, Alvaro Obregon No. 64, San Luis Potosí ,San Luis Potosí ,C.P. 78000. Mexico.
[3]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[4]Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Centro de Nanociencias y Nanotecnologí a, Carretera Tijuana-Ensenada Km. 107, 22860, C.P. 22860. Mexico.

*Autor para correspondencia: jaime@mail.ifisica.uaslp.mx ORCID *: 0000-0003-3730-3825

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
18/octubre/2022

Palabras clave:
Bitumen,
monocapas de Langmuir,
microscopí adel angulo de Brewster (BAM)

Keywords:
Bitumen,
Langmuir monolayers,
Brewster angle microscopy

RESUMEN

La industria petrolera se ha enfocado en la última década en los bitúmenes y crudos pesados debido al agotamiento de los yacimientos de petróleo. Es por ello que, en este trabajo se estudió la comparación del comportamiento interfacial de películas de bitumen y sus fracciones de asfalteno y malteno utilizando la balanza de Langmuir en conjunto con la microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) en la interface aire-agua. Los resultados de la isoterma del bitumen mostraron que la presión de superficie concuerda con la regla termodinámica del comportamiento de una mezcla ideal. Por otra parte, las imágenes de BAM de las muestras de bitumen y asfalteno exhibieron la formación dominios bidimensionales y tridimensionales, siendo los dominios de asfalteno más rígidos y sus estructuras más compactas. Mientras que los maltenos formaron amplias áreas de películas mono- o bimoleculares, y sus estructuras fueron semejantes a las monocapas lípidicas reportadas.

ABSTRACT

The oil industry has been focused on bitumens and heavy oils due to the depletion of petroleum reservoirs. For this reason, we studied the interfacial behavior comparison of films of bitumen and their asphaltene and maltene fractions by means of the Langmuir balance and Brewster angle microscopy at the air-water interface. The results of the bitumen isotherm showed that the surface pressure agrees with the thermodynamic rule for the behavior of an ideal mixture. On the other hand, BAM images of the bitumen and asphaltene samples show the formation of two- and three-dimensional domains, being the asphaltene domains the most rigid and compact structures. Maltenes seems to form large areas of mono- or bi-molecular films, and their structures are like those reported for lipid monolayers.

Introducción

Los bitumenes han atraído la atención de la comunidad de la industria y la investigación petrolera debido al agotamiento de los yacimientos de petróleo. Según el análisis SARA, el bitumen se divide en fracciones saturadas, aromáticas, resinas (maltenos) y asfaltenos. Es comúnmente aceptado que los componentes interfacialmente activos del petróleo prevalecen en las fracciones polares y de mayor peso molecular, como los asfaltenos. Por lo tanto, los asfaltenos son el componente más importante para estabilizar las emulsiones en la interfase crudo/agua (Yang, et al., 2009).

Aunque, estudios recientes de modelado y experimentos sugieren que los compuestos multifuncionales de bajo peso molecular, como el petróleo crudo desasfaltado, es decir, los maltenos, también pueden modificar las propiedades de la superficie de la roca. (Van Duin y Larter 2001, Czarnecki y Moran 2005, Zhang y Greenfield 2008, Li y Greenfield 2014). Cabe mencionar que, el petróleo contiene numerosos compuestos tensoactivos o polares que, además del carbono e hidrógeno, contienen nitrógeno, azufre, oxígeno y trazas de níquel, vanadio y otros metales (Yang, et al., 2009, Van Duin y Larter 2001, Czarnecki y Moran 2005, Zhang y Greenfield 2008, Li y Greenfield 2014, Berkowitz, N. 1997, Mullins et al., 2014). Éstos se identifican como heteroátomos y se sabe que muestran una fuerte afinidad por las fases sólidas, es decir, minerales, materia orgánica. En consecuencia, tales especies pueden alterar las propiedades de mojabilidad de las superficies. La mayoría de estos compuestos tensoactivos se concentran en la fracción del crudo definida como asfaltenos. La adsorción de compuestos polares en las superficies depende de diferentes factores que incluyen el tipo de aceite y su calidad para solvatar la fase polar, (Ancheyta et al., 2002, Wang et al., 2010) la composición de la salmuera, (Chavez-Miyauchi et al, 2016, Wang et al., 2010) y las propiedades interfaciales (Wang et al., 2012) y superficiales (Less et al., 2014, Nordgard et al., 2010). En este trabajo presentamos un estudio de un bitumen mexicano y sus fracciones de asfalteno y malteno sobre superficies de agua y mica utilizando la balanza de Langmuir y BAM. Asimismo, calculamos la presión superficial del bitumen aplicando reglas de mezclado.

La balanza de Langmuir se ha utilizado para analizar el comportamiento termodinámico de diferentes sistemas monocapa relacionados con el petróleo crudo, e. g., la coexistencia de fases para películas de bitumen, crudo, asfalteno y malteno, así como su compresibilidad y agregación a diferentes concentraciones de solventes (Alvarez et al., 2010a, b; Díaz et al., 2007; Lobato et al., 2007; Zhang y Masliyah, 2003; Zhang et al., 2003; Cadena-Nava et al., 2007; Ese et al., 1998, Orbulescu y Leblanc, 2009; Zhang y Masliyah, 2005; Leblanc y Thyron, 1989; Hua y Angle, 2013; Lobato et al., 2017). Se ha propuesto que las películas de asfalteno forman monocapas estables debido al equilibrio entre el grupo de cabeza hidrofílico y la cola hidrofóbica; mientras que, las películas de malteno presentan películas multicapa. (Leblanc y Thyron, 1989). De acuerdo con Zhang et al., (2003a, Zhang y Masliyah, 2005) los asfaltenos del bitumen de Athabasca mostraron monocapas incluso a bajas presiones superficiales (Π), mientras que Díaz et al., (2007) también indicaron que las películas de bitumen, asfalteno y malteno de Puertollano estaban organizadas como monocapas. Asimismo, Hua y Angle, (2013) y Lobato et al. (2017) señalaron la formación de monocapas de bitumen, asfalteno y malteno mediante el uso de la balanza de Langmuir en conjunto con BAM, independientemente, de su concentración. Sin embargo, Cadena-Nava et al. (2007) demostraron que las películas de asfaltenos forman una mezcla de dominios bidimensionales y tridimensionales, utilizando también,la balanza de Langmuir acoplada con BAM; mientras que Álvarez et al. (2010a, b) utilizando las técnicas antes mencionadas, sugirieron que los agregados de asfaltenos comienzan a formarse en las soluciones de esparcimiento. Además, Vieira et al. (2009) señalaron que las películas de aceite no forman una película de Langmuir no homogénea. Por lo tanto, la formación de monocapas para bitumen, petróleo, asfalteno y malteno sigue siendo un tema de debate. De hecho, algunos grupos de investigación tienen especial interés en las monocapas de asfaltenos para dilucidar su comportamiento en la superficie del agua y el mecanismo de agregación (Álvarez et al., 2010a, b; Vieira et al. 2009).

Metodología

Las muestras de asfaltenos y maltenos se obtuvieron de un bitumen mexicano, i.e., en fase sólida. Los asfaltenos se precipitaron del bitumen mediante la adición de n-pentano (> 99 %, Sigma-Aldrich, USA.) en la proporción de 1.5 ml por cada 0.15 g de muestra. La muestra se sonicó durante 10 min y se aplicó centrifugación a 12000 rpm durante 5 min a 278.15 K. El líquido (fracción de malteno) se decantó y luego se filtró a través de una membrana de 0.45 µm.

Después de 15 ciclos de solubilización-sonicación-centrifugación-decantación con n-pentano; las muestras de las fracciones de asfaltenos y maltenos se obtuvieron. Las fracciones obtenidas se analizaron, y se determinó que el bitumen contenía 80 y 20 % en peso de asfaltenos y maltenos, respectivamente. Todas las muestras de bitumen y asfalteno se disolvieron y se almacenaron en tolueno (> 99,8 %, Sigma-Aldrich, USA); mientras que, la

muestra de maltenos se disolvió y almacenó en n-pentano.

Antes de cada experimento, la superficie del agua se limpió aspirando la superficie con una pipeta Pasteur conectada a un aspirador de vacío. Las muestras de bitumen, asfalteno o malteno se extendieron en la interfase aire/agua depositando cuidadosamente las muestras gota a gota sobre la superficie de agua desionizada, utilizando una microjeringa de 100 µl. Los volúmenes y las concentraciones de las soluciones de bitumen, asfaltenos y maltenos esparcidos en la superficie del agua, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones utilizadas de bitumen, asfalteno y malteno en tolueno.

Muestra	Concentración (µg/µl)	Volumen esparcido (µL)	Masa depositada (µg)
Bitumen	0.254	1000	254
Asfaltenos	1.120	132	148
Maltenos	1.580	23	37

Las isotermas de presión de superficie versus área por molécula (Π-A) se obtuvieron comprimiendo lentamente las películas de asfalteno a una velocidad de 20 cm^2/min. Dicha compresión se inició desde un área inicial (máxima) de 710 cm^2. Antes de que las películas depositadas fueran comprimidas, esperamos al menos 30 min., tiempo suficiente para que se evaporaran los diferentes solventes utilizados.

Las observaciones de las texturas de bitumen, asfalteno y malteno en la interfase aire/agua se realizaron con BAM (Mod. I-Elli2000, NanoFilm Technology, Göttigen, Alemania) colocado sobre la balanza de Langmuir. BAM es una técnica muy sensible especialmente diseñada para observar películas monomoleculares en la interfase aire/agua (Hönig, D. y Möbius, 1991; Albrecht et al., 1999).

Todas las imágenes se tomaron con un objetivo de 10x y, se corrigieron geométricamente por la deformación introducida al observar en el ángulo de Brewster. La resolución lateral de las imágenes BAM es de aproximadamente 2 µm. Toda la configuración experimental se montó en una mesa óptica aislada de vibración (MICRO-g, TMC, USA.). El peso molecular promedio utilizado en la determinación de la isoterma fue 1500 Da (Zúñiga-Hinojosa, 2015) para los asfaltenos; mientras que, el peso molecular promedio de la fracción de malteno se determinó a partir de un crudo pesado mexicano, el valor obtenido es 362 Da. Con respecto al peso molecular promedio del bitumen se consideró el mismo valor de los asfaltenos ya que el bitumen contiene 80 % en peso de asfaltenos.

Resultados y discusión

Medición de isotermas y caracterización BAM

La figura 1(a) presenta las isotermas del bitumen y sus fracciones de asfalteno y malteno esparcidas en la interfase aire/agua. En la figura 1(a), se observa que la forma de las isotermas de Langmuir es similar para las muestras de asfalteno y bitumen, ambas películas presentan curvas sigmoidales, a diferencia de la isoterma de malteno. La forma de las isotermas de asfaltenos y maltenos es análoga a las isotermas reportadas por otros autores. (Alvarez et al., 2010 a, b; Díaz et al., 2007, Lobato et al., 2007, Zhang y Masliyah, 2003, Zhang et al., 2003, Cadena-Nava et al., 2007; Lobato et al., 2007; Zhang y Masliyah, 2003; Zhang et al., 2003; Cadena-Nava et al., 2007; Hua y Angle, 2013). Sin embargo, la forma de la isoterma para el bitumen no se encontró en la literatura a temperatura ambiente, como se presenta en este trabajo. También se puede observar que, a medida que se comprimen las películas, se presentan diferentes cambios de fase. Aunado a lo anterior, es interesante notar que las isotermas de bitumen y asfalteno son análogas a los ácidos grasos carboxílicos típicos (Albrecht et al., 1990; Bibo y Peterson, 1990); asimismo, dichas isotermas presentan un comportamiento similar; este comportamiento podría deberse a que el bitumen contiene un 80 % de asfaltenos. Cabe señalar que, las tres isotermas comienzan con una presión superficial muy baja, c. a. $\Pi \ll 1$ mN/m.

Cuando las isotermas de las películas de Langmuir muestran una presión superficial muy baja, generalmente, se debe a la presencia de una fase gaseosa (G) bidimensional. En este caso, una fase gaseosa significa, una fase con una densidad superficial de moléculas muy baja o regiones de agua casi pura. Dado que la presión superficial es prácticamente constante, el comportamiento de la isoterma no corresponde a la presencia de una fase gaseosa pura, sino que se asemeja a una región de coexistencia entre la fase gaseosa y una fase condensada. Las imágenes BAM de las películas de bitumen, asfalteno y malteno, figuras 2(a), 2(b), figuras 3(a) y figuras 4(a), 4(b), 4(c), respectivamente, lo confirman. A mayor compresión, la presión superficial aumenta y, se observa un considerable cambio de pendiente en el intervalo de 31.5 a 18.3 y 37.1 a 22.6 $Å^2$/molécula para películas de asfalteno y bitumen, respectivamente. Esto significa que, en esa parte de las isotermas, se comporta de manera similar a la fase líquida condensada (LC). Dado que los sistemas que trabajamos no están hechos de componentes puros; la

fase gaseosa no desaparece, inmediatamente, después de la toma de presión superficial, sino a unos pocos mN/m después de ello.

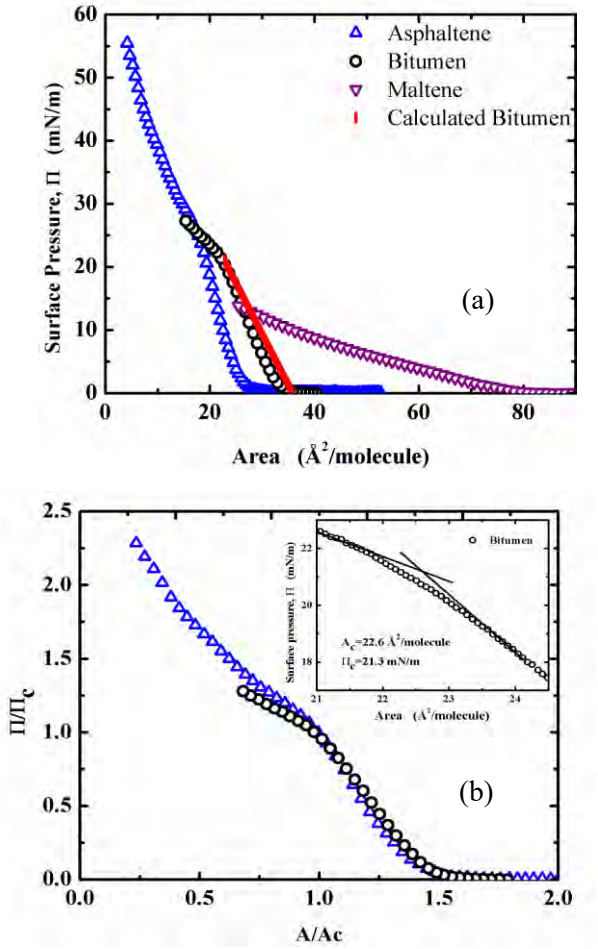


Figura 1. (a) Isotermas de Langmuir, presión superficial versus área (Π versus *A*) para muestras de bitumen, asfalteno y malteno esparcidas en la interfase aire/agua, e isoterma de Langmuir calculada, presión superficial calculada versus área (Π versus *A*) para bitumen. (b) Isotermas de asfalteno y bitumen reescaladas con respecto a la posición del hombro de la isoterma (Π/Π_c versus A/A_c). El recuadro presenta cómo se calculó la posición del hombro del bitumen en la isoterma de Langmuir del bitumen, presión superficial versus área (Π versus *A*).

Además, las películas de asfalteno y bitumen muestran un cambio de pendiente a presiones superficiales de alrededor de 24 y 21,3 mN/m, respectivamente. Lo anterior, pudiere indicar que, tales películas están plegadas. No obstante, se produce un colapso continuo tras el cambio de pendiente y, éste se hace más notorio a medida que aumenta la presión superficial. Por otra parte, observando con BAM se aprecia que aumenta el número de estructuras más brillantes, similar a una isoterma típica de las monocapas de ácidos grasos (Albrecht et al., 1999; Bibo et al., 1990; Galvan-Miyoshi et al., 2001; Kang et al., 2002; Valdes-Covarrubias et al., 2004).

En este trabajo, las presiones de superficie de las películas de asfalteno y bitumen continúan aumentando hasta 55.5 y 27.5 mN/m, respectivamente, i.e., estas películas no presentan ningún colapso abrupto en este intervalo de superficie; pero, éstas muestran un colapso continuo. Según Cadena-Nava et al. (2007) y Álvarez et al. (2010b) después del punto de plegado, la película de asfaltenos se vuelve flexible cuando se incrementa la presión superficial.

Por otra parte, Hua y Angle (2013) sugirieron que tal comportamiento flexible se debe a su elasticidad. Estos autores (Hua y Angle, 2012) confirmaron, posteriormente, las propiedades de elasticidad de las películas de bitumen y asfalteno por reología interfacial. Los resultados obtenidos de elasticidad mostraron que, las películas de bitumen son más elásticas que las películas de asfalteno.

Con respecto a la isoterma de malteno, observamos que a medida que las barreras se acercan, la presión de superficie despega a 81.2 Å²/molécula y, aumenta, gradualmente, hasta aproximadamente 25 Å²/molécula, i.e., la isoterma de malteno no muestra una pendiente pronunciada. En consecuencia, se asume que no existe la fase líquida condensada (LC), sino sólo el equivalente a la denominada fase líquida expandida (LE) en dicha isoterma. De acuerdo con Ese et al. (1998) las largas cadenas de hidrocarburos de la fracción de resina son capaces de empaquetarse para formar una sobrepelícula antes de llegar a la fase líquida condensada.

Asimismo, ellos afirmaron que las fuerzas de interacción entre los grupos metilo de las cadenas de hidrocarburos presentan una barrera de alta energía que debe superarse antes de alcanzar un estado condensado. No obstante, Álvarez et al. (2010b) mencionaron que, si se forma una sobrepelícula, los agregados de malteno crecerían y la presión superficial también aumentaría. Aunado a lo anterior, ellos concluyeron que tal comportamiento no se había encontrado en la literatura. En este trabajo, se muestra y, confirma que las moléculas de la fracción de malteno son capaces de empaquetarse y formar una mezcla de capas bidimensionales y tridimensionales como se muestra a continuación en la figura 4, que son imágenes BAM.

Por otra parte, en la figura 1(a) se puede observar que, las pendientes de las isotermas de bitumen y asfalteno en la fase líquida condensada no son muy altas, más aún, la

isoterma de malteno muestra una pendiente mucho menor. Lo anterior nos indica que los dominios bidimensionales y tridimensionales continuos de las tres muestras son bastante compresibles, siendo la película de malteno, la película más compresible.

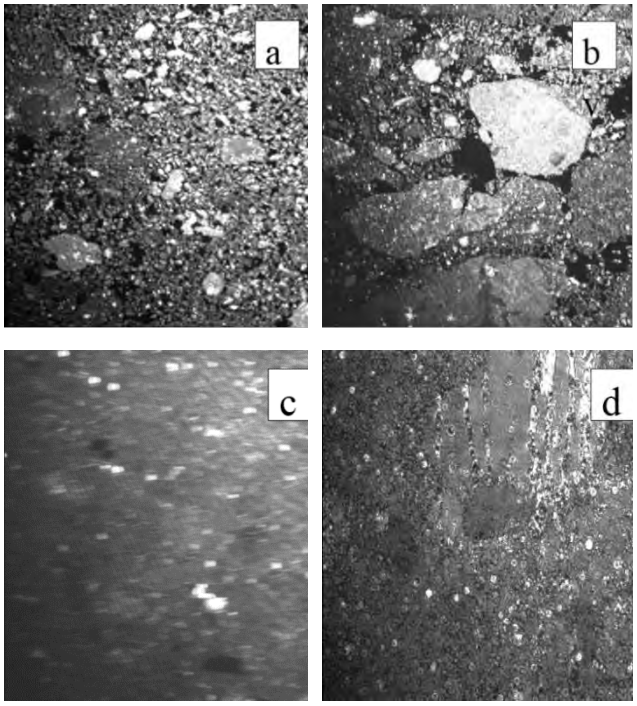


Figura 2. Imágenes BAM de la película de bitumen en la interfase aire/agua, correspondiente a una concentración de 0.254 µg/l Π: (a) y (b) Π= 0 mN/m y *A*= 40.3 Å²/molécula., (c) Π= 14 mN/m y *A*= 26.1 Å²/molécula, y (d) Π= 22 mN/m y *A*= 21.6 Å²/molécula. Las imágenes son de 504 × 462 µm².

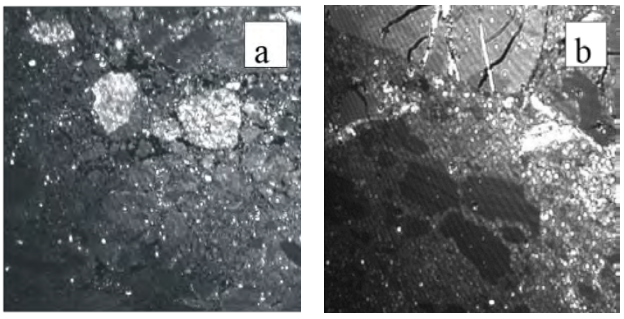


Figura 3. Imágenes BAM de la película de asfaltenos formada en la interfase aire/agua, correspondiente a una concentración de 1.120 µg/µl: (a) Π= 0 mN/m y *A*= 48.3 Å²/molécula, y (b) Π= 55 mN/m y *A*= 4.2 Å²/molécula. Las imágenes son de 504 × 462 µm².

Un análisis de esta figura muestra que el comportamiento isotérmico del bitumen es, el resultado de sumar el comportamiento de las isotermas de asfalteno y malteno multiplicado por sus fracciones molares, respectivamente, i.e., se describe mediante las reglas de mezclado. Por lo tanto, el área (*A*) y la presión superficial (Π) se expresan de la siguiente manera:

$$A_{\text{bit}} \cong 0.8\, A_{\text{asph}} + 0.2 A_{\text{malt}} \quad (1)$$

$$\Pi_{\text{bit}} \cong 0.8\Pi_{\text{asph}} + 0.2\Pi_{\text{malt}} \quad (2)$$

En la figura (1a), también se puede observar que, las isotermas de bitumen y asfalteno presentan un hombro en un intervalo de (20-25) mN/m. La presión de superficie y el área correspondiente a cada hombro (i.e., a cada cambio de pendiente) la denominamos, como un cambio de condición de la pendiente de la película.

Para obtener el cambio en las propiedades de la pendiente a partir de datos experimentales para las películas de asfalteno y bitumen, se utilizó el procedimiento de promedio ponderado (Bevington y Robinson, 2003) los resultados están en la tabla 2.

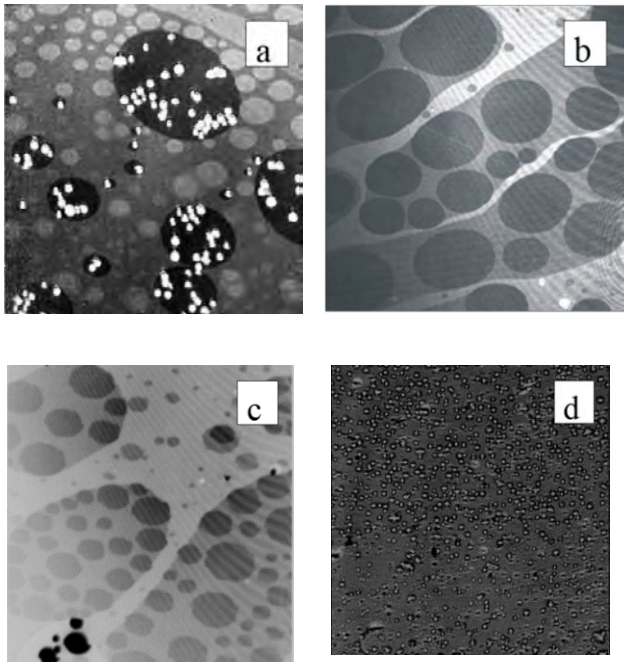


Figura 4 Imágenes BAM de la película de malteno formada en la interfase aire/agua, correspondiente a una concentración de 1.580 µg/µl: (a) Π= 0 mN/m y *A*= 111.9 Å²/molécula, (b) Π = 0 mN/m y *A*= 107.4 Å²/molécula,

(c) Π= 0 mN/m y *A*= 93.6 Å²/molécula, y (d) Π= 14 mN/m y *A*= 25.1 Å²/molécula. Las imágenes son de 504 × 462 µm².

Tabla 2 Cambio de las condiciones de la pendiente de la isoterma de las películas bituminosas y de asfaltenos.

Muestra	Cambio de la pendiente de la presión de superficie, Π_c (mN/m)	Cambio de la pendiente del área, A_c (Å²/molécula)
Bitumen	21.3	22.6
Asfaltenos	24	18.3

La isoterma del bitumen se obtuvo como una suma de las isotermas de asfalteno y malteno, ya que ambas fracciones son una colección de una mezcla de moléculas muy diferente. Por lo tanto, la isoterma del bitumen se calculó a partir de las isotermas de sus fracciones. Primero, el cambio de la presión de superficie de la pendiente se determinó para el bitumen calculando el área de la película de malteno en su pendiente hipotética usando la ecuación $A_{\mathrm{malt}} \sim \left(A_{\mathrm{bit}} - 0.8A_{\mathrm{asph}}\right)/0.2$.

Posteriormente, se aplicó la ecuación $\Pi_{\mathrm{bit}} \cong 0.8\Pi_{\mathrm{asph}} + 0.2\Pi_{\mathrm{malt}}$, para calcular el cambio de presión de superfice de la pendiente de la película de bitumen; el valor obtenido es 20.9 mN/m, mientras que el valor experimental es 21.3 mN/m. Así que, el porcentaje de la desviación estándar promedio (DEP) es 1.87%. Por otra parte, para demostrar que a partir de la suma de las isotermas de asfalteno y malteno se puede obtener la isoterma de bitumen, calculamos también el área promedio del bitumen y sus fracciones. Los valores obtenidos son 25, 35.8 y 77.7 Å²/molécula para películas de asfalteno, bitumen y malteno, respectivamente. Dichos valores también se estimaron utilizando el procedimiento de promedio ponderado. (Bevington y Robinson, 2003) Luego, se aplicó la Ec. (2), y, el área calculada para la película de bitumen es 35.9 Å²/molécula y el DEP% es 0.3 %. Entonces, para calcular la isoterma del bitumen, determinamos una línea recta a partir de los valores de cambio de la presión de superficie de la pendiente (Π_c) y el área (A_c), y el área promedio para el bitumen, 37.1 Å²/mol, a una presión de superficie de ≈ 0 mN/m. la DEP% es 5.66%, ver figura 1(a). Por lo tanto, el comportamiento de la isoterma del bitumen es el resultado de aplicar las reglas de mezclado a las fracciones de asfalteno y malteno.

Por otra parte, un resultado interesante es que cuando las isotermas de asfalteno y bitumen se escalan con respecto a su cambio de presión superficial de pendiente (Π_c) y área (A_c), se forma una curva de isoterma maestra, como se muestra en la figura 1(b). La literatura reporta que la formación de este tipo de hombro es una característica general en las isotermas de muestras de asfaltenos de diferentes orígenes (Zhang et al., 2003; Hua y Angle, 2013; Lobato et al., 2017). En el caso de las películas de asfalteno y bitumen, estos hombros corresponden a un comportamiento de transición de un comportamiento de tipo sólido a plástico de la película (Cadena-Nava, 2007). En este trabajo se sugiere que el comportamiento de las isotermas y el proceso de plegamiento de las películas podrían ser controlados por las interacciones moleculares químicas y/o electrostáticas de la fracción dominante de la composición del bitumen. En consecuencia, el comportamiento interfacial del bitumen también podría estar determinado por la fracción dominante, en nuestro estudio por la fracción de asfalteno.

La figura 2 muestra imágenes BAM para la película de bitumen que corresponden a su isoterma de Langmuir de la figura 1 (a) a diferentes presiones superficiales. Como se puede ver en la figura 2 (a), la película de bitumen casi cubre la superficie del agua, pero se pueden observar dominios continuos con diferentes espesores después de que la muestra se haya recién esparcido sobre la superficie del agua, i.e., a una presión superficial de ≈ 0 mN/m y un área de 37.1 Å²/mol. Dicha película contiene dominios de dos y tres dimensiones, que están representados por puntos brillantes y dominios de áreas oscuras o grises. Es decir, la película de bitumen exhibe diferente espesor molecular debido a que las regiones más gruesas reflejan más luz, por lo que se ven más brillantes. Mientras que las regiones negras pueden corresponder a la superficie del agua o son regiones con una baja densidad de moléculas (fase gas), como se muestra en la figura 2(b). También se observa que las pocas regiones negras, fase gas, representan la baja compresibilidad de la película de bitumen Hua y Angle (2013). También mostraron una baja reflectividad con pocos puntos brillantes a una presión superficial de 18 mN/m en una concentración de 10 mg/ml, con un volumen de dispersión de 250 µl, i.e., una masa depositada de 2500 µg; mientras que en nuestro caso observamos tal comportamiento a una presión superficial de ~ 0 mN/m usando una concentración de 0.25 µg/µl, con un volumen de esparcimiento de 1000 µl, por lo que la masa depositada es de 250 µg.

Esta diferencia podría atribuirse al contenido de asfaltenos del bitumen Hua y Angle (2013) reportaron una fracción molar de asfaltenos de menos de 0.20 en su bitumen estudiado; mientras que, nuestro bitumen contiene una fracción molar de asfaltenos de 0.80. Como se mencionó anteriormente, las isotermas de las películas de Langmuir a bajas presiones de superficie muestran regiones bidimensionales de la fase gaseosa, i.e., regiones oscuras de agua.

Sin embargo, las figuras 2(a) y 2(b) muestran que también se forman dominios tridimensionales. Por lo tanto, la película de bitumen presenta una región de coexistencia entre la fase gaseosa y una fase multicapa "líquido-condensada" a ~ 0 mN/m. Entonces, los dominios corresponden a dominios de agregados de bitumen. A medida que las barreras se acercan, la película de bitumen muestra una película más compacta y continua, como se puede ver en la figura 2(c).

A medida que la presión de superficie continúa aumentando, la película de bitumen se vuelve más compacta y, las regiones negras desaparecen. En consecuencia, la reflectividad aumenta ligeramente de negro a gris, i.e., los dominios presentan diferentes alturas (Ver figura 2d). La figura 3 muestra imágenes BAM de la película de asfaltenos; en la figura 3(a), la muestra de asfalteno presenta dominios bidimensionales y tridimensionales después de depositarse en la superficie del agua a una presión superficial muy baja, 31.5 mN/m. Cabe observar el parecido de los dominios de asfaltenos con los dominios del bitumen, aunque los dominios de asfaltenos son un poco más grandes. Asimismo, la figura (3) presenta muy pocas áreas libres de asfaltenos ya que tienden a formar una multicapa casi continua, i.e., la película de asfaltenos presenta muy pocas regiones negras o fase gaseosa. Aunado a lo anterior, los agregados de asfaltenos se muestran como dominios brillantes rodeados por regiones grises, de diferentes tonalidades. Lo anterior indica que, los asfaltenos consisten principalmente de estructuras tridimensionales con diferentes espesores (Cadena-Nava et al., 2007).

Por otra parte, los asfaltenos han sido reportados como estructuras que pueden formarse tipo islas o archipiélagos, independientemente, de la concentración de asfaltenos, según Chacón-Patiño et al., (2018), quienes estudiaron dos tipos de bitumen con FT-ICR MS. Con base en lo anterior, la estructura molecular de Yen-Mullins no puede utilizarse para describir todas las muestras de asfaltenos debido a que coexisten modelos tipo isla y tipo archipiélago. No obstante, estos investigadores demostraron mediante el fraccionamiento por extrografía que, se forma una estructura continua, donde es más probable que se forme una estructura similar a un archipiélago a medida que se aumenta el peso molecular y la polaridad de los asfaltenos.

La tabla 3 presenta el análisis elemental de las muestras de asfaltenos del bitumen estudiado en este trabajo y un crudo reportado de un pozo marino mexicano. Note que dicho crudo presenta una serie de islas de diferente espesor (Cadena-Nava et al., 2007).

Tabla 3 Cambio de las condiciones de la pendiente de la isoterma de las películas bituminosas y de asfaltenos.

Elemento	Este trabajo	Asfalteno reportado*
Carbono	85.5	81.5
Hidrógeno	6.5	7.6
Nitrógeno	0.9	1.9
Oxígeno	0.2	1.8
Azufre	6.9	7.2
H/C relación atómica	1.0	1.1

*Cadena-Nava et al., 2007.

En la tabla 3, el asfalteno de este trabajo contiene una mayor cantidad de carbono que el asfalteno proveniente del crudo; mientras que la cantidad de hidrógeno en nuestro asfalteno es menor que el asfalteno reportado del crudo del pozo marino. Por lo tanto, se sugiere que la muestra de asfaltenos estudiada, contiene una mayor cantidad de anillos aromáticos y, menor cantidad de cadenas hidrocarbonadas. Por esta razón, las imágenes BAM de la película de asfaltenos muestran una película casi continua, con muy pocas zonas de baja densidad, como se puede apreciar en la figura 3(a) a una presión superficial de ~ 0 mN/m. De acuerdo con Headen et al., (2017) quienes estudiaron la agregación de asfaltenos utilizando simulaciones de dinámica molecular, las estructuras de asfaltenos en forma de isla tienen un gran núcleo aromático y una fuerte tendencia estérica de apilamiento π–π; lo que causa la formación de estructuras esferoides achatadas. Por lo tanto, se sugiere que tales estructuras esferoides achatadas imitan dominios bidimensionales y tridimensionales y, podrían causar agregados brillantes. Entonces, la formación de estructuras apiladas podría formar películas más rígidas de asfaltenos. Sin embargo, Lobato et al. (2017) afirmaron que la autoagregación de los asfaltenos no ocurre por su fracción de asfaltenos más soluble (18:1). En consecuencia, los agregados brillantes no existen. En la figura 3 se presentan agregados de asfaltenos brillantes. A medida que las barreras se acercan, las muy pocas regiones más delgadas tienden a desaparecer. Mientras que, los dominios tridimensionales comienzan a acercarse entre sí para unirse y formar agregados de asfaltenos más grandes. En consecuencia, dichos agregados son más brillantes debido a que se vuelven más gruesos, independientemente, de la fase de la película de asfaltenos. Estas observaciones son consistentes con los resultados reportados por otros grupos. (Alvarez et al., 2010a, b, Hua y Angle, 2013) La presencia de muy pocas zonas negras en las películas de asfaltenos indica una compresibilidad muy baja, como se

demostró a través de su isoterma de Langmuir en la figura 1(a). Cuando las barreras continúan comprimiendo la película de asfaltenos, no observamos un cambio significativo en sus imágenes BAM; incluso, a presiones de superficie más altas que el cambio de pendiente de la presión de superficie, como se muestra en la figura 3(b). En esta figura se muestra que la película de asfaltenos a una presión de superficie de 55 mN/m, es la máxima presión superficial alcanzada. Asimismo, se puede observar que los dominios tridimensionales blancos son ligeramente mayores que los dominios de la figura 3(a); así como las zonas oscuras libres de asfaltenos casi desaparecen de la película comprimida. Note que las transiciones de fase o los puntos de cambio de la presión de superficie de la pendiente y el área no muestra cambios significativos a través de las imágenes BAM como lo hace la isoterma de asfaltenos de Langmuir. La figura 4(a) muestra imágenes BAM de la película de malteno a ~ 0 a 14 mN/m. La figura 4(a) presenta una mezcla de dominios bidimensionales y tridimensionales cuando la muestra de malteno se ha depositado en la superficie del agua. Es interesante notar que los dominios más gruesos y brillantes están dentro de los dominios más oscuros. Más aún, la película exhibe dominios redondeados de diferente reflectividad rodeados de zonas grises similares a las películas de colesterol (Cadena-Nava et al., 2007; Stottrup et al., 2019). La formación de dominios circulares oscuros indica una baja densidad de película de malteno y se identifican como una fase gaseosa. Mientras que las zonas grises contienen círculos menos brillantes, que podrían representar la fase líquida expandida. Es importante señalar que, el grosor de las regiones grises es muy homogéneo y, muestra grandes extensiones de tonos grises que se asemejan a una estructura similar a la espuma, como se muestra en la figura 4 (b); este tipo de estructuras se asemejan a las formadas por monocapas de lípidos grasos de Langmuir. Según Álvarez et al. (2010a) un color gris representa la formación de películas extremadamente delgadas en la fase gaseosa, como lo muestra la película de malteno. También se puede observar en la figura 4(b) la presencia de dominios alargados tridimensionales. Una característica peculiar de la película de malteno es su movilidad que no se observa en las películas de bitumen y asfalteno. A medida que los límites de los dominios se aproximan, los dominios bidimensionales se unen y forman dominios más grandes, como se muestra en la figura 4(c). Un análisis de esta figura muestra diferentes tonos de gris en áreas redondeadas; tales tonalidades podrían atribuirse a los dominios con menor movilidad, los cuales están formados por las cadenas de hidrocarburos de la fracción de malteno, que podrían reorganizarse a medida que los bordes se acercan. Aunado a lo anterior, observe que estos dominios no son completamente circulares, por lo que la línea de tensión no es capaz de formar un límite uniforme a medida que aumenta la presión de superficie, como se ha observado en mezclas de DMPC-dihidrocolesterol (Cadena-Nava et al., 2007; Stottrup et al. 2019). La figura 4(d) presenta la película de malteno a 14 mN/ m, en ésta se puede observar que la película ya se está colapsando, ya que existe gran cantidad de pequeños dominios brillantes, i.e., la película de malteno muestra una película casi homogénea con dominios tridimensionales fuera del plano. No obstante, la isoterma de malteno no presenta ningún cambio de pendiente, lo que indica que la formación de los dominios tridimensionales brillantes se debe a un proceso continuo de colapso, Álvarez et al. (2010b) señalan que una sobrepelícula se forma cuando los agregados crecen a medida que aumenta la presión de superficie, lo que concuerda con nuestras observaciones.

Conclusiones

Los bitumenes han ganado mucho interés en los últimos años debido al agotamiento de los yacimientos de petróleo. Es por ello, que es útil tener una comprensión más profunda del comportamiento de las propiedades interfaciales del bitumen y sus fracciones de asfalteno y malteno.

En este trabajo, realizamos el estudio del comportamiento interfacial no sólo de un bitumen sino también de películas de asfalteno y malteno utilizando las técnicas experimentales de la balanza de Langmuir y BAM.

Cabe señalar que, diferencias significativas se presentaron en las propiedades interfaciales entre el bitumen y sus fracciones. Asimismo, las reglas de mezclado se utilizaron para la descripción del comportamiento de las isotermas del bitumen, asfaltenos y maltenos, ya que los resultados obtenidos muestran que las reglas de mezclado pueden representar satisfactoriamente tanto la presión superficial (Π_c) como el área (A) de las películas.

Aunado a lo anterior, la isoterma de Langmuir del bitumen presentó una fuerte correlación entre la cantidad de las fracciones de asfalteno y malteno contenidas en el bitumen. Los resultados mostraron que el comportamiento interfacial del bitumen depende de las interacciones moleculares de la fracción dominante y no sólo del peso molecular de sus componentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto CB-254981 y CB-237439.

Referencias

Albrecht, O.; Matsuda, H.; Eguchi, K.; Nakagiri, T., (1999). The dissolution of myristic acid monolayers in water, *Thin Solid Films.* 338(1-2): 252-264.

Alvarez, L.; Díaz, M.E.; Montes, F.J.; Galan, M.A., (2010). Langmuir technique and brewster angle microscope studies of the interfacial behavior of bitumen, asphaltenes and maltenes at the air–water interface.I. Effect of different spreading solution volumes. *Fuel,* 89(3), 691-702.

Alvarez, L.; Díaz, M.E.; Montes, F.J.; Galán, M.A., (2010). Langmuir technique and brewster angle microscope studies of the interfacial behavior of bitumens, asphaltenes, and maltenes at the air-water interface. 2. Variable spreading solution concentration effect. *Energy Fuels,* 24(3), 1771-1780.

Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín; G.; García, J.A.; Tenorio, E.; Torres, A., (2002). Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy Fuels*, 16(5), 1121-1127.

Angle, C.W.; Hua, Y., (2012). Dilation interfacial rheology for increasingly deasphalted bitumens and n-C5 asphaltenes in toluene/$NaHCO_3$ solution. *Energy Fuels*, 26(10), 6228-6239.

Bibo, A.M.; Peterson, I.R., (1990). Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids. *Adv. Mater.,* 2(6-7), 309-311.

Cadena-Nava, R.D.; Cosultchi, A.; Ruiz-Garcia, J., (2007). Asphaltene behavior at interfaces. *Energy Fuels*, 21(4), 2129-2137.

Cadena-Nava, R.D.; Martin-Mirones, J.M.; Vázquez-Martínez, E.A.; Roca, J.A.; Ruiz-García, J., (2006). Direct observations of phase changes in Langmuir films of cholesterol. *Revista Mexicana de Física,* 52(5): 32-40.

Chacón-Patiño, M.L.; Rowland, S.M.; Rodgers, R.P., (2018). Advances in asphaltene petroleomics. Part 3. Dominance of island or archipelago structural motif is sample dependent. *Energy Fuels,* 32(9): 9106-9120.

Chavez-Miyauchi, T.E.; Firoozabadi, A.; Fuller, G.G., (2016). Nonmonotonic elasticity of the crude oil-brine interface in relation to improved oil recovery. *Langmuir,* 32(9), 2192-2198.

Czarnecki, J.; Moran, K., (2005). On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems. *Energy Fuels,* 19(5), 2074-2079.

Díaz, M.E.; Montes, F.J.; Galan, M.A., (2007). Langmuir films of bitumen and its fractions extracted from oil shales (Puertollano, Spain). *Energy Fuels,* 21(6), 3455-3461.

Ese, M.-H.; Yang, X.; Sjöblom, J., (1998). Film forming properties of asphaltenes and resins. A comparative Langmuir-Blodgett study of crude oils from North Sea, European continent and Venezuela. *Colloid. Polym. Sci.,* 276(9), 800-809.

Galvan-Miyoshi J.; Ramos, S.; Ruiz-Garcia, J.; Castillo, R., (2001). Localized oscillations and Fraunhofer diffraction in crystalline phases of a monolayer. *J. Chem. Phys.*, 115(17), 8178-84.

Headen, T.F.; Boek, E.S.; Jackson, G.; Totton, T.S.; Müller, E.A., (2017). Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: insights and limitations. *Energy Fuels,* 31(2): 1108-1125.

Hönig, D.; Möbius, D., (1991). Direct Visualization of monolayers at the air-water interface by brewster angle microscopy. *J. Phys. Chem.,* 95(12), 4590-4592.

Hua, Y.; Angle, C.W., (2013). Brewster angle microscopy of Langmuir films of Athabasca bitumens, n-C5 asphaltenes, and SAGD bitumen during pressure-area hysteresis. *Langmuir*, 29(1), 244-263.

Kang, Y.S.; Lee, D.K.; Lee, C.S.; Stroeve, P., (2002). In situ observation of domain structure in monolayers of arachidic acid/α-Fe_2O_3 nanoparticle complexes at the air/water interface. *J. Phys. Chem.* B. 106(36), 9341-9346.

Langevin, D.; Argillier, J.F., (2016). Interfacial behavior of asphaltenes, *Adv Colloid Interf Sci*., 233, 83-93.

Leblanc, R.M.; Thyron, F.C., (1989). A study of monolayers of asphalts at air/water interface. *Fuel*, 68(2), 260-62.

Less, S.; Hannisdal, A.; Bjorklund, E.; Sjöblom, J., (2008). Electrostatic destabilization of water-in-crude oil emulsions: Application to a real case and evaluation of the Aibel VIEC technology. *Fuel,* 87(12), 2572-2581.

Li, D.D.; Greenfield, M.L., (2014), Viscosity, relaxation time, and dynamics within a model asphalt of larger molecules. *J Chem Phys*., 140, 034507-1-10.

Lobato, M.D.; Gámez, F.; Lago, S.; Pedrosa, J.M., (2017). The influence of the polarity of fractionated asphaltenes on their Langmuir-film properties. *Fuel,* 200, 162-170.

Lobato, M.D.; Pedrosa, J.M.; Hortal, A.R.; Martínez-Haya, B.; Lebrón-Aguilar, R.; Lago, S., (2007). Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from arabian light crude oil. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 298(1-2), 72-79.

Mullins, O.C; Pomerantz, A.E.; Zuo, J.Y.; Dong, C., (2014). Downhole fluid analysis and asphaltene science for petroleum reservoir evaluation. *Annu. Rev. Chem*. *Biomol. Eng.,* 5, 325-345.

Nordgard, E.L.; Sorland, G.; Sjöblom, J., (2010). Behavior of asphaltene model compounds at W/O interfaces, *Langmuir,* 26(4), 2352-2360.

Stottrup, B.L.; Tigre Lazo, J.; Bagonza, V.B.; Kunz, J.C.; Zasadzinski, J.A., (2019). Comparison Line Tension Measurement Methods for Lipids Monolayers at Liquid-Liquid Coexistence, *Langmuir*, 35(48): 16053-16061.

Valdes-Covarrubias, M.A.; Cadena-Nava, R.D.; Vásquez-Martínez, E.; Valdez-Pérez, D.; Ruíz-García, J., (2004). Crystallite structure formation at the collapse pressure of fatty acid Langmuir films. *J. Phys Condens. Matter.,* 2004, 16, S2097-107.

Van Duin, A.C.T; Larter, S.R., (2001). Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces, *Organic Geochemistry*, 32(1): 143-150.

Vieira, V.C.C.; Severino, D.; Oliveira, Jr. O.N.; Pavinatto, F.J.; Zaniquelli, M.E.D.; Ramos, A.P.; Baptista, M.S., (2009). Langmuir films of petroleum at the air-water interface, *Langmuir,* 25(21), 12585-12590.

Wang, S.; Liu, J.; Zhang, L.; Masliyah, J.; Xu, Z., (2010). Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents, *Langmuir,* 26(1), 183-190.

Wang, X.; Brandvik, A.; Alvarado, V., (2010). Probing interfacial water-in-crude oil emulsion stability controls using electrorheology, *Energy Fuels,* 24(12), 6359-6365.

Yang, F.; Tchoukov, P.; Pensini, E.; Dabros, T.; Czarnecki, J.; Masliyah, J.; Xu, Z., (2014). Asphaltene sub-fractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions: Part I. Interfacial behaviors, *Energy Fuels*, 28(11), 6897-6904.

Yang, X.; Verruto, V.J.; Kilpatrick, P.K. (2007) Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin models oils. Energy Fuels. 21(3), 1343-1349.

Zhang, L.; Greenfield, M.L., (2008). Effects of polymer modification on properties and microstructure of model asphalt systems, *Energy Fuels,* 22(5): 3363-3375.

Zhang, L.Y.; Lawrence, S.; Xu, Z.H.; Masliyah, J.H., (2003). Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air-water interface, *J. Colloid Interface Sci.,* 264, 128-140.

Zhang, L.Y.; Xu, Z.; Masliyah, J.H., (2005). Characterization of adsorbed Athabasca asphaltene films at solvent-water interfaces using a Langmuir interfacial trough. Ind. Eng. *Chem. Res.,* 44(5): 1160-1174.

Zhang, L.Y.; Xu, Z.H.; Masliyah, J.H., (2003). Langmuir and Langmuir-Blodgett films of mixed asphaltene and a demulsifier, *Langmuir,* 19(23), 9730-9741.

Berkowitz, N. (1997) Fossil Hydrocarbon: Chemistry and Technology. San Diego, CA: Academic Press.

Bevington, P.R.; Robinson, D, K., (2003). Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York, USA: Mc Graw-Hill.

Zúñiga-Hinojosa, M. A., (2015). Modeling of asphaltenes precipitation from n-alkane diluted heavy oils using thermodynamic models. Tesis de doctorado. Instituto Mexicano del Petróleo, México.

Química de Superficies

Capacidad de adsorción de la hidroxiapatita

Antonio de la Cruz Mireya[2], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[2], Caballero Dorantes Carlos Alberto[1], Torres-Rodríguez Miguel[2], Mugica-Álvarez Violeta[2]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Area de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-4699-1087

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Proceso de adsorcion, hidroxiapatita, zeolita natural

Keywords:
Adsorption process, hydroxyapatite, natural zeolite

RESUMEN

Ante los problemas de agua contaminada con especies químicas se continua en la búsqueda de tecnologías que permitan la remoción de fluoruros disueltos en agua a bajo costo, que permita su fácil aplicación, y así asegurar su consumo y uso por parte de la población. El objetivo de este trabajo es el de estudiar materiales adsorbentes de fácil acceso a nivel laboratorio para determinar las condiciones y eficiencia de su aplicación. En esta investigación se presenta el uso de dos diferentes materiales de fácil adquisición ambos dopados con hierro, por una parte un material natural (zeolita tipo clinoptilolita) y por otra parte un material sintetizado (hidroxiapatita), ambos materiales se caracterizan utilizando las técnicas (SEM/EDS y XRD) y para determinar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes se realizan isotermas de adsorción, los materiales presentaron un buen ajuste tanto al modelo de Freundlich como la de Langmuir, además de remover eficientemente los iones fluoruro del agua.

ABSTRACT

Faced with the problems of water contaminated with chemical species, the search continues for technologies that allow the removal of fluorides dissolved in water at low cost, which allows its easy application, and thus ensure its consumption and use by the population. The objective of this work is to study easily accessible adsorbent materials at the laboratory level to determine the conditions and efficiency of their application. In this research, the use of two different materials of easy acquisition, both doped with iron, is presented, on the one hand a natural material (zeolite type clinoptilolite) and on the other hand a synthesized material (hydroxyapatite), both materials are characterized using the techniques (SEM/EDS and XRD) and to determine the adsorption capacity of the adsorbent materials, adsorption isotherms are performed, the materials presented a good fit to both the Freundlich and Langmuir models, in addition to efficiently removing fluoride ions from the water.

Introducción

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para el desarrollo de la vida sobre la Tierra (Meenakshi & Maheshwari, 2006). Sin embargo, a lo largo de los años se ha complicado encontrar agua potable que cumpla con las características recomendadas por la OMS para consumo humano. En diferentes países del mundo se han creado grandes obras hidráulicas con el propósito de extraer agua del subsuelo y satisfacer la demanda de este líquido por parte de la población.

Desafortunadamente, debido al origen del agua, ésta contiene una gran cantidad de minerales que adquiere por el contacto con las rocas presentes en el subsuelo, derivando en la presencia de elementos como el flúor, que por sus altas concentración se convierten en contaminantes que afectan la salud humana, ocasionando enfermedades como fluorosis dental y esquelética.

En México, 5 millones de personas (aproximadamente 6% de la población) son afectadas por el fluoruro debido al consumo de agua subterránea (Valdez-Jiménez, et al., 2011), la población afectada se encuentra principalmente en las entidades de San Luis Potosí, Zacatecas, Durango, Aguascalientes, Jalisco, Tamaulipas, Guanajuato, Sonora y Chihuahua con pozos de agua con concentraciones de fluoruros que alcanzaron valores de hasta 8.8 mg/L (Sampedro, 2018).

Debido a las diferentes problemáticas que han surgido por el consumo de agua contaminada en la población, es indispensable el desarrollo de métodos y tecnologías que permitan el tratamiento del líquido a bajos costos y de fácil acceso para la población en general.

Actualmente existen diferentes métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con iones fluoruro, entre ellos se encuentran los procesos de adsorción que emplean materiales como la zeolita y la hidroxiapatita.

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$, unidos a través de los átomos de oxígeno (Leyva et al. 2005), existen diferentes tipos de zeolita que pueden encontrarse en diferentes regiones de México.

La hidroxiapatita es un catalizador con fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ que pertenece a la familia de las apatitas (Fihri et al., 2017), ambos materiales presentan características físico-químicas como la porosidad que favorecen la adsorción del contaminante.

En el presente trabajo de investigación se trabajó con zeolita natural del tipo clinoptilolita e hidroxiapatita, para tratar agua contaminada con iones fluoruro de manera sintética y se evaluó la eficiencia de remoción del contaminante para su aplicación futura para el tratamiento de agua proveniente de pozos contaminada con fluoruros.

Metodología

Preparación de los materiales adsorbentes

Se prepararon dos materiales adsorbentes de fácil adquisición: hidroxiapatita y una zeolita natural ambos materiales modificados con especies de hierro, dicha preparación ya fue reportada en trabajos previos (Rangel-Contreras, et al., 2019 y 2020) y consistió en lo siguiente:

Primeramente, la zeolita natural tipo clinoptilolita procedente de la mina San Francisco ubicada en San Luis Potosí, México, dicha zeolita fue triturada y tamizada a un tamaño de partícula 0.425 mm, posteriormente fue lavada y se sometió a un acondicionamiento con sodio y, a continuación, la zeolita se lavó con agua destilada.

Finalmente se realizó la incorporación del hierro, a partir de solución de $Fe(NO_3)_3$ 0.5 M y como agente precipitante una solución (1:1) NH_4OH, con los que se humedecieron 5 g de zeolita sódica por goteo y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. La zeolita acondicionada con iones hierro se lavó con agua desionizada y se dejó secar a 100°C durante 24 h.

La hidroxiapatita deficiente en calcio se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde.

La síntesis de HAp se llevó a cabo el bajo el siguiente procedimiento: se prepararon disoluciones de fosfato de sodio (Na_3PO_4), nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_2.9H_2O$) y nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) (reactivos Sigma-Aldrich, >96%), cada una de ellas con una concentración 0.1 M.

Posteriormente, las disoluciones de nitrato fueron mezcladas y se mantuvieron en agitación mientras se adicionaba gota a gota la disolución de fosfato de sodio. Con una tasa de goteo de 40 mL/h. Al terminar de adicionarse el fosfato de sodio, la disolución resultante se filtró y se lavó con agua desionizada y, posteriormente, se secó a una temperatura de 80 °C durante 24 horas.

Caracterización de los materiales adsorbentes

Para caracterizar los materiales antes y después del estudio de adsorción de iones fluoruro se usó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss y un Difractómetro de Rayos-X (XRD) modelo X'pert de la marca Philips.

Proceso de adsorción del ion flúor

Isotermas de adsorción

En el estudio de las isotermas de adsorción se estudiaron cuatro materiales adsorbentes: zeolita natural (ZN), zeolita natural acondicionada con hierro (ZN-Fe), hidroxiapatita (HAp) e hidroxiapatita acondicionada con hierro (HAp-Fe), para la determinación de la capacidad de adsorción de estos materiales, se consideró una masa constante de 0.5 g de material adsorbente y soluciones de 25 ml de F^- con concentración variable (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 o 60 ppm). Las soluciones se colocaron en un agitador orbital a temperatura ambiente y 100 rpm durante un periodo de 72 h, con el fin de garantizar el equilibrio en el proceso de adsorción. Después se retiraron del agitador orbital, se filtraron y se procedió a medir la concentración final de cada una de las soluciones utilizando 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.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

Difracción de rayos – X, XRD

Los materiales adsorbentes primeramente fueron analizados por XRD; en la figura 1, se presentan los difractogramas de la hidroxiapatita sin y con el acondicionamiento con hierro. En ambos espectros se observan los picos de difracción correspondientes a los planos cristalinos de la HApT en los ángulos 2θ a: 25.9°, 32.0°, 47.0° y 49.0°, para el caso de la HAp-Fe no se presenta ningún pico adicional.

En el difractograma de la figura 2, se observan las señales de difracción característicos de la zeolita natural, la cual es una mezcla de las fases cristalinas de la clinoptilolita, seguida de la heulandita cálcica y en menor proporción se identifica cuarzo, cabe resaltar que la estructura cristalina concuerda con lo reportado por García y Velázquez, 2004.

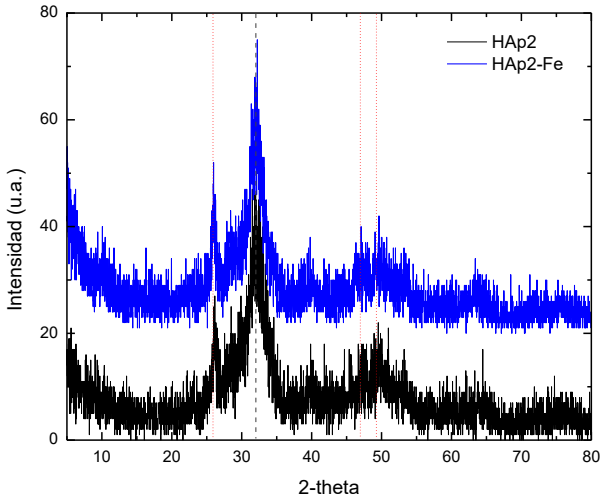


Figura 1. Difractograma de XRD de los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe.

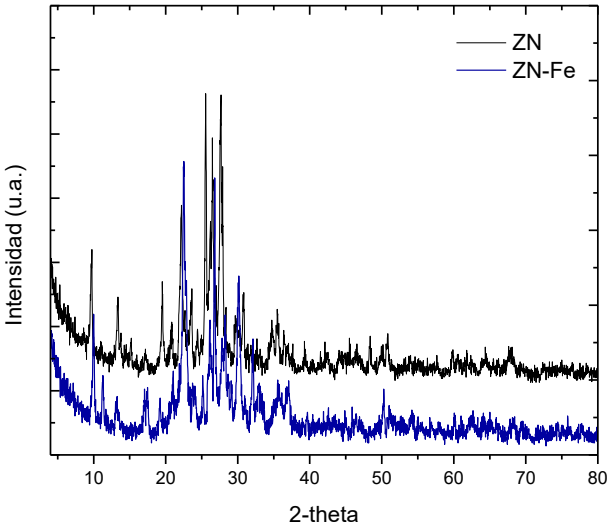
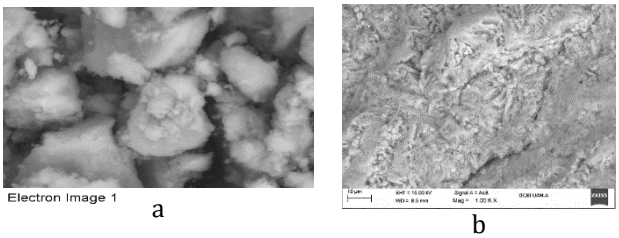


Figura 2. Difractograma de XRD de los materiales adsorbentes ZN y ZN-Fe.

La incorporación de hierro no se logra identificar en el difractograma, probablemente porque la zeolita natural también contiene hierro.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia electrónica Difusa SEM/EDS

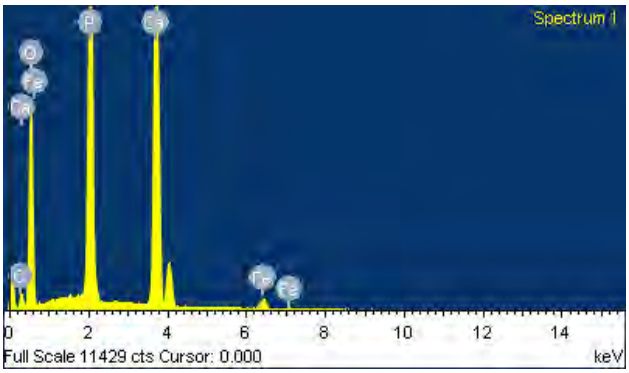
En la figura 3, se presentan las micrografías de la HAp sintetizada y de la zeolita natural, la figura 3a, corresponde a la hidroxiapatita, en donde se observan algunos cristales tendiendo a forma esférica, en la figura 3b, se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos, propios de una zeolita natural.



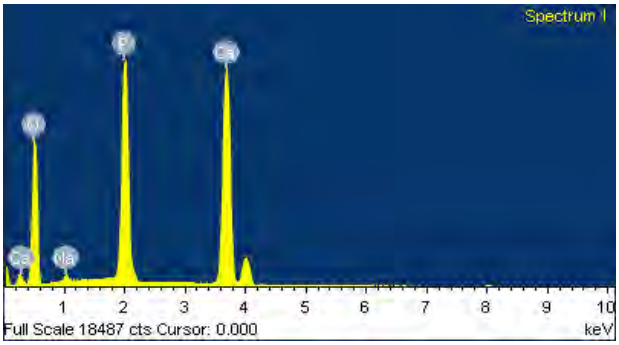
a b

Figura 3. Micrografías SEM de los materiales adsorbentes, a) HAp y b) ZN.

En la figura 4, se presentan los espectros del análisis EDS de la hidroxiapatita (HAp)sin hierro y con hierro (HAp-Fe).



(a)



(b)

Figura 4. Espectros del análisis elemental por SEM/EDS para los materiales adsorbentes (a) HAp-Fe, (b) HAp.

En la tabla 1, se reportan los porcentajes en peso de cada uno de las muestras analizadas, destaca que la HAp sin hierro hay presencia de Na y en la HAp-Fe ya no se observa la presencia de Na, que corresponde a trazas de uno de los precursores en la síntesis.

En la tabla 2, se presentan las relaciones atómicas, de Ca/P y (Ca+O)/P disminuyeron en la muestra con hierro. Mientras que la relación (Ca+C)/P aumentó; por otra parte, la relación (Fe+O)/Ca fue menor que la relación (Fe+O)/P. Por lo que se puede decir que hay mayor contenido del óxido de hierro con respecto al P que al contenido de Ca.

Tabla 1. Análisis elemental obtenido a partir de SEM/EDS para los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe.

	Elementos (% en peso)					
Muestra	C	O	Fe	Na	P	Ca
HAp	4.04	46.63	--	0.47	17.71	31.13
HAp-Fe	3.54	41.4	3.18	--	20.06	31.69

Tabla 2. Relaciones atómicas obtenidas a partir del análisis SEM/EDS para los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe.

	Relación Atómica				
Muestra	Ca/P	(Ca+O)/P	(Ca+C)/O	(Fe+O)/Ca	(Fe+O)/P
HAp	1.36	6.45	0.38	--	--
HAp-Fe	1.28	5.48	0.42	3.34	4.29

En la figura 5, se presenta el espectro del análisis EDS de la zeolita natural (ZN) y en la tabla se reportan los porcentajes en peso de cada uno de los elementos presentes en la ZN.



Figura 5. Espectros del análisis elemental por SEM/EDS de la zeolita natural ZN.

Resultados de adsorción

Las isotermas de adsorción más utilizadas son las isotermas de Freundlich y Langmuir. Un buen ajuste de los datos experimentales en la isoterma de Freundlich nos indica que la superficie del adsorbente es heterogénea, pero principalmente indica que el proceso de adsorción es multicapa, esto quiere decir que considera que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y las moléculas que conforman el material adsorbente (Worch, 2012). La isoterma de Freundlich está definida por la siguiente ecuación:

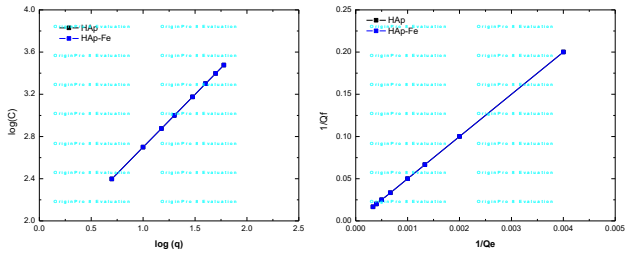
$$\log(q) = \log(k_f) + {}^{1}/_{n} * \log(C) \qquad \text{Freundlich}$$

Donde $\mathbf{k_f}$ es la constante de capacidad de adsorción y ***n*** la constante de intensidad de adsorción.

Un buen ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir indica que la superficie del material es homogénea y que todos los sitios activos del material son equivalentes, por lo que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las moléculas que conforman el material adsorbente se llevan a cabo muy fácilmente, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo en monocapa y da lugar a la quimisorción (Zendehdel et al., 2008). La isoterma de Langmuir está definida por la siguiente ecuación:

$$1/q = 1/qmax + 1/kqmax * 1/C \qquad \text{Langmuir}$$

En la figura 6a, se presentan las isotermas de los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe y ambas isotermas se ajustan a la ecuación de la recta, ***y=x-1.699***, en donde *1/n* tiene un valor de 1, que indica un proceso de adsorción favorable y que la superficie del material es heterogénea.



(a) (b)

Figura 6. Isotermas de a) Freundlich y b) Langmuir con los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe.

Por otro lado, la figura 6b, corresponde a la isoterma de Langmuir, cuyos datos se ajustan a la ecuación ***y = 50x***, con un ajuste perfecto, lo que indica que la superficie del material es homogénea y se lleva a cabo un proceso de adsorción en monocapa, presentando una capacidad máxima de adsorción de 50.0 mg F^-/g de adsorbente.

En trabajos previos se estudió la ZN y ZN_Fe, y se obtuvo que, la capacidad de adsorción para la zeolita natural fue de 0.025 $mg \cdot g^{-1}$ y de 3.03 $mg \cdot g^{-1}$ para la zeolita modificada con Fe (Sampedro, 2018) y en este trabajo se está probando la capacidad de la HAp.

Conclusiones

En este estudio se pudo determinar la capacidad de adsorción de la hidroxiapatita con y sin hierro en la remoción del ion fluoruro.

Con base a los parámetros obtenidos de las isotermas de Freundlich y Langmuir se determinó que el proceso de adsorción se ajusta más al modelo de Freundlich con un valor de 1 para R^2. De la isoterma de Langmuir se determinó que la capacidad máxima de adsorción fue de 50.0 mg F^-/g.

El proceso de adsorción se podría describir de la siguiente manera: los iones fluoruro y las partículas de HApT interactúan mediante intercambio iónico entre los grupos $(OH)^-$ de la HApT y los iones fluoruro (F^-), por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción dando lugar, presumiblemente, a la formación de fluorapatita, aspecto que tendrá que ser verificado en trabajos futuros.

Siendo el mejor material adsorbente para la remoción de los iones flúor la hidroxiapatita modificada con hierro.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. Coordination Chemistry Reviews, 347, 48–76. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009

García, D.M. y Velázquez, M.C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.

Leyva R.R., Medellín C.N.A., Guerrero C.R.M., Berber M.M.S., Aragón P.A. y Jacobo A.A. (2005). Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 21, 193–200.

Meenakshi, & Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456–463. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024

Rangel-Contreras Verónica, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Álvarez Violeta. (2020). Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2020, Año 6.

Rangel-Contreras Verónica, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Álvarez Violeta. (2021). Capacidad de adsorción de un material híbrido en la remoción del ion fluoruro. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2021, Año 7.

Rojas-Trigos, J.B., Jiménez-Flores, Y., Suárez, V., Suárez-Quezada., Nogal, U. (2018). Sol-Gel Synthesis of calcium-deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH behaviour during Synthesis on the Structural, Chemical composition and Physical properties. *Powder Technology* 5, 79-96.

Sampedro, J.D. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Valdez-Jiménez, L., Fregozo, C. S., Beltrán, M. M., Coronado, O. G., & Vega, M. P. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. Neurología, 26(5), 297-300.

Worch, E. (2012). Adsorption Technology in water treatment. Fundamentals, Processes, and modeling. 1ª ed. *De Gruyter*, 3-8.

Zendehdel, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Khanmohamadi, H., Cruciani, G. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:Hap nanocomposite using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* 109, 172-191.

Química Teórica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Adsorción de especies de arsénico en estructuras de imidazolato zeolíticas modificadas. Un estudio químico cuántico computacional

González Torres Julio César[1]*, Castañeda Ramírez Aldo Arturo[2], García Cruz Raúl[1], Olvera Neria Óscar[1], Maubert Franco Ana Marisela[2]

[1]Universidad Autonoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Basicas, Area de Fí sicaAtomica Molecular Aplicada. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico. C.P. 02200. Mexico.
[2]Universidad Autonoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Basicas, Area de Quí mica de Materiales. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico. C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: jcgt@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4193-4400

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
ZIF-8,
remocion de arsenico,
DFT

Keywords:
ZIF-8,
arsenic removal,
DFT

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las interacciones electrónicas entre las especies As(III) y As(V) con una serie de estructuras de imidazolato zeoliticas (ZIF-8) con y sin defectos, utilizando cálculos periódicos de química cuántica computacional que implementa la teoría del funcional de densidad. Los defectos generados son: una vacancia de ligando, dos hidroxilos coordinados a los metales expuestos y dos dióxidos de azufre en los metales expuestos. La estructura con los metales expuestos disminuye la capacidad de adsorción debido a la reducción del 10% del área de la ventana y a su baja energía de interacción, mientras que la estructura con los grupos hidroxilo reduce en 7.82% el área de la ventana, pero presenta una quimisorción para ambas especies, -37.20 kcal/mol con el As(V) y -27.55 kcal/mol para el As(III), permitiendo su regeneración. Esto hace a la estructura ZIF-8 con hidroxilos la más adecuada para la remoción de las especies As.

ABSTRACT

Computational chemistry calculation for periodic systems, through density functional theory, were performed to study the electronic interactions between arsenic species —As(III) and As(V)—, and a series of zeolitic imidazolate frameworks with and without defects. These defects are: a linker vacancy leaving open metal nodes, two hydroxyl groups filling the open metal nodes, and two sulfur dioxides filling the open metal nodes. The structure with the open metal defects diminishes ZIF-8 adsorption capacity, reducing 10% the window area and delivering a weak electrostatic interaction. In contrast, the structure with hydroxyl groups is the most suitable for the As species removal; although it reduces the window area by 7.82%, it shows a chemisorption energy of -37.20 kcal/mol for As(V) and -27.55 kcal/mol for As(III), these energies are small enough to allow the material regeneration.

Introducción

La disolución de especies de arsénico inorgánico en el agua —As(V) arsenato y As(III) arsenito— es el caso más representativo de contaminantes altamente dispersos y tóxicos. Estas especies se producen principalmente por procesos geológicos —erosión y meteorización— y llegan a los mantos acuíferos por deposición; sin embargo, el incremento en la actividad minera, la quema de combustibles y el uso de pesticidas han contribuido a elevar, de manera local, la concentración del arsénico en los cuerpos de agua (Mohan & Pittman, 2007). Beber de manera prolongada agua contaminada con arsénico inorgánico, incluso a bajas concentraciones, causa desde desórdenes neurológicos, pérdida de apetito y náusea (Jain & Ali, 2000), hasta diferentes tipos de cáncer (Bates et al., 1992).

Debido a la alta movilidad en los cuerpos de agua de estas especies, la concentración de arsénico inorgánico ha sido catalogada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como *uno de los problemas de salud pública más preocupantes* (World Health Organization, 2019; World Health Organization (WHO), 2020); y por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades como *la amenaza más potencial a la salud,* haciendo de su control la principal prioridad para los procesos de purificación del agua (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2019). La concentración de arsénico, fijada por la OMS, en el agua potable debe ser menor a 10µg/L (Water et al., 2017).

El método de remoción de arsénico más utilizado, debido a su bajo costo y operabilidad, es la adsorción. Actualmente, el dispositivo Kanchan Arsenic Filter (KAF) es utilizado para la remoción de arsénico en zonas de bajos recursos debido a su simplicidad. El KAF es un filtro de bio-arena que permite la eliminación de patógenos —con los microorganismos contenidos en la arena— y la remoción de arsénico y otros compuestos inorgánicos a través de su adsorción en virutas de hierro oxidadas con el ambiente. Se tiene reportado que estos dispositivos reducen la concentración de arsénico de manera eficiente cuando la concentración del agua está en un rango de 200 a 80 µg/L dejando el efluente con una concentración por debajo de los 10 µg/L.(Ngai et al., 2007). Para que el efluente pueda ser ingerido, el agua debe permanecer por lo menos 3 horas en el filtro y que las virutas de hierro no tengan más de seis meses sin ser renovadas (Smith et al., 2017). Las virutas de hierro tienen una capacidad de adsorción máxima de 42.7 mg de arsénico por gramo de adsorbente (Sperlich et al., 2005), lo cual es una capacidad baja si lo comparamos con los MOF's (Molecular Organic Frameworks) (Wang et al., 2019).

Para aumentar la vida promedio de los dispositivos de filtración de agua y reducir los tiempos de residencia del flujo del agua, es importante diseñar materiales adsorbentes con propiedades específicas para la adsorción de las especies de arsénico. Las estructuras de imidazolato (Imdz) tipo zeolita (ZIF, por sus siglas en inglés) son materiales que tienen una alta capacidad de adsorción, que permiten modificar sus propiedades para mejorar aún más su desempeño, y que, además, su síntesis se logra a condiciones de presión y temperatura ambiente lo que reduce los costos de producción (Li et al., 2014). Las ZIF's están compuestas por un nodo metálico unidos a través de cuatro ligantes tipo imidazol como se muestra en la figura 1.

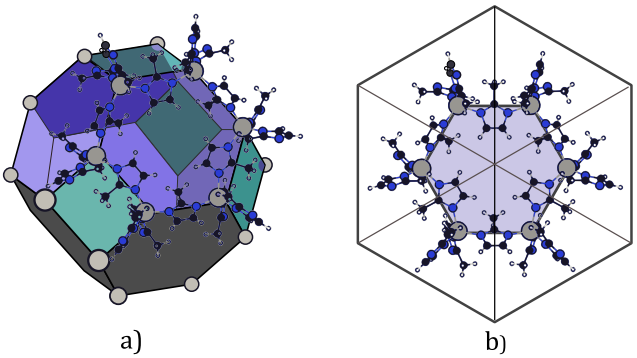


Figura 1. (a) Arreglo del octaedro truncado que forman los nodos de la ZIF-8, solo se muestran los Imdz's de una cara. (b) Celda primitiva del cristal ZIF-8. Los círculos grises representan el nodo metálico de zinc, los azules al nitrógeno, los negros al carbono y los huecos al hidrógeno.

A pesar de su gran estabilidad, las ZIF's tienden a formar defectos cuando se encuentran en ambientes húmedos. Utilizando cálculos computacionales que implementan la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se encontró que el defecto colgante y la vacancia de ligando son termodinámicamente más estables en las ZIF's, por lo que son inducidos espontáneamente por la concentración de agua dentro del poro, sin embargo, debido a factores cinéticos, la concentración de estos permanece baja. Estos factores cinéticos se deben al tipo de generación y propagación de los defectos, las moléculas de agua atacan al Zn, rompiendo el enlace Zn—N, para luego coordinarse a través del oxígeno. Luego, ocurre una transferencia de hidrógeno, y por un lado queda un enlace zinc hidroxilo (Zn—OH) y por el otro el nitrógeno se enlaza al H que se desprende de la molécula, esto genera un ligando colgante (Zhang et al., 2016). Rebecca Han y sus colaboradores, encontraron que una vez que se forma este defecto, la reacción puede seguir, y que es más probable que el sitio de ataque sea en la misma zona del ataque anterior, generando la vacancia de ligando, a través de un mecanismo similar.

Esto lo comprobaron utilizando la DFT, estudiando la interacción de una molécula de agua en múltiples zonas del poro, encontrando que es termodinámicamente más probable que se ataque al metal que contiene al ligando colgante; además, concluyeron que los defectos tienden a aglomerarse en la ZIF-8 y que es mucho más probable que este mecanismo comience en la cara que contiene el anillo de seis átomos de zinc debido a su tamaño y su flexibilidad (R. Han et al., 2019).

Jayachandrababu y sus colaboradores, tomando como guía el mecanismo de degradación de las ZIF's en ambientes húmedos que contienen SO_2, propusieron una nueva metodología de síntesis para poder obtener estructuras tipo ZIF con una gran variedad de ligandos, la cual llamaron: *Síntesis de ZIF's híbridas por demolición y reconstrucción controlada*. Estos autores encontraron que, aunque, las ZIF's se obtienen virtualmente con cualquier nodo metálico y un derivado del imidazolato, muchas veces la síntesis no genera materiales cristalinos, sino que la mezcla genera geles o simplemente soluciones, o en algunos casos, se obtiene un material con una estructura morfológica diferente a la deseada, debido a la naturaleza química de los ligandos. Asimismo, encontraron que cuando la estructura se encuentra parcialmente degradada, se puede regenerar si se sumerge en una nueva solución "fresca" del ligando; en vez de utilizar el mismo ligando, se sumerge después en una solución con un ligando diferente, se obtiene una estructura con dos ligandos diferentes como se muestra en la figura 2 (Jayachandrababu et al., 2019).

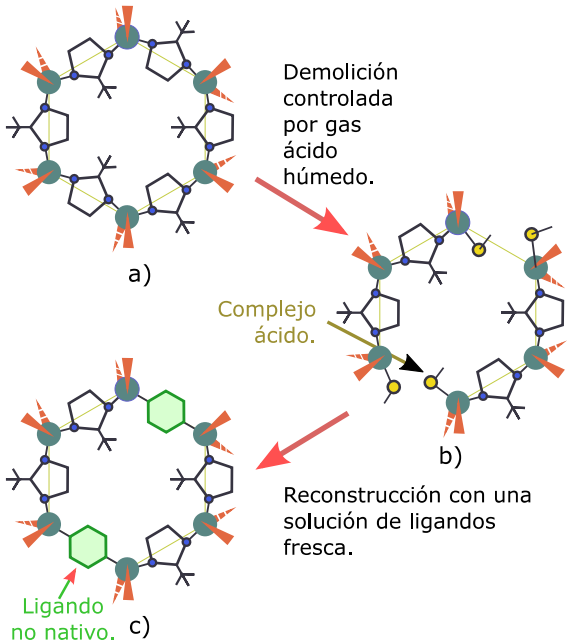


Figura 2. Esquema de la síntesis por demolición controlada en las ZIF's. (a) ZIF sintetizada de manera estándar. (b) Exposición a ambientes húmedos con contenidos de gas de azufre. (c) Regeneración con nuevos ligandos.

Está síntesis abre una nueva puerta al diseño de nuevas ZIF con propiedades específicas. Se pueden proponer diferentes arreglos de ZIF-8 tipo sodalita con diferentes ligandos no nativos y diferentes conformaciones, lo cual modificará las propiedades químicas del material.

En este trabajo se proponen diferentes estructuras ZIF-8 variando los ligandos no nativos, para estudiar el efecto que tienen estos en la adsorción de las especies de As(III) y As(V).

Metodología

Para estudiar las propiedades físicas y químicas de la ZIF-8 se utilizó la estructura cristalográfica que se encuentra en el repositorio Cambridge Structure Database reportada por Morris et. al., la cual fue determinada a diferentes temperaturas (la máxima a 298 K) (Morris et al., 2012). Esta ZIF-8 tiene un grupo puntual $1\bar{4}3m$ con parámetros a=b=c=16.85 Å y α=β=γ=90°. Debido a que la celda unitaria tiene 276 átomos, para nuestros cálculos, se utilizó la celda primitiva la cual contiene 138 átomos y se centra en la ventana de 6 nodos.

Con la celda primitiva se realizaron optimizaciones de geometría sin ninguna restricción, tanto de los átomos como de la celda que los contiene. Con la geometría de menor energía, se estudiaron cuatro sistemas diferentes, i) el primero con la estructura ZIF-8 sin defectos (ZIF-Pu); ii) el segundo con una vacancia del ligando Imdz, que resulta en dos átomos metálicos expuestos (ZIF-ME); iii) en el tercero se coordinaron dos grupos hidróxilo en el lugar donde el ligando unía dos nodos (ZIF-OH); y iv) por último, se sustituyeron los grupos hidroxilos por dos grupos SO_2 en los nodos expuestos productos de la vacancia de ligando (ZIF-SO2). En cada sistema se relajaron todas las posiciones de los átomos dejando fijos los parámetros de la celda.

Para estos cuatro sistemas se estudiaron las adsorciones de las especies de As(III) y As(V), colocando la especie a 2.8 Å de la ventana de mayor tamaño y minimizando la energía de este nuevo sistema.

Por último, se calcularon las energías de interacción de las especies de arsénico en las estructuras modificadas de ZIF-8, utilizando la siguiente ecuación.

$$E_{int} = E_{ZIFxAs(x)} - E_{ZIFx} - E_{As(x)}$$

Donde $E_{ZIFxAs(x)}$ es la energía total de la ZIF modificada con la especie de arsénico que se trate, E_{ZIFx} es la energía total de cualquiera de los cuatro modelos generados y $E_{As(x)}$ es la energía total —en la misma celda unitaria— de la cualquiera de las especies de arsénico. Una energía de

interacción negativa indica atracción y una energía de interacción positiva repulsión.

Para calcular la energía total de los sistemas, se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual toma como variable principal a la densidad de probabilidad electrónica para calcular la energía un sistema de electrones (Hohenberg & Kohn, 1964), la densidad se construye a través de las ecuaciones auto-consistentes propuestas por Kohn y Sham (Kohn & Sham, 1965), ambas implementadas para el uso de sistemas periódicos en el código computacional VASP5.2 (Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b; Kresse & Hafner, 1993, 1994). Existe una sola energía total para cada distribución electrónica diferente —por cada arreglo geométrico de un juego de átomos—. Para tomar en cuenta los efectos del intercambio-correlación utilizaremos el funcional reportado por Perdew Burke y Hernzerhof(Perdew et al., 1996) para sólidos (PBEsol) (Constantin et al., 2009). Para tomar en cuenta los efectos de dispersión —debido a la polaridad de las especies arsénico y los ligandos— se utilizó la corrección propuesta por Grimme et. al., (Grimme et al., 2011). La energía de corte de los átomos en el sistema periódico será de 540 eV con una malla de 27 puntos k debido al tamaño de la celda. El conjunto de funciones de base para los átomos considera a todos los electrones, y se encuentran diseñados con las metodologías reportadas por Kresse para el proyector de onda aumentada (Kresse & Joubert, 1999).

Los arreglos cristalinos —tanto la ZIF-8 pura, con defectos y con los ligandos no nativos— fueron construidos y visualizados en el código VESTA (Momma & Izumi, 2011).

Resultados y discusión

Propiedades geométricas de las ZIF-8 modificadas

Para estudiar el efecto en la adsorción de las especies de arsénico que tienen tanto los defectos como los ligandos no nativos en la estructura ZIF-8, se encontraron las estructuras de mínima energía de los cuatro sistemas propuestos: ZIF-Pu, ZIF-ME, ZIF-OH y ZIF-SO_2.

Se tiene reportado que la ZIF-8 permite la difusión a través de sus poros a moléculas que tienen un radio cinético mayor al diámetro del poro, p. e. las especies de arsénico (C. Han et al., 2018). Para garantizar que estás moléculas se sigan difundiendo, la geometría de las ventanas o bien deben aumentar en área o al menos no modificarse en demasía. Además, los grupos Imdz, no deben bloquear las ventanas (girando sobre el eje Zn-Imidazolato-Zn) ya que esto impediría la difusión de las moléculas. Para determinar la variación de la geometría de los sistemas, calculamos las distancias de las diagonales Zn-Zn, las distancias entre nodos y los ángulos diedros entre la cara del poro y el nitrógeno del Imdz, como se muestra en la figura 3.

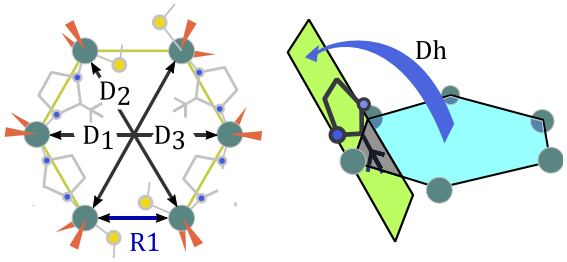


Figura 3. Ventana de 6 miembros. (a) D_1, D_2 y D_3 son las diagonales entre los nodos de Zn y R1 es la distancia entre los Zn en el defecto. (b) Dh es el ángulo diedro entre el plano que forman la ventana de 6 elementos y el anillo del Imdz.

Después de la optimización de geometría, la simetría se mantiene. El ángulo diedro del segundo vecino (Figura 3 (b), tanto a la izquierda como a la derecha del defecto se mantienen constantes. De igual forma, el ángulo diedro entre el primer Imdz cercano al defecto por la izquierda y la derecha se mantienen constantes, por lo que en la tabla 1 solo reportan para los dos ángulos diedros.

Tabla 1. Ángulos diedros, Dh (°), de los primero y segundos vecinos del ligando Imdz para los diferentes sistemas propuestos.

Vecino Imdz	ZIF-Pu	ZIF-ME	ZIF-OH	ZIF-SO_2
Primero	168.63	158.70	175.67	171.77
Segundo	155.60	155.60	168.42	154.65

Para un valor de 90° ambos planos son ortogonales, con lo que la ventana tiene la mayor área para el paso de las especies de arsénico. Por otra parte, para un valor cercano a 180° ambos planos son paralelos con lo que el área de la ventana disminuye. La tabla 1 muestra que para la vacancia de ligante (dejando los metales expuestos) hay una pequeña variación respecto de la estructura ZIF-8 pura, la geometría se mantiene. La sustitución por OH es la que más obstruye la ventana, mientras que la sustitución por SO_2 es la que provoca una mayor área expuesta de la ventana. Estas áreas tienen una contribución importante para la difusión de las especies dentro de los poros, sin embargo, no se puede relacionar directamente con la mejora en la adsorción, ya que los poros y las ventanas no son rígidos. Si aumenta la presión parcial de la especie que se difunde o se le proporciona energía al sistema —comúnmente en forma de calor— las ventanas pueden actuar de manera

dinámica permitiendo la penetración de especies con radios cinéticos incluso mayores al área expuesta (Haldoupis et al., 2010).

Para el sistema puro, debido a la homogeneidad de la distribución electrónica, la geometría es altamente simétrica, y la distancia de las diagonales es igual. Un incremento general en las diagonales de la ventana indica que el área aumenta lo que beneficia la difusión de especies. Sin embargo, para el ZIF-ME —vacancia de ligando dejando los metales expuestos— existe una reducción del área de la ventana del 10%, la insaturación de ambos metales provoca una atracción entre ellos con lo que reduce la distancia Zn-Zn de 6.01 Å a 3.68 Å, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Distancias, en ángstrom [Å], entre átomos de Zn en la ventana de seis elementos en los sistemas de ZIF-8 modificados. Utilizamos la letra D para distancias de diagonales y R1 es la distancía Zn-Zn en el defecto.

Distancias	ZIF-Pu	ZIF-ME	ZIF-OH	ZIF-SO_2
D1	12.02	10.70	11.53	12.12
D2	12.02	10.70	10.91	12.16
D3	12.02	11.33	10.80	12.11
R1	6.01	3.68	4.40	6.59

De igual forma hay una reducción del área de la ventana cuando los metales se coordinan con hidroxilos, en este caso debido una interacción tipo puente de hidrógeno entre los hidroxilos adyacentes. Por último, en el caso de la sustitución del ligando por grupos SO_2 existe un aumento en el área, este grupo tiene mayor radio cinético que el hidroxilo, además los grupos SO_2 adyacentes se repelen, aumentando la distancia entre átomos de zinc a 6.59 Å, lo que provoca un aumento generalizado en las diagonales.

Adsorción de As(V) y As(III) en las ZIF-8 modificadas

La especie arsenato, As(V), se encuentra con mayor frecuencia en aguas de uso doméstico. En esta especie el átomo de arsénico se encuentra coordinado a tres grupos hidroxilos y a un oxígeno en una estructura tetraédrica. El átomo de oxígeno, genera un momento dipolar que le confiere mayor reactividad a los hidrógenos de los hidroxilos, respecto de los mismos en la especie arsenito As(III) —donde la esfera externa es parcialmente positiva debido al metal que se coordina solo a tres hidroxilos—. Debido a esta diferencia, la eficiencia de adsorción varía respecto del material adsorbente, lo que buscamos es un material donde la adsorción sea alta para ambas especies.

La tabla 3 muestra las energías de interacción para ambas especies. En general, ambas especies se adsorben —aunque en diferentes magnitudes— en los sistemas modificados, sin embargo, la especie As(V) presenta mayores energías de adsorción.

Tabla 3. Energías de adsorción [kcal/mol], y distancia entre el átomo de la especie de As y el átomo más cercano del sistema ZIF-8 modificado.

Sistema	As(V)		As(III)	
	E_{ads}	r_{int}	E_{ads}	r_{int}
ZIF-Pu	-11.84	--.--	-3.30	--.--
ZIF-ME	-8.65	--.--	-3.40	--.--
ZIF-OH	-37.20	1.34	-27.55	1.48
ZIF-SO_2	-10.05	1.90	-5.02	2.13

Es importante destacar que si bien el As(V) es la especie más común, y presente en las aguas superficiales, el As(III) presenta mayor toxicidad y se encuentra en mayor frecuencia en las aguas profundas, las cuales cada día están siendo más utilizadas debido al agotamiento de los cuerpos de agua (Joel & Michael, 2020).

En el caso de la adsorción del As(III), el sistema con los metales expuestos es el que presenta la menor interacción (-8.65 kcal/mol) como muestra la tabla 3. Si consideramos que el valor mínimo de energía de los enlaces químicos es alrededor de 23 kcal/mol, concluimos que el ZIF-ME atrae electrostáticamente a la especie As(V). La figura 4 muestra la interacción que hay con el oxígeno de As(V) y los hidrógenos de los ligandos Imdz vecinos al defecto.

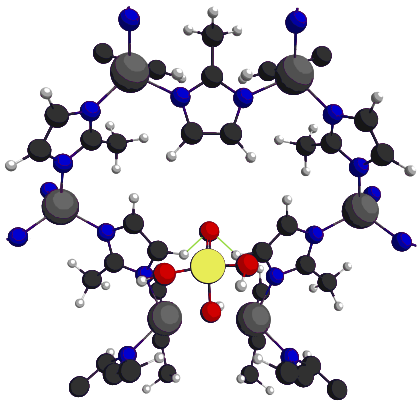


Figura 4. Interacción del As(V) con el ZIF-ME, se muestra la ventana de 6 elementos (se ocultaron algunos átomos para su mejor visualización). Las nuevas esferas, la amarilla y las rojas corresponden los átomos de arsénico y oxígeno respectivamente.

El sistema donde los nodos de Zn se coordinan con hidroxilos es el que tiene mayor energía de adsorción de la especie As(V). Esto se debe a que un hidrógeno del arsenato se transfiere a un hidroxilo del sistema ZIF-OH, el cual a su vez está coordinado (por un puente de hidrógeno al hidroxilo vecino, como se muestra en la figura 5. Esto genera un enlace Zn-O-H-A; esta interacción se ha reportado previamente a través de experimentos (Wang et al., 2019).

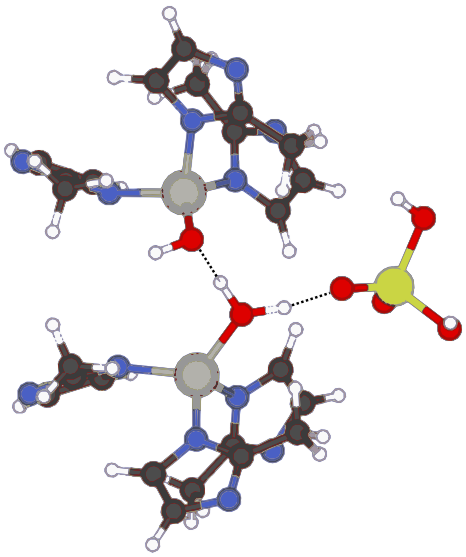


Figura 5. Extracto de la zona de interacción en el sistema ZIF-OH. El sistema es periódico por lo cual el As(V) se encuentra a su vez en otro poro del material.

La distancia de enlace es de 1.34 Å cercana a la distancia de enlace del O-H en el agua (1.10 Å), esto se refleja en una energía de enlace de -37.20 kcal/mol la cual, si bien puede considerarse un enlace químico, no es un enlace fuerte comparado con el enlace O=O que requiere alrededor de 119 kcal/mol.

Por otro lado, la interacción entre el As(V) y el sistema ZIF-SO_2 es de -10.05 kcal/mol, una fisorción. Hay que remarcar que la interacción del As(V) empieza a 2.8 Å de la ventana, lo cual permite que o bien la especie interactúe con la zona donde se tiene el defecto, o bien con algún átomo del ligando del sistema —el Zn está acorazado por los cuatro ligandos enlazados inhibiendo su interacción—, para todos los casos el As(V) interactúa en la zona donde se perturba la cristalinidad del sistema.

La distancia de interacción entre el hidrógeno de un hidroxilo del As(V) y un oxígeno del grupo funcional SO_2 es 1.90 Å (la distancia está marcada con una línea verde en la figura 6), muy por arriba de la distancia de enlace O-H del agua, confirmando la fisisorción del As(V).

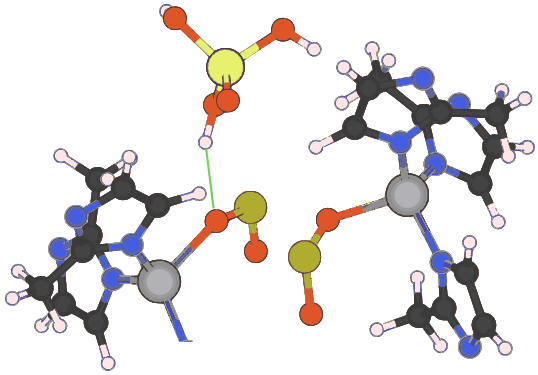
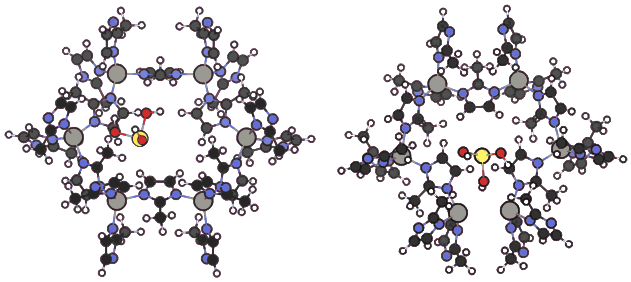


Figura 6. Extracto de la zona de interacción en el sistema ZIF-SO_2. El sistema es periódico por lo cual el As(V) se encuentra a su vez en otro poro del material. La linea verde solo marca el eje internuclear O—H.

El As(III) tiene menores energías de interacción. Para el caso de los sistemas ZIF-Pu y ZIF-ME la energía de atracción electrostática es muy pequeña como se muestra en la tabla 3. En ambos casos, los cambios en la geometría del nodo son nulos y no hay interacción directa con ningún átomo del sistema, como se muestra en la figura 7. En esta figura el cierre del poro del ZIF-8 se debe, como vimos en la sección previa, a la reducción del enlace Zn-Zn, debido a la vacancia del ligando.



a) b)

Figura 7. Interacción del As(III) con (a) el sistema ZIF-Pu y (b) ZIF-ME.

De igual forma que para la especie As(III), el sistema ZIF-OH es el que presenta una mayor energía de adsorción para la especie As(V) (-27.55 kcal/mol).

En este caso, el hidrógeno permanece en la especie de arsénico, y forma un enlace de 1.48 Å con el oxígeno del hidroxilo coordinado al Zn del sistema, como se muestra en la figura 8 a).

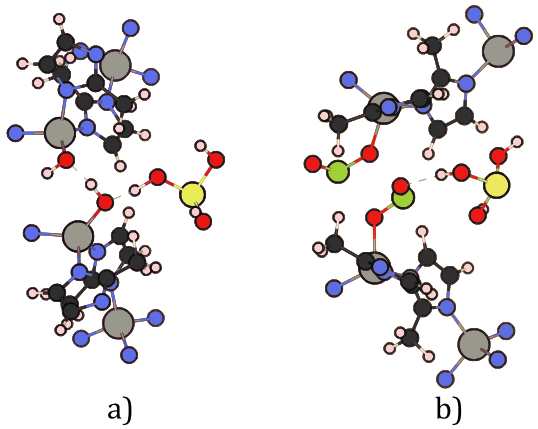


Figura 8. Extractos de las interacciones de la especie de As(III) con el sistema a) ZIF-OH y b) ZIF-SO_2 . Para poder visualizar facilmente se ocultaron en la visualización los otros átomos de los sistemas.

Por último, se encontró una atracción electrostática débil (-5.02 kcal/mol) de la especie As(III) hacia el sistema ZIF-SO_2. La atracción se debe a la interacción de un hidrógeno de la especie, con otro oxígeno del grupo funcional SO_2 del sistema a una distancia de 2.13 Å.

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los cambios geométricos que provocan los defectos y sustituciones en la estructura cristalina del material ZIF-8, así como su efecto en la adsorción de las especies de As(III) y As(V).

Se encontró que una vacancia del ligando —dejando los átomos de Zn expuestos— disminuye en 10% el área del poro, además de que es el sistema que menos probabilidad tiene de adsorber alguna de las especies. Si bien hay reportes de ZIF-8 con defectos de metales expuestos, en general es difícil que se mantengan debido a que tienen una gran afinidad por grupos hidroxilos debido a su baja coordinación.

Por otro lado, el sistema en donde los metales expuestos, resultado de la vacancia del ligando, se coordinan con dos grupos hidroxilo (ZIF-OH) es el que, para ambas especies, tiene mayor energía de adsorción. Esto es resultado de la interacción entre ambos hidroxilos, los cuales forman un puente de hidrógeno entre ellos, aumentando la electronegatividad de los oxígenos. Los oxígenos del OH que pertenecen al nodo de zinc descoordinado del ligando orgánico, en el caso del As(V), se enlazan con un átomo de hidrógeno proveniente del As(V), generando la adsorción. Por otro lado, la especie As(III) atrae hacía si a un grupo hidroxilo. A pesar de esto, el sistema ZIF-OH reduce en 7.82% el área de la ventana, lo que disminuiría la difusividad de la especie. Aunque como los poros no son rígidos, es posible que a temperatura ambiente la energía sea suficiente para que no se altere su difusividad. En este aspecto, se tienen que realizar más estudios para correlacionar las áreas de las ventanas con la energía requerida por las especies para cruzar de un poro a otro.

Con los datos obtenidos en este trabajo concluimos que el sistema ZIF-OH es el mejor candidato, dentro de los que se estudiaron, ya que permite la adsorción de ambas especies con energías de adsorción que permitirán la posterior desorción y la reutilización del material.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la Universidad Autónoma Metropolitana por el tiempo de cómputo otorgado para realizar los cálculos en el cluster Yoltla.

Julio González agradece al Conacyt por la beca de investigación otorgada.

Referencias

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2019). *Substance priority list*. https://www. atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl

Bates, M. N., Smith, A. H., & Hopenhayn-Rich, C. (1992). Arsenic Ingestion and Internal Cancers: A Review. Am. J. *Epidemiol., 135*(5), 462–476. https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a116313

Constantin, L. A., Perdew, J. P., & Pitarke, J. M. (2009). Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces. *Phys. Rev. B, 79*(7), 75126. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.075126

Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem., 32*(7), 1456–1465. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jcc.21759

Haldoupis, E., Nair, S., & Sholl, D. S. (2010). Efficient Calculation of Diffusion Limitations in Metal Organic Framework Materials: A Tool for Identifying Materials for Kinetic Separations. *J. Am. Chem. Soc., 132*(21), 7528–7539. https://doi.org/10.1021/ja1023699

Han, C., Verploegh, R. J., & Sholl, D. S. (2018). Assessing the Impact of Point Defects on Molecular Diffusion in ZIF-8 Using Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. Lett., 9*(14), 4037–4044. 10.1021/acs.jpclett.8b01749

Han, R., Tymińska, N., Schmidt, J. R., & Sholl, D. S. (2019). Propagation of Degradation-Induced Defects in Zeolitic

Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C, 123*(11), 6655–6666. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00304

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev., 136*(3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res., 34*(17), 4304–4312. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2

Jayachandrababu, K. C., Chiang, Y., Zhang, F., Korde, A., Han, R., Bhattacharyya, S., Sholl, D. S., & Nair, S. (2019). Synthesizing New Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks by Controlled Demolition and Reconstruction. *ACS Mater. Lett., 1*(4), 447–451. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00211

Joel, P., & Michael, B. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science, 368*(6493), 845–850. https://doi.org/10.1126/science.aba1510

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev., 140* (4A), A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci., 6*(1), 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0

Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B, 54*(16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169

Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B, 47*(1), 558–561. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558

Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys. Condens. Matt., 6*(40), 8245–8257. https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015

Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B, 59*(3), 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758

Li, J., Wu, Y., Li, Z., Zhang, B., Zhu, M., Hu, X., Zhang, Y., & Li, F. (2014). Zeolitic Imidazolate Framework-8 with High Efficiency in Trace Arsenate Adsorption and Removal from Water. *J. Phys. Chem. C, 118*(47), 27382–27387. https://doi.org/10.1021/jp508381m

Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater., 142*(1), 1–53. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006

Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr., 44*(6), 1272–1276. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970

Morris, W., Stevens, C. J., Taylor, R. E., Dybowski, C., Yaghi, O. M., & Garcia-Garibay, M. A. (2012). NMR and X-ray Study Revealing the Rigidity of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C, 116*(24), 13307–13312. https://doi.org/10.1021/jp303907p

Ngai, T. K. K., Shrestha, R. R., Dangol, B., Maharjan, M., & Murcott, S. E. (2007). Design for sustainable development—Household drinking water filter for arsenic and pathogen treatment in Nepal. *Journal of Environ. Sci. Health A, 42*(12), 1879–1888. https://doi.org/10.1080/10934520701567148

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

Smith, K., Li, Z., Chen, B., Liang, H., Zhang, X., Xu, R., Li, Z., Dai, H., Wei, C., & Liu, S. (2017). Comparison of sand-based water filters for point-of-use arsenic removal in China. *Chemosphere, 168*, 155–162. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.021

Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2005). Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Res., 39*(6), 1190–1198. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.032

Wang, C., Luan, J., & Wu, C. (2019). Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Res., 158*, 370–382. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043

Water, Sanitation, & Hygiene and Health Team (WHO). (2017). Guidelines for drinking-water quality (World Health Organization*, Ed.; 4th* ed.). https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950

World Health Organization. (2019). Preventing disease through healthy environments: exposure to arsenic: a major public health concern. *World Health Organization.* https://apps.who.int/iris/handle/10665/329482

World Health Organization (WHO). (2020). 10 chemicals of public health concern. https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern

Zhang, C., Han, C., Sholl, D. S., & Schmidt, J. R. (2016). Computational Characterization of Defects in Metal–Organic Frameworks: Spontaneous and Water-Induced Point Defects in ZIF-8. *J. Phys. Chem. Lett., 7*(3), 459–464. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02683

Estudio teórico de la reactividad y degradación del colorante alizarina azul-negro B

Navarrete López Alejandra Montserrat*

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Basicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: amnl@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2219-1739

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
28/septiembre/2022

Palabras clave:
Degradacion,
colorantes,
TFD

Keywords:
Degradation,
dyes,
DFT

RESUMEN

Varias industrias producen aguas de desecho con altos contenidos de diversos colorantes, por lo que es necesario encontrar estrategias eficientes para la remediación de los daños. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) permiten la degradación de los contaminantes mediante la generación de especies oxidantes, que destruyen los compuestos orgánicos e inorgánicos en especies menos tóxicas. La degradación de colorantes por medio de los POAs ha mostrado alta eficiencia en la remoción de estos. En este trabajo se modela la degradación oxidativa del colorante sintético Alizarina Azul Negro B mediante la adición del radica •OH, haciendo uso de los métodos de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Se obtuvieron los aductos que dan pauta para la generación de las especies que experimentalmente han sido determinadas como intermediarias durante la degradación de dicho colorante. El nivel de teoría empleado es B3LYP/6-31G, con la suite de Gaussian 09.

ABSTRACT

Several industries produce wasted water with high levels of different kinds of dyes, this is the reason because it is necessary to find efficient strategies to remedy damage. Advanced oxidation processes (AOPs) produce oxidant species, which help to remove organic and inorganic compounds in less toxic species. Degradation of dyes by AOPs have demonstrated highly efficient of removal them. In this work the oxidative degradation of synthetic dye Alizarin blue black B was modeled by addition of •OH radical employing Density functional theory. Seven adducts are presented, they are the pristine species for initiate the degradation of dye. Gaussian 09 suite was used with the level of calculate B3LYP/6-31G.

Introducción

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. Dichas actividades industriales liberan al ambiente grandes cantidades de efluentes contaminados con colorantes (Mantzavinos y Psillakis, 2004). Los colorantes se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, esto hace que sean difíciles de eliminar, por lo que es necesario encontrar estrategias eficientes para la remediación de los daños. Algunos métodos químicos, llamados procesos de oxidación avanzada (POA), permiten la degradación de los contaminantes mediante la generación de especies oxidantes que destruyen los compuestos orgánicos e inorgánicos en compuestos menos tóxicos, en algunos casos se alcanza la mineralización. La degradación de colorantes por radicales hidroxilos (•OH) generados por medio de los POAs ha mostrado alta eficiencia en la remoción de estos contaminantes. (Huang *et al.*, 1993).

La alizarina azul negro B, AAN-B, (Figura 1) pertenece al grupo de los colorantes antraquinonicos que constituyen la segunda más importante clase de colorantes textiles después de los azo. Esta familia de colorantes se caracteriza por ser organocontaminantes recalcitrantes y tóxicos. Son usados como colorantes modelo para los estudios de decoloración, pues el color es un parámetro de difícil remoción y se logra mayor eficiencia aplicando los POAs (Mantzabinos y Psillakis, 2004). Cabe mencionar que este colorante no se utiliza para teñir textiles, uno de los usos es como indicador para tinción de nano partículas de dióxido de titanio, para aplicaciones en nanomedicina (Kamps et al., 2013).

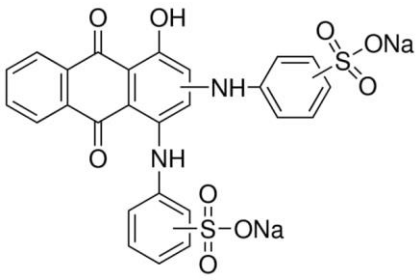


Figura 1. Estructura de la alizarina azul negro B, AAN-B.

A partir de estas consideraciones, el estudio del colorante AAN-B es de gran importancia para poder entender los mecanismos de degradación de esta familia y que permitan minimizar el impacto ambiental que provocan al desecharlos.

En este estudio se utiliza la química computacional como una herramienta que utiliza modelos matemáticos y bases teóricas para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos y reacciones químicas (Cuevas y Cortes, 2003) para el estudio y predicción del mecanismo de adición para la degradación de la molécula del colorante al estar en contacto con el radical •OH mediante Teoría de funcionales de la densidad, TFD.

Metodología

Caracterización de los isómeros de AAN-B

Se realizó la caracterización de los dos isómeros del colorante AAN-B, que surgen con respecto a la posición orto o para del aminosulfanato de sodio, ver figura 1, a partir de la estructura geométrica y electrónica, con el funcional B3LYP y el conjunto de base 6-31G. Cabe señalar que se estudiaron los isómeros protonados, es decir, en los aminosulfanatos, el catión de sodio se sustituyó por un protón en cada uno de ellos. Los cálculos de frecuencias se ejecutaron simultáneamente a la optimización geométrica para asegurar que las estructuras se encuentren en un mínimo de energía. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el código Gaussian09 (Frisch et al., 2009) y las visualizaciones con el programa Avogadro (Hanwell et al., 2012).

Índices de reactividad

Los parámetros de reactividad estudiados son el potencial químico, μ. Calculado de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

El parámetro está asociado con la facilidad del sistema para intercambiar densidad electrónica con el entorno.

La dureza química;

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO},$$

expresa 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 (Domingo et al., 2016).

Determinación de aductos AAN-B – radical •OH

Se consideró la adición del radical al isómero más estable del colorante AAN-B, previamente determinado, en los carbonos insaturados y en el enlace C-N. Las estructuras de los aductos en equilibrio en la superficie de energía potencial fueron determinadas.

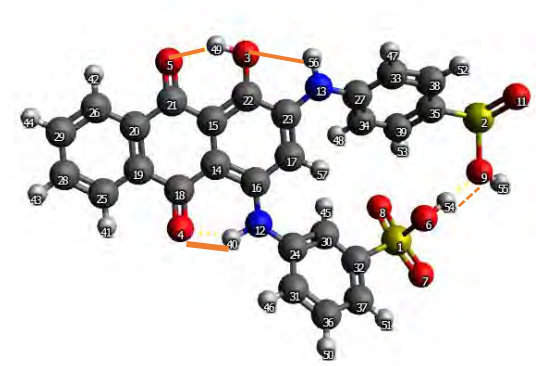
Propuesta de los probables productos de la degradación

A partir de los resultados de la adición del radical a la estructura del isómero más estable que se haya encontrado resultado, se estableció la relación con los datos experimentales.

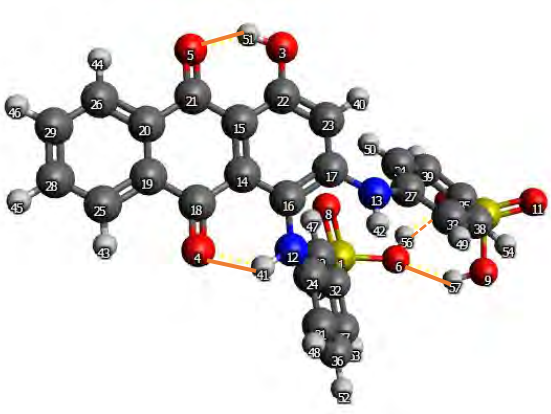
Resultados y discusión

Estructura geométrica y estabilidad de los isómeros

La figura 2 muestra los dos isómeros de la AAN-B. Al estar en contacto con el agua y un pH ácido, los iones de sodio salen y los oxígenos correspondientes se protonan.



Isómero 1



Isómero 2

Figura 2. Isómeros posibles para AAN-B, en azul claro están indicados los puentes de hidrógeno intramoleculares.

El isómero 1 es 15.28 kcal/mol más estable que 2. Esto puede explicarse por la presencia de tres puentes de hidrógeno intramoleculares que estabilizarían al isómero 1, O3-H···O5 con una longitud de 1.63 Å, N13-H···O3 de 2.16 Å y N12-H···O4 de 1.72 Å; el isómero 2 presenta solamente la primera y tercera interacción. En el isómero 2 también es posible apreciar impedimento estérico entre los grupos sulfonilos.

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 1. Estos índices nos dan una idea de cómo reaccionara el colorante frente al radical •OH.

Tabla 1. Parámetros de reactividad globales para los dos isómeros.

Isómero	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	N (eV)
1	-4.70	2.51	4.40	2.18
2	-5.02	2.59	4.87	2.75

El potencial químico, revela que el isómero 2 es mejor aceptor de electrones que 1. Mientras que este último es el que muestra menor resistencia a intercambiar densidad electrónica, es decir, es menos duro.

Para evaluar la electrofilicidad de una molécula, tenemos que si $\omega > 1.5$ eV (Domingo et al., 2016) es considerada como fuerte electrófilo, por lo que ambos isómeros lo son. Por lo tanto, el colorante AAN-B puede llevar a cabo reacciones de adición electrofílica en cualquiera de los dos isómeros que esté presente.

Adición del radical: Formación de aductos

Para estudiar la reactividad hacia el radical •OH hemos considerado diferentes vías de adición de •OH a la molécula según la reacción:

$$\text{AAN-B} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{AAN-B}(\bullet\text{OH})$$

El radical hidroxilo puede reaccionar con compuestos orgánicos mediante la adición a dobles enlaces. Varios aductos fueron probados en los átomos que presentan insaturación, se muestran los más energéticamente probables en la figura 3, resaltados en verde se observa la adición del radical.

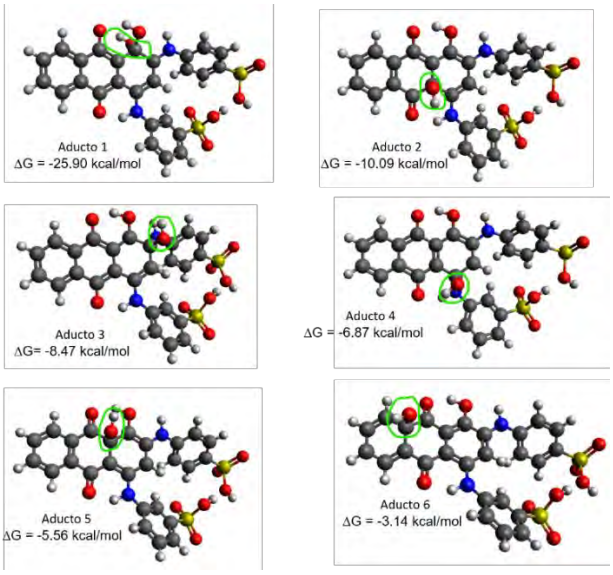


Figura 3. Posibles aductos estables para la degradación de AAN-B con sus respectivas energías libres.

Observamos que el aducto más estable se da en el C22, seguido por el aducto en el C14, ambos pertenecen al cromóforo, ambos carbonos se caracterizan por mostrar dobles enlaces C-C, pertenecer a anillos aromático y en el caso del C22 está unido a un átomo con pares de electrones libres. La formación y estabilidad de los aductos 1 y 2 explicarían la fácil desaparición del color en las muestras de agua que contienen al colorante AAN-B, pues al cabo de 1 hora de exposición a la luz solar, desaparece el color (Morales Trejo,2019).

La degradación del AAN-B ha sido estudiada a partir de métodos electroquímicos (Abdessamad et al., 2013) y mediante un análisis de HPLC demuestran la presencia de intermediarios tales como el ácido sulfanílico, ácido ftálico y ácido salicílico. Se ha propuesto que el ácido sulfanílico aparece por la escisión del enlace N=N durante la degradación del colorante Naranja ácido 7 (Zhao et al., 2010). Posteriormente Jiao et al. (Jiao et al., 2014) proponen que la adición del radical •OH al enlace C-N en la alizarina amarillo R, es igualmente competitiva que el ataque al enlace presente en el grupo azo, N=N. En este caso, la degradación del AAN-B produce ácido sulfanílico debido a la adición del radical sobre el enlace C-N debilitándolo, este grupo es el auxocromo del colorante. Los aductos 3 y 4 nos permiten visualizar la aparición de este intermediario. Menos estables resultan los aductos 5 y 6. El aducto 6 podría estar relacionado con la aparición del ácido salicílico como intermediario. La tabla 2 muestra el alargamiento de las longitudes de enlace para los seis aductos estudiados.

Tabla 2. Cambios en las distancias de enlace con la formación de aductos.

Distancia (Å)	Aducto	Distancia (Å)
C15 – C22: 1.40	1	1.51
C22 – C23:1.43		1.51
C18 – C14: 1.45	2	1.54
C14 – C16: 1.43		1.53
C23 – N13: 1.40	3	1.46
C16 – N12: 1.39	4	1.47
C21 – C15: 1.46	5	1.53
C15 – C22: 1.40		1.50
C26 – C20: 1.41	6	1.50
C20 – C21: 1.47		1.53

Se observa en todos los casos el alargamiento de los enlaces del átomo en donde ocurre la adición del radical, este alargamiento va desde 0.06 Å hasta 0.11 Å.

El alargamiento de las distancias de enlace está relacionado con el debilitamiento energético, por lo que la estructura será susceptible al rompimiento de enlaces, iniciándose la aparición de especies menos complejas, es decir, inicia la decoloración y la degradación de la molécula del colorante. También se lleva a cabo llevarse la formación de nuevos enlaces, como lo muestran las energías libres en la figura 4.

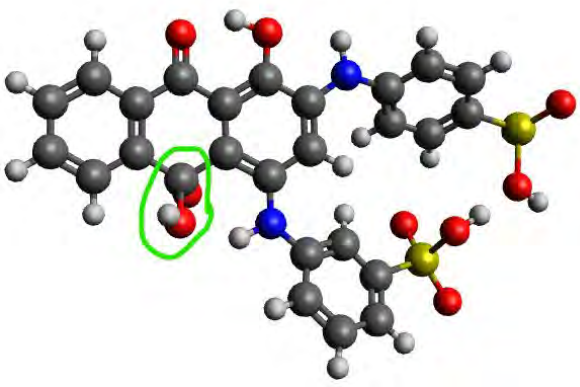


Figura 4. Aducto formado sobre el C18, ΔG=-3.07 kcal/mol.

El ácido ftálico podría formarse por la adición electrofílica del radical hidroxilo •OH sobre los C18 y C21. La figura 4 muestra el aducto formado sobre el C18, su estabilidad es menor a la que muestra el aducto 6.

Conclusiones

Los parámetros de reactividad del colorante AAN-B indican que actúa como un fuerte electrófilo. Por lo tanto, el mecanismo de adición del radical •OH a la molécula contaminante, AAN-B, ha sido probado y analizado a partir de la formación de siete aductos energéticamente estables.

La degradación de colorantes sintéticos como el AAN-B no debe de resultar solamente en la remoción de color, también debe presentarse y asegurarse de que ocurra la fragmentación de la molécula del colorante. Hay una correlación entre la biodegradación y la decoloración, debido a que esta última es el resultado de la escisión del centro cromóforo.

Así lo confirman los aductos encontrados, el aducto 1 es el más energéticamente estable, en él se muestra la adición del radical •OH al sistema conjugado, el cromóforo, qué es dónde se puede estar iniciando la escisión de este. Se observa el alargamiento de los enlaces involucrados, lo que posteriormente nos da idea de la aparición de los fragmentos reportados experimentalmente, como el ácido ftálico y el ácido salicílico. La formación del aducto 1 puede dar lugar a la iniciación de otros mecanismos de oxidación que permitan una mejor comprensión de la degradación del colorante AAN-B.

El resto de los aductos también nos dan información de cómo podría proseguir el proceso de degradación, además de la aleatoriedad en que podrían ocurrir la aparición de estos aductos y en consecuencia la aparición de otro intermediario, el ácido sulfanílico.

La buena concordancia con los datos experimentales disponibles respalda la confiabilidad de los cálculos presentados y su interpretación, es así como estos resultados teóricos nos ayudan a comprender los procesos de oxidación avanzada, con esta información podremos ser capaces de proponer la mejora y efectividad de ellos.

Aunque se espera que efectivamente el mecanismo radicalario de adición sea el que predomine de manera importante en la reactividad y la degradación del colorante AA-N-B, para acabar de entender este proceso, es necesario considerar la contribución de la energía de resonancia de los anillos de la antraquinona, pues los aductos formados estables deben de superar este valor de energía.

Es importante plantear los estados de transición para los aductos más estables aquí estudiados para poder describir la coordenada de reacción. Además de incluir y analizar si el efecto del solvente jugara un papel relevante en la comprensión de la degradación del colorante AAN-B.

Cabe mencionar que necesario probar otros mecanismos radicalarios y conocer cuál de ellos ocurrirá con mayor predominancia.

Agradecimientos

Agradezco 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 cómputo, así como del código computacional. Al PRODEP por el apoyo dentro del programa NPTC. Muchas gracias al revisor por sus atinadas observaciones.

Referencias

Abdessamad, N., Akrout, H., Hamdaoui, G., Elghniji, K., Ksibi, M., Bousselmi, L. (2013). Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse. *Chemosphere*, *93*(7), 1309-1316.

Cuevas, G. y Cortes, F. (2003). Introducción a la química computacional. 1ra Ed. Fondo De Cultura Económica.

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.

Frisch, M. J. E. ., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2009). *Gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian*

Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). *Avogadro: An open-source molecular builder and visualization tool.* (1.2.0). *Journal of Cheminformatics.*

Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, *13*(5-7), 361-377.

Jiao, X., Yu, H., Kong, Q., Luo, Y., Chen, Q., & Qu, J. (2014). Theoretical mechanistic studies on the degradation of alizarin yellow R initiated by hydroxyl radical. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *27*(6), 519-526.

Kamps, K., Leek, R., Luebke, L., Price, R., Nelson, M., Simonet, S., Brown, E. M. B. (2013). Surface modification of the TiO_2 nanoparticle surface enables fluorescence monitoring of aggregation and enhanced photoreactivity. *Integrative Biology, 5*(1), 133-143.

Mantzavinos, D., Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79*(5), 431-454.

Morales Trejo, A.I. (2019) Degradación del colorante Alizarina Azul Negro B [Proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana].

Zhao, H. Z., Sun, Y., Xu, L. N., & Ni, J. R. (2010). Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere*, *78*(1), 46-51

QUÍMICA DE LA VIDA

Bioquímica

Determinación de la constante de unión para la interacción de risperdal® con lisozima

Tello Solís Salvador Ramón*

Universidad Autonoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Quí mica. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9172-4730

Recibido:
23/mayo/2022

Aceptado:
16/diciembre/2022

Palabras clave:
Lisozima,
Risperdal®,
interaccion

Keywords:
Lysozyme,
Risperdal®,
interaction

RESUMEN

Se estudió por medio de titulaciones, por espectroscopía ultravioleta-visible, la interacción entre la lisozima y el fármaco risperdal® a 25, 30 y 35 °C para determinar la constante de equilibrio. Se observó un aumento en la absorción de la lisozima por aumento de la concentración de risperdal® durante cada punto de la titulación. Se monitoreó el aumento de absorbencia a 280 nm y se construyó un diagrama de Scatchard para poder obtener la constante de unión del sistema a las tres temperaturas. El cambio de energía libre de Gibss ($\Delta G < 0$) para las tres temperaturas estudiadas, implica la formación favorable del complejo lisozima-risperdal®. Por medio de un diagrama de van't Hoff se calculó el ΔH y el ΔS de unión. Los valores de $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ indican que la unión no covalente para la formación del complejo entre lisozima y risperdal® se da principalmente mediante interacciones hidrofóbicas.

ABSTRACT

The interaction between lysozyme and the drug risperdal® at 25, 30 and 35 °C was studied by means of titration, by ultraviolet-visible spectroscopy, to determine the equilibrium constant. An increase in lysozyme uptake was observed by increasing risperdal® concentration during each point of the titration. The increase in absorbance at 280 nm was monitored and a Scatchard diagram was constructed in order to obtain the binding constant of the system at the three temperatures. The Gibss free energy change ($\Delta G < 0$) for the three temperatures studied, implies the favorable formation of the lysozyme-risperdal® complex. By means of a van't Hoff diagram, the ΔH and the ΔS of union were calculated. The values of $\Delta H > 0$ and $\Delta S > 0$ indicate that the non-covalent bond for the formation of the complex between lysozyme and risperdal® occurs mainly through hydrophobic interactions.

Introducción

El estudio de las interacciones de las proteínas con ligandos es de gran importancia para la comprensión de la relación de su estructura y función. Es sabido que la mayoría de las funciones biológicas involucran la interacción de moléculas, que fungen como metabolitos, reguladores y sitios de señalamiento para llevar a cabo una diversidad de procesos celulares, por ejemplo, en la asociación de una proteína transportadora con su sustrato (entre ellos los fármacos) (Olsson *et al.,* 2008).

La determinación de la constante de unión entre una proteína y un ligando permite conocer los parámetros termodinámicos y la naturaleza del tipo de interacción [Homans, 2007].

El risperdal®, (principio activo: risperidona, $C_{23}H_{27}N_4FO_2$) (Figura 1), es un medicamento perteneciente a la clase de los antipsicóticos. Se utiliza para tratar un grupo de trastornos en la función cerebral relacionados con el pensamiento, los sentimientos o las acciones, tales como, confusión, deterioro de la percepción (como escuchar la voz de alguien que no está allí), paranoia inusual, aislamiento de la sociedad y ser excesivamente introvertido, así como un estado de trastorno mental, ansiedad y tensión o para déficit de atención. El risperdal®, también puede usarse para tratar comportamientos disruptivos como agresión, impulsividad y lesiones autoinflingidas tanto en niños como en adultos.

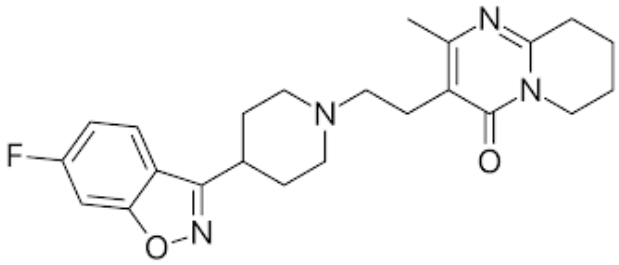


Figura 1. Estructura química de la risperidona, principio activo del risperdal®.

Por otro lado, la lisozima de huevo de gallina es una enzima compuesta de una sola cadena polipeptídica de 129 residuos de aminoácidos, entrecruzada por cuatro puentes disulfuro, con seis residuos de triptófano y tres de tirosina (van der Berg *et al.,* 1999) y formando dos dominios o lóbulos: el dominio α con los residuos (1- 40 y 90-129) y el dominio β (41-89), unidos por una larga α-hélice donde se encuentra el sitio activo (en este sitio se encuentran dos aminoácidos que son necesarios para que ocurra la catálisis que son (Glu 35 y Asp 52) (Matthyssensg *et al.,* 1974; Davies *et al.,* 1969).

La lisozima al ser una enzima pequeña y estable se ha usado como modelo de investigación, sobre la estructura y función de las proteínas. Por ejemplo, nuestro grupo de investigación ha realizado estudios de la interacción no covalente de la lisozima con tetrasulfonilftalocianinas, tanto base libre como de hierro [Vicente-Escobar *et al*., 2021). La importancia de la lisozima radica en la variedad de funciones fisiológicas que presenta, por ejemplo, de transporte de moléculas, cuya efectividad depende de la unión enzima-ligando [Li y Li, 2011]. La unión de lisozima a lípidos (Gorbenko *et al.,* 2007), o estudios sobre la acción antiviral, como un potencial antibiótico. También hay estudios para la lisozima de actividad antiinflamatoria y como antihistamínico, en activación directa de células inmunes y acción antitumoral.

En este trabajo se determinó, por medio de espectroscopía ultravioleta-visible, la constante de unión Ku y los parámetros termodinámicos: cambio de entalpia (ΔH), cambio de entropía (ΔS) y cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) y el mecanismo de interacción entre el fármaco risperdal® y la lisozima.

Metodología

Risperdal®,

Se utilizó la disolución comercial (1 mg /mL) de risperdal®, producida por los laboratorios Janssen-Cilag S.A. de C.V. (México).

Lisozima

La lisozima de huevo de gallina se obtuvo de Sigma-Aldrich Sigma (E.C.3.2.1.17) y se disolvió en amortiguador de fosfatos 5 mM, pH 7. Se utilizó agua desionizada.

Titulación espectrofotométrica seguida por ultravioleta-visible

El espectro ultravioleta-visible de la lisozima o los espectros de la titulación de lisozima con risperdal® se obtuvieron en un espectrofotómetro *Evolution 220 Thermo Scientific*, equipado con un sistema de temperatura tipo Peltier. La celda empleada fue de 1 cm de recorrido óptico. Se realizaron titulaciones a 25, 30 y 35 °C. Para cada punto de la titulación, después de agregar una cantidad de risperdal® a la disolución de lisozima se dejó el sistema estabilizar a temperatura constante y con agitación magnética, durante 3 minutos y se procedió a la obtención del espectro en el intervalo de longitudes de onda de 240-330 nm.

La concentración de Lisozima se determinó espectrofotométricamente usando $E^{(280nm,\ 1\%)}$ 26.4 (Tello-Solís, 2008).

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra la titulación de lisozima con risperdal® a 25 °C. Se observa un aumento en la absorción en cada adición de risperdal®. Principalmente en la banda de 280 nm, así como la desaparición del hombro a 290 nm. Dicho aumento de absorción se debe a la interacción por medio de fuerzas débiles, no covalentes, de la lisozima (principalmente en sus triptófanos) con el risperdal®, infiriéndose la formación del complejo lisozima-risperdal® (LR), este comportamiento del aumento de absorción de una proteína libre con la titulación de un ligando se ha observado en sistemas tales como, lisozima-ftalocianina de hierro (III) (Vicente-Escobar *et al.*, 2015) o alfa-lacto-albúmina-aflotoxina M1 (Jiménez-Pérez *et al.,* 2020). También se realizaron experimentos de titulación de lisozima con risperdal® a 30 y 35 °C, observándose el mismo tipo de comportamiento.

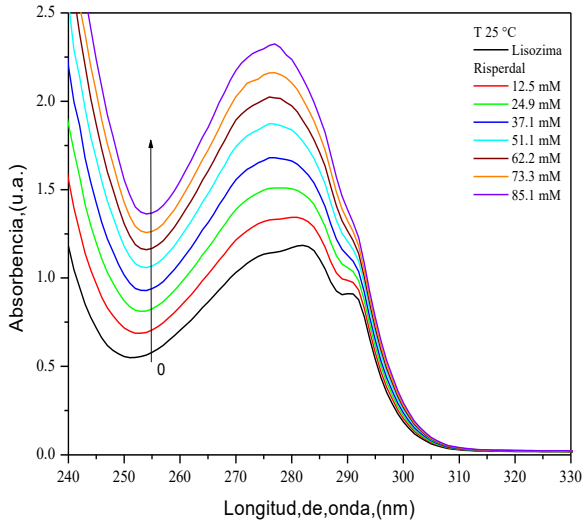


Figura 2. Titulación de lisozima con risperdal® a 25 °C.

Interacción lisozima risperdal®

Se analizará la interacción entre la lisozima (L) y el risperdal® (R), asumiendo que las especies L y R forman el complejo lisozima-risperdal®, (LR), con una estequiometría 1:1:

$$L + R \leftrightharpoons LR$$

Siendo la expresión de la constante de unión Ku, en términos de concentraciones molares:

$$Ku = \frac{[LR]}{[L]\,[R]} \qquad (1)$$

Si se titula una cantidad constante de lisozima con risperdal® tendremos una serie de disoluciones de [L], tales que:

$$[L] = L_0 - [RL] \qquad (2)$$

donde $[L_0] = L_0$ es la concentración total de L

Entonces, sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (1) y ordenando llegamos a:

$$\frac{[LR]}{[R]} = Ku[L] = Ku(L_0 - [LR]) \qquad (3)$$

La representación de [LR]/[R] frente a [LR] será una línea recta, con una pendiente m = –Ku y una ordenada al origen b = KuL_0, la cual se denomina gráfico de Scatchard (Scatchard, 1949; Weder *et al.*, 1973).

Si se conoce [LR], se puede calcular [R]. Si la concentración total del ligando, R_0, es la concentración total de risperdal® en cada punto de la titulación:

$$R_0 = [LR] + [R] \qquad (4)$$

Si la titulación se sigue por absorción en el ultravioleta-visible. Tomando lecturas de la absorbencia a 280 nm (A), tenemos que:

$$A = A_{LR} + A_L \qquad (5)$$

Donde A_{LR} es la absorbencia del complejo LR y A_L es la absorbencia de la lisozima libre. Que se puede escribir como:

$$A = \varepsilon_{RL}[LR] + \varepsilon_L[L] \qquad (6)$$

Donde ε_{LR} es la absortividad molar de LR y ε_L es la absotividad molar de L.

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (6):

$$A = \varepsilon_{LR}[LR] + \varepsilon_L L_0 - \varepsilon_{LR}[LR] \qquad (7)$$

Ya que $\varepsilon_p L_0$ es A_0 la absorbencia inicial de la lisozima antes de añadir cualquier cantidad de risperdal®. entonces se tiene que:

$$A = [LR](\varepsilon_{LR} - \varepsilon_L) + A_0 \qquad (8)$$

Definiendo:

$$\Delta A = \Delta\varepsilon\,[LR] \qquad (9)$$

Donde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{LR} - \varepsilon_L$ y $\Delta A = A - A_0$ es el cambio de absorbencia en cada punto de la titulación. Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (3) y ordenando se obtiene:

$$\frac{\Delta A}{[R]} = Ku\Delta\varepsilon L_o - Ku\Delta A \qquad (10)$$

Por lo tanto, un gráfico de ΔA/ [R] en función de Δ*A* , será una representación de Scatchard, que corresponde a una

línea recta con pendiente m = –Ku y una ordenada al origen b = $Ku\Delta\varepsilon L_o$.

En la figura 3, se presenta el diagrama de Scatchard para las tres series de titulaciones realizadas a 25, 30 y 35 °C. Se observa un comportamiento lineal. A partir de la pendiente de cada recta se obtuvo el valor de Ku para cada temperatura estudiada (Tabla 1).

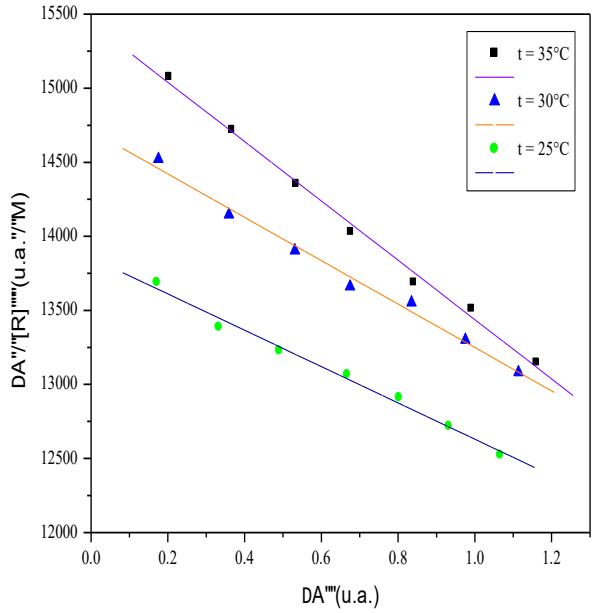


Figura 3. Diagrama de Scatchard para la titulación de lisozima con risperdal® (símbolos). Se realizó una regresión lineal por mínimos cuadrados (líneas rectas) obteniendo un R = 0.9951 (25 °C), R = 0.9948 (30 °C) y R = 0.9975 (35 °C).

En la Tabla 1 se presentan los valores de la constante de unión y el cambio de energía libre de Gibbs, ΔG, para la interacción de la lisozima con el risperdal®. Se observa una energía libre de Gibbs negativa, lo que implica una interacción favorable enre la lisozima y el risperdal®.

Tabla 1. Constante de unión y el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG = - RT Ln Ku) para la interacción de la lisozima con el risperdal®.

Temperatura (ºC)	Ku (1/M)	ΔG (J/mol)
25	1226.15	- 17619.97
30	1465.05	- 18363.90
35	2003.18	-19467.90

Cambio de entalpia y cambio de entropía

El cambio de entalpia (ΔH) y el cambio de entropía (ΔS) para la interacción de la lisozima con el risperdal® se obtuvieron a partir de un gráfico de van't Hoff de acuerdo a la ecuación:

$$\text{Ln Ku} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (11)$$

En la figura 4 se presenta el gráfico de van't Hoff para la interacción de la lisozima con el risperdal®. Se puede observar un comportamiento lineal. A partir de la pendiente (m = - ΔH/R) se calcula ΔH y de la ordenada al origen (b = ΔS/R) se calcula ΔS.

Se obtiene un valor de ΔH = 34 416 J/mol y ΔS = 184.4 J/mol K, para la unión no covalente en la formación del complejo lisozima-risperdal®.

El ΔH de unión está relacionado a la naturaleza de las interacciones no covalentes; tales como interacciones de van der Waals, interacciones de origen electrostático y puentes de Hidrógeno, mientras que el ΔS de unión es dependiente en primera instancia del efecto hidrofóbico e inherente a interacciones segregativas, por ejemplo, cambios en la configuración y la solvatación de grupos hidrofílicos/lipofílcos hacia la formación de complejos [Olsson *et al.,* 2008].

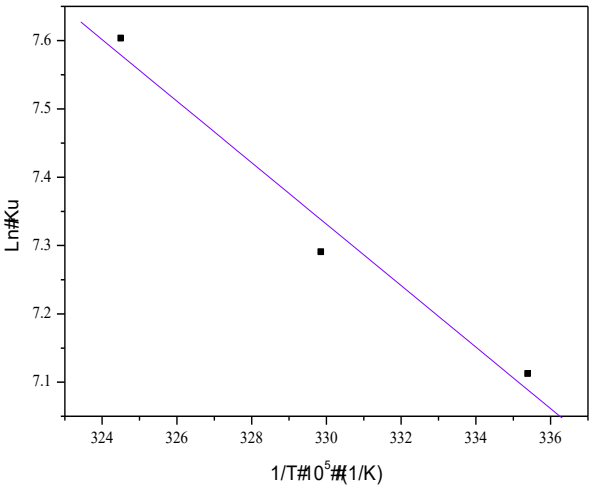


Figura 4. Diagrama de van't Hoff para la interacción de la lisozima con el risperdal®

Ross y Subramanian (1981), establecen la naturaleza de las fuerzas en un proceso de interacción:
a) ΔH > 0, ΔS > 0, corresponde a un efecto hidrofóbico; b) ΔH < 0, ΔS < 0, corresponde a contactos de van der Waals, formación de puentes de Hidrógeno y
c) ΔH < 0, ΔS > 0, corresponde a interacciones iónicas-electrostáticas.

Por lo tanto, ya que observamos que ΔH > 0 y ΔS > 0 para la interacción entre lisozima y risperdal® podemos establecer que dicha interacción se da principalmente por un efecto hidrofóbico entre los aminoácidos de

triptófano y tirosina de la lisozima con la molécula de risperidona que es el principio activo del risperdal®.

Conclusiones

Los estudios de la titulación de lisozima con risperdal® permitieron calcular la constante de equilibrio y el cambio de energía libre de Gibbs para la interacción no covalente. Se obtiene la formación favorable de un complejo con estequiometría 1 a 1 entre la lisozima y el risperdal®. Los parámetros termodinámicos obtenidos para la unión: $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ establecen que la formación del complejo no covalente entre lisozima y risperdal® se da preferentemente a través de interacciones de tipo hidrofóbico y mediante un mecanismo de tipo estático.

Agradecimientos

M. en I. Citlalli A. Arroyo Gómez por el apoyo técnico.

Referencias

Davies R. C., Neuberger A., and Wilson G. M. (1969). The Dependence of Lysozyme activity on pH and ionic strength. *Biochim. Biophys. Acta,* 178, 294-503.

Gorbenko G. P., Valeriya M. Ioffe M. V., Kinnunen P. K. J. (2007). Binding of Lysozyme to phospholipid bilayers: evidence for protein aggregation upon membrane association. *Biophysc. J., 93*, 140-153.

Homans S. W. (2007). Dynamics and thermodynamics of ligand–protein interactions. *Top Curr. Chem.* 272, 51–82.

Jiménez-Pérez C., Tello-Solís S.R., Gómez-Castro C.Z., Alatorre-Santamaría S., Gómez-Ruíz L., Rodríguez-Serrano G., Cruz-Borbolla J., García-Garibay M., Cruz-Guerrero A. (2020) Spectroscopic studies and molecular modelling of aflatoxin M1-bovine α-lactalbumin complex formation. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology,* 209, 111957.

Li S., Li D. (2011). Investigation on the pH-dependent binding of benzocaine and Lysozyme by fluorescence and absorbance. *Spectrochim. Acta A mol. Biomol. Spectrosc.*, 82, 396-405.

Matthyssensg G. E., Giebens O., and Kanarek L. (1974). Structure and antigenicity of hen egg-white Lysozyme ragments study of region 57-107. *Eur. J. Biochem.,* 43, 353-362.

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.

Scatchard G. (1949). The attraction of proteins for small molecules and ions. Annals of the New York Academy of Sciences, 51(4), 660-672.

Tello-Solís S. R. (2008). Thermal unfolding of lysozyme studied by uv difference spectroscopy. *The Chemical Educator*, 13, 16-18.

Van der Berg B., Chong E. W., Robinson C. V., Mateo P. L., and Christopher Dobson C. (1999). Oxidative refolding of hen Lysozime and its catalysis by protein disulfide isomerase. *J. Europ. Mol.r Biol. Organ.*, 18, 4794-4803.

Vicente-Escobar J.O, García-Sánchez M.A, Serratos N.I, Millán-Pacheco C., Tello-Solís S.R. (2015). Síntesis de tetrasulfoftalocianina de Fe (III) y su interacción con lisozima. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 1(1), 20-29.

Vicente-Escobar J.O, García-Sánchez M.A, Serratos N.I, Millán-Pacheco C., Tello-Solís S.R. (2021). Binding of Two Tetrasulfophthalocyanines (Fe(III) and Metal-Free) to Lysozyme: Fluorescence Spectroscopic and Computational Approach. *Journal of Fluorescence,* 31(3), 787-796.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Estudio espectroscópico e *in silico* del acoplamiento molecular de clorina e6 con albumina de suero bovino

Vicente Escobar Jonathan Osiris[1], González F. [2], García Sánchez Miguel Ángel[1]*

[1]Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de Mexico. C.P. 09340. Mexico.

[2]Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de Mexico. C.P. 09340. Mexico.

*Autor para correspondencia: mags@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-8352-2423

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
BSA,
clorina e6,
interaccion

Keywords:
BSA,
chlorin e6,
binding

RESUMEN

Con el fin de utilizar especies macrocíclicas tetrapirrólicas en aplicaciones médicas, se investigó la interacción de la albúmina de suero bovino (BSA) con clorina e6 (Ce6), un derivado de clorofila a, a diferentes condiciones de temperatura mediante espectroscopia de fluorescencia y de absorción UV-VIS. Estos resultados se complementaron con estudios in *silico* de acoplamiento molecular (docking) con el fin de establecer el posible sitio de fijación de Ce6 en BSA. Los resultados de fluorescencia demuestran que el apagamiento estático observado es consecuencia de la formación del complejo BSA-Ce6. El análisis termodinámico indicó que los puentes de hidrógeno y las interacciones de van der Waals son las fuerzas intermoleculares predominantes en el proceso de unión para la estabilización del complejo BSA-Ce6. La simulación *in silico* del acoplamiento molecular sugiere que el posible sitio de unión de Ce6 se establece en el sitio de unión III de BSA, en la vecindad del residuo de *Trp 134*.

ABSTRACT

In order to use tetrapyrrolic macrocyclic species in medical applications, the interactions of bovine serum albumin (BSA) with chlorin e6 (Ce6), a chlorophyll a derivative, under different conditions of temperature was investigated by fluorescence and UV-VIS absorption spectroscopies. These results are complemented by in silico molecular docking (docking) studies in order to establish the possible Ce6 binding site on BSA. The binding constants (Kb) values at three different temperatures were calculated using the modified Stern-Volmer equation. The results of fluorescence suggest that the static quenching is the dominant process as a result of the formation of the BSA-Ce6 complex. Thermodynamic analysis shown that hydrogen bonds and van der Waals interactions were the predominant intermolecular forces in the binding process to stabilize the BSA-Ce6 complex. Molecular docking suggests the probable binding site of the macrocyclic species at BSA occurs in the vicinity of the residue of *Trp 134*.

Introducción

El estudio de las interacciones no covalentes entre proteínas y ligandos es de enorme relevancia en el proceso de selección y formulación de nuevos agentes terapéuticos. El proceso de acoplamiento es gobernado por la termodinámica, por lo que es posible determinar el tipo de interacción involucrado que intervienen en el proceso, es decir: puentes de hidrógeno, interacciones de van der Waals, electrostáticas y contactos hidrofóbicos principalmente (Quiocho A. y Hodel F. 2012, Murphy P. 1999) Estas interacciones intermoleculares pueden cuantificarse experimentalmente por métodos espectroscópicos o por calorimetría de titulación isotérmica (Klebe G. 2015) y computacionalmente por cálculos de energía libre o por simulación por acoplamiento molecular.

Una de las técnicas experimentales más utilizadas para el estudio de interacciones en sistemas bioquímicos se base en el apagamiento de fluorescencia que es cualquier proceso que disminuye o anula la emisión de fluorescencia de una sustancia. (Gabor M. y Justin A. 2013). Los datos obtenidos por este método pueden procesarse con diferentes modelos experimentales; como el de Stern-Volmer o el de Scatchard, etc. (Joseph R. 2006).

Muchos fármacos son transportados al sitio diana (blanco), ya sea por albúmina de suero humano (ASH) o lipoproteínas de baja densidad. La ASH es una proteína multifuncional con extraordinaria capacidad para la unión reversible de una vasta cantidad de ligandos (Karolina A. et al 2012, Ali J. Ryan et al. 2011). Generalmente, las interacciones débiles originan un tiempo corto de vida o una pobre distribución, mientras que a mayor fuerza de unión decrece la concentración del fármaco libre en plasma (Fayezeh S. et al. 2012). Debido a esto, diversos estudios pueden proporcionar información relevante sobre las características estructurales que determinan la efectividad terapéutica de los fármacos, así como, su estandarización en los procesos de escaneo y el establecimiento de dosis adecuadas (Douglas B. et al. 2004).

En investigación médica especialmente en terapia fotodinámica (TFD), el uso de porfirinas se ha enfocado principalmente en el desarrollo de agentes fotosensibilizadores (FSs). En ese sentido, se han propuesto diversos sistemas porfirinicos; por ejemplo, porfirinas catiónicas (Fabiano S. et al. 2020), metaloporfirinas (Fengshou W. et al. 2018), porfirinas halogenadas (Bamidele M. et al 2019) para su implementación en TFD.

En este trabajo se realizó un estudio espectroscópico y de simulación del acoplamiento molecular de la interacción de un derivado de clorofila *a, la* clorina e6, con albúmina de suero bovino BSA. Así mismo se determinaron los distintos parámetros termodinámicos de unión, como el ΔH_u y ΔS_u, los cuales son un requisito fundamental para analizar su viabilidad en el acarreo o liberación controlada para posibles fines médicos.

Metodología

Reactivos

Todos los reactivos para la extracción de clorfila *a* y preparación de clorina e6 fueron de grado reactivo. Todos los disolventes y todos los reactivos sólidos empleados en este trabajo se obtuvieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, Estados Unidos) o J. Baker. La Solución amortiguadora de fosfatos (PBS) se preparó a partir de K_2HPO_4, KH_2PO_4. Todas las pruebas se llevaron a cabo usando agua desionizada.

Extracción de clorofila a y preparación de clorina e6

La extracción de clorofila *a* se realiza por el método reportado de Keiji Iriyama (Keiji Iriyama Ogura, Atusi Takamiya 1974). La clorina e6 se obtiene de la clorofilina a, que a su vez se obtiene de clorofila a vía saponificación con KOH en metanol de clorofila a. Posteriormente, la clorofilina *a* se hidroliza con HCl (Figura 1).

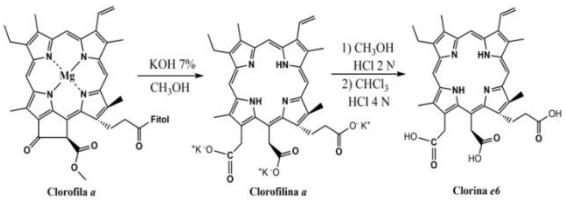


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de Ce6

Caracterización espectroscópica

La caracterización de la clorofila y sus derivados se llevó a cabo por espectroscopía UV-Vis en un espectrofotómetro Cary Varian modelo 500E. Las mediciones de espectroscopía de fluorescencia en un espectrófluorometro Edinburgh Instruments FLS920 equipado con baño para el control de temperatura. En ambos casos se utilizó una celda de cuarzo de recorrido óptico de 1 cm. Los análisis de espectroscopia infrarroja se llevaron a cabo en un espectrofotómetro IR Perkin Elmer con transformada de Fourier FTIR. La clorofila a también se caracterizó por RMN utilizando un equipo Bruker AMX (Avance III) de 500 MHz utilizado CCl_3-d_1 como disolvente y TMS (tetrametilsilano) como referencia interna (resultados no mostrados).

Estudios de interacción por espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia

El análisis de la interacción BSA-Ce6 por espectroscopia UV- vis y fluorescencia, se llevó a cabo titulando una solución 3.2×10^{-6} M de BSA y soluciones 4.4×10^{-6} M a 6.7×10^{-5} M de Ce6. Los estudios de fluorescencia se realizaron por duplicado a tres temperaturas (25, 35 y 41 ^{0}C). El seguimiento de la interacción se realizó con luz de excitación de 295 nm y en el intervalo de 300–550 nm.

Para el análisis de los datos de fluorescencia se empleó el modelo de Stern-Volmer (Joseph R. 2006):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[L] : \quad K_{SV} = K_q \tau_0$$

Donde F_0 y F son la emisión de fluorescencia de BSA libre y en en presencia de ligando (Ce6) en cada punto de la titulación, KSV es la constante de Stern-Volmer y [L] es la concentración de la Ce6 libre.

Acoplamiento molecular: rígido y flexible

Para entender las posibles interacciones intermoleculares en los sistemas BSA-macrociclos tetrapirrólicos, se realizaron estudios *in silico* del acoplamiento molecular o docking rígido usando el software *Autodock Vina* (Oleg T. y Arthur J. 2010) y partiendo de la estructura cristalográfica de la BSA ID 3VO3.pdb, obtenida del Protein Data Bank (se eliminaron todas las moléculas de agua y ligandos cocristalizados y se agregaron átomos de hidrógeno polares seguido del cálculo de las cargas de Gasteiger según fuera necesario,) con el software *Autodock tools*. La estructura tridimensional optimizada de clorina e6, se obtuvo con el programa *Gaussian 9.0* (Frisch et al. 2016) usando funcionales de la densidad a nivel 6-31G(d) con funcionales híbridos B3LYP

Para analizar toda la superficie de BSA se generó una caja 3D de 84 x 76 x 81 Å en las direcciones x, y y z con espaciado cuadrícular de 1 Å. El sitio de unión III de la BSA se monitoreo utilizando una caja de 35 x 23 x 30 Å, centrado en las coordenadas 37,9, 36,4 y 42,5 y con cuadrícula de espaciado de 0.4 Å. Todas las rotaciones de enlace de los macrociclos se consideraron libres.

Para cada sistema propuesto, se realizaron cincuenta análisis de acoplamiento rígido con una población de 100 poses cada una. Se eligió la pose de menor afinidad arrojada por el programa *Autodock Vina*. El acoplamiento molecular flexible se realizó considerando el sitio de unión más afín encontrado por los estudios de acoplamiento molecular rígido. Dicha zona correspondió al sitio III de BSA. Para la realización de estos estudios se consideró la pose de menor afinidad para cada sistema y además se consideraron una serie de residuos de BSA con los que cada especie interactuara a una distancia máxima de 5 Å, a excepción de *Trp 134.*

Resultados y discusión

Caracterización espectroscopica de Ce6

La *Ce6* se prepara por medio de la hidrolisis ácida de clorofilina *a.* Este derivado posee tres grupos carboxílicos en la periferia del macrocíclico. Aunque la Ce6 es poco soluble en agua en comparación a la clorofilina a, esta es muy soluble en alcoholes y por tanto en disoluciones acuosas. La gran importancia de este derivado radica en la presencia estructural de 3 grupos carboxílicos libres que, además de mejorar la solubilidad, puede propiciar interacciones tipo Vander Waals (dipolo-dipolo, ion-dipolo), además de las de tipo puentes de hidrógeno que son de gran interés en estudios de interacción proteína-ligando.

El espectro UV-Vis (Figura 2a) de Ce6 en etanol es muy similar al de la clorifilina *a*. La banda de Soret se desplaza ligeramente a los 402 nm y la banda Q_I presenta un desplazamiento hipsocrómico hacia los 664 nm y su espectro de absorción en solución amortiguadora de etanol-fosfatos 20:80 V/V pH 7.0 se observa inalterado, lo cual nos indica que no ocurre el fenómeno de agregación en dicho medio de disolución.

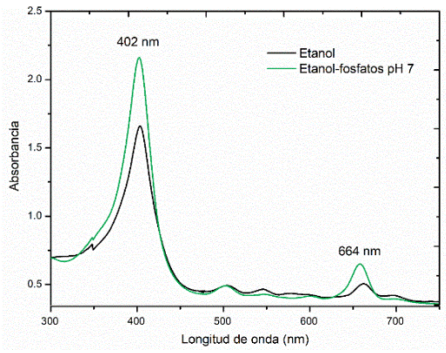


Figura 2. a) Espectro UV-Vis de *Ce6-a* en solución etanol-fostatos 20:80 V/V. b) espectro ir de Ce6.

La identificación de los grupos ácido carboxílicos libres en el espectro IR de clorina e6 (Figura 2b), son importantes para diferenciarlos de los grupos carboxilatos de la clorofilina a. En este caso las vibraciones de estiramiento de aminas secundarias N-H se observan a los 3384 cm-1, los puentes de hidrógeno O-H intermoleculares característicos de ácidos carboxílicos se observan a los 3126 cm^{-1}, mientras la banda amplia a los 2964 cm-1 y la banda a los 1400 cm^{-1} se atribuyen vibraciones de estiramiento y flexión de enlaces O-H, respectivamente. La banda a 1712 cm^{-1} es referente a vibraciones de estiramiento de carbonilos de tipo ácidos carboxílicos, y la banda a 1635 cm-1 se aocia a vibraciones de enlaces conjugados de alquenos C=C.

Análisis del sistema BSA-Ce6 por espectroscopia UV-Vis y fluorescencia

Los estudios espectrofotométricos mostraron una tendencia generalizada en el aumento de la absorción a 280 nm (Figura 3a), indicando un posible cambio en el microambiente de los residuos aromáticos de BSA (que son los responsables de la absorción característica de proteínas en el UV-Vis) o la exposición a ambientes más polares de los residuos aromáticos provocado por el acercamiento de Ce6.

Se asume, en primera instancia que podría haber un acercamiento con el residuo de *Trp 134*. Otro aspecto interesante es el aumento y desplazamiento concomitante de la absorción de 422 a 418 nm, es decir, se observó un desplazamiento hipsócromico con el aumento de la concentración de Ce6. Este fenómeno posiblemente se deba a la concentración de Ce6 libre, es decir, la población de moléculas de Ce6 que no interactúan con BSA; tanto la absorción de la banda de Soret se observa en los últimos puntos de la titulación a 416 nm, como se puede ver en el espectro UV-Vis de la especie libre (Figura 3a)

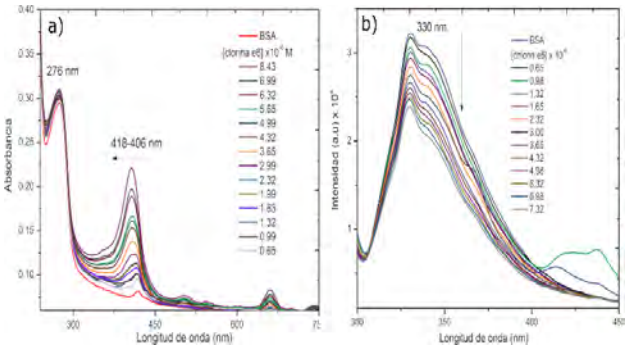


Figura 3. a) Espectro UV-Vis de la titulación y b) Espectro de la titulación espectroflurotométrica de BSA-Ce6 en solución amortiguadora de etanol-fosfatos 20:80 V/V 50 mM pH 7.0

La técnica de apagamiento de fluorescencia, se utilizó para investigar el posible mecanismo de unión de Ce6 a BSA vía la determinación de la constante de unión a diferentes temperaturas y de los correspondientes parámetros termodinámicos de unión: ΔH_u, ΔS_u, ΔG_u. Mediante los estudios de fluorescencia del sistema BSA-Ce6 se observó un decremento progresivo de la emisión de la BSA a los 330 nm al aumentar la concentración de Ce6 (Figura 3b). Además, en ningún punto de la titulación se observó un desplazamiento del máximo de emisión de BSA, lo cual sugiere que no se presenta cambio en la estructura tridimensional de BSA durante el proceso de interacción.

El apagamiento de fluorescencia también demostró la posibilidad de que la interacción se lleve a cabo en la cercanía de alguno de los dos residuos de *Trp* presentes en la BSA (Figura 4).

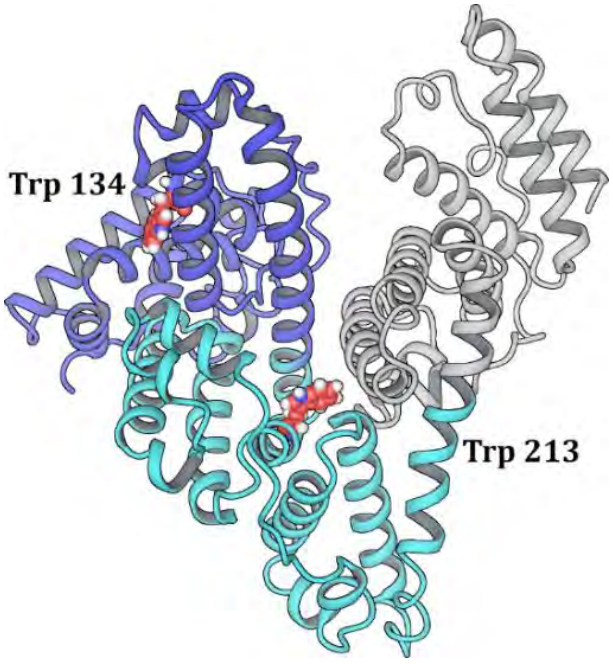


Figura 4. Estructura de BSA y la localización de los dos residuos de *Trp.*

El apagamiento de fluorescencia es un decremento en el rendimiento cuántico (intensidad de fluorescencia) del fluoróforo (BSA) que puede ser inducido por una variedad de interacciones moleculares con el desactivante (Ce6). Para distinguir si el fenómeno de apagamiento en el sistema BSA-Ce6 es dinámico (choques intermoleculares entre la proteína y el desactivante) o estático (formación de un complejo), se realizaron los experimentos de titulación fluorométrica a las temperaturas de: 25, 31 y 42 °C (Figura 5).

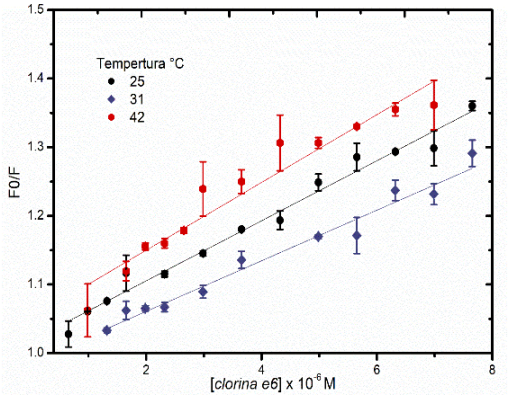


Figura 5. Gráfico de Stern-Volmer de las titulaciones BSA-clorina a pH 7.0. Se observa la linealidad del modelo en el intervalo de concentraciones mostrado

El valor numérico de la constante de Stern-Volmer (tabla 1) en estudios de interacciones proteína-ligando, indica la efectividad del apagamiento de un ligando en un receptor específico. Además, el análisis a diferentes temperaturas nos provee información confiable del mecanismo de apagamiento en el sistema de estudio (estático o dinámico). En el presente caso, al ajustar los datos de las titulaciones a las diferentes temperaturas se observó la linealidad del grafico de Stern-Volmer en todo el intervalo de concentraciones. De esta manera se establece que solo se presenta un solo tipo de apagamiento (Figura 5). El apagamiento de fluorescencia de BSA disminuyo conforme aumenta la temperatura, por lo que las constantes de Stern-Volmer también decrecen con el mismo patrón de respuesta e indicando un apagamiento estático, atribuible a la formación de un complejo BSA-Ce6 fluorescente (tabla 1).

Tabla 1. Valores de K_{SV} del sistema BSA-Ce6 a pH 7.0.

Sistema	T °C	K_{SV} x 10^{-4} mol L^{-1}	R^2
BSA- Ce6	25	4.38 ± 0.18	0.9893
	31	3.71 ± 0.21	0.9895
	42	3.21 ± 0.40	0.9818

Determinación de la contante y estequiometria de la unión del sistema BSA-Ce6.

En el caso de interacciones de apagamiento estático y asumiendo que todos los sitios de unión son iguales e independientes en BSA, los datos de intensidad de fluorescencia pueden ser usados para obtener el número de sitios y la constante de unión utilizando la siguiente ecuación.

$$log\frac{F_o - F}{F} = log\,K_u + nlog[L]$$

Para ello se graficó el logaritmo de $(F_0\text{-}F)/F$ en función del logaritmo de la concentración de Ce6 (Figura 6).

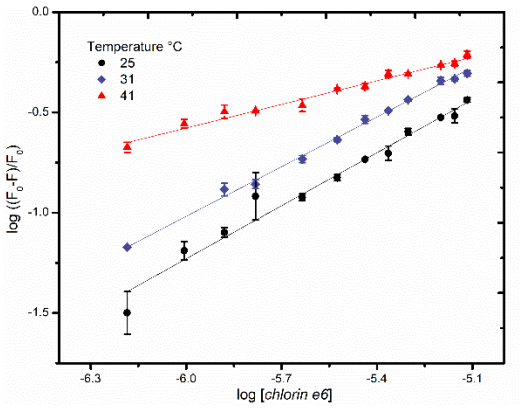


Figura 6. Gráfico de log (Fo-F)/F en función del logaritmo [Ce6] para la determinación de la estequiometria y la constante de unión del sistema BSA- Ce6 a de pH 7.0. Las líneas rectas fueron ajustadas por mínimos cuadrados.

Los valores obtenidos de n y K_u a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la ecuación, se muestran en la tabla 2. En base a estos datos se establece que la estequiometria de unión entre BSA- Ce6 es 1:1. Así mismo, el número de sitios de unión fluctuó ligeramente por encima de 1 a las temperaturas de 25 y 31 ^{0}C. En el caso de la titulación a 42 ^{0}C se observó que el número de sitios de unión y la constante se redujeron considerablemente, sugiriendo una ligera pérdida de la estructura terciaria o probable desplegamiento de BSA que imposibilite la unión con Ce6.

Tabla 2. Parámetros de unión para el sistema BSA- Ce6 a diferentes a pH 7.0.

pH	T °C	n	K_u x 10^4 mol L^{-1}	R^2
7.0	25	0.94 ± 0.01	2.89 ± 0.02	0.9917
	31	0.81 ± 0.01	2.81 ± 0.02	0.9803
	41	0.77 ± 0.09	0.42± 0.03	0.9831

Shampa y Srivastava (Shampa C. y Srivastava T. 2000) demostraron que por medio de la desnaturalización de BSA por la adición de hidrocloruro de guanidina y titulación con tetrafenilporfirinas (estructuras estructuralmente relacionadas a Ce6), a pH altamente básicos, no se establece la unión, lo que indica la importancia de la conservación de la estructura terciaria de BSA para que ocurra la unión. Los valores de K_u (tabla 2) principalmente a 25 ^{0}C indican que el complejo formado es termodinámicamente estable, y su orden de magnitud, especialmente a pH 7.0, está en el intervalo de interacciones moderadas (Igor S. et al 2020). El valor de K_u a estas condiciones de temperatura y pH, se considera en un intervalo apropiado para que, aun ocurriendo la

disociación del complejo durante el transporte en el torrente sanguíneo, se mantenga una concentración de ligando libre que pueda llegar al sitio diana.

Generalmente las moléculas pequeñas o ligandos se unen a proteínas por medio de cuatro modos de unión: vía puentes de hidrógeno, vía interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas e hidrofóbicas. El signo y la magnitud de los parámetros termodinámicos ΔH y ΔS en interacciones proteína-ligando determinan la formación y estabilidad del complejo. Ross y Subramanian (Ross P., Subramanian S. 1981) han relacionado el signo y la magnitud de estos parámetros a procesos que involucran asociaciones proteína-ligando , es decir se presentan tres tipos de relaciones termodinámicas : (1) valores positivos de ΔH y ΔS, se consideran frecuentemente como evidencia de interacciones de tipo hidrofóbico, 2) valores negativos de ΔS y de ΔH, son indicativo de una la interacción gobernada por interacciones de Van der Waals o puentes de hidrógeno, 3) Valores negativos de ΔH y valores positivos de ΔS se presentan mayormente cuando ocurren interacciones electrostáticas. Los parámetros termodinámicos ΔH y ΔS de unión se obtuvieron a partir de la pendiente y ordenada al origen del gráfico de van't Hoff, respectivamente (Figura 7).

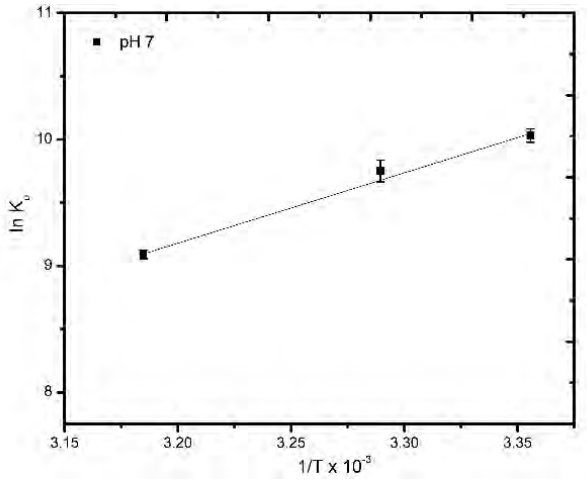


Figura 7. Gráfico de van´t Hoff para la interacción BSA-Ce6

De acuerdo a los valores negativos de ΔH_u y ΔS_u (tabla 3), para el sistema BSA-Ce6 y, se puede establecer que la estabilidad se da por una combinación de interacciones de van der Waals y puentes de hidrógeno. Valores negativos de ΔS también sugieren que existe una desolvatación de superficies polares durante el proceso de interacción. Es decir, que la interacción Ce6 se debería establecer sobre regiones polares de BSA.

Sí se asume que la interacción se establece en el sitio III, en donde se encuentran residuos de *Lys* y *Asp,* es muy probable que la contribución del ΔS sea relevante para el proceso de unión.

Sin embargo, en este trabajo el valor de ΔG proviene principalmente de contribuciones entalpicas ΔH, sugiriendo que las principales interacciones establecidas son de tipo puentes de hidrógeno y de van der Waals. Los valores de energía libre de unión ΔG_u demuestran que la interacción puede ocurrir espontáneamente.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos de unión del sistema.

Sistema	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
BSA-Ce6	-98.84	-242.7	-25.45
			-25.89
			-23.51

Estudios de acoplamiento molecular: rígido y flexible del sistema BSA-Ce6

Arpana P. *et al* (Arpana P. *et al* 2020), analizaron la interacción de BSA con Ce6 por simulación de acoplamiento molecular, encontrando que el sitio de unión de la especie Ce6 en BSA se encuentra sobre la superficie de los subdominios IIA y IIIA.

Sin embargo, estos resultados no explican el fenómeno de apagamiento de fluorescencia que se presenta durante la interacción de ambas especies.

Por medio de ensayos de competencia Liqin Z. et al (Liqin Z. et al. 2017) demostraron que los sitios de unión primarios de moléculas análogas a las porfirinas, como las ftalocianinas, se encuentran en el dominio I (dominio donde se encuentra el sitio III de unión en BSA) y III.

Por ello, aunado al apagamiento de florescencia y los datos experimentales reportados en la literatura se decidió enfocar el análisis de acoplamiento molecular sobre el sitio III de BSA.

Esto, debido también a que es el sitio de unión a ligandos endógenos estructuralmente relacionados a núcleos porfirínicos como hemina o bilirrubina.

Sin embargo, los estudios también se realizaron considerando toda la superficie de la proteína. En este caso en particular, se eligieron las dos *poses* de menor energía arrojadas por el programa *Autodock Vina*, las cuales se localizaron en la zona cercana al *triptófano 134 (*Figura 8a).

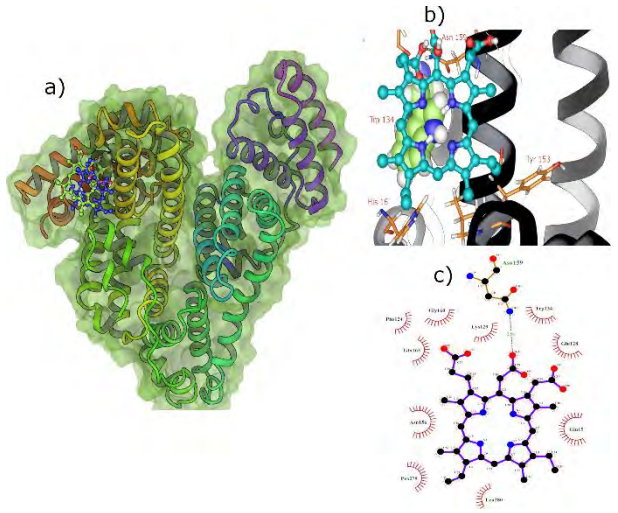


Figura 8. a) Poses de menor energía en las cercanías del residuo *Trp-134*, obtenido con el programa *Autodock Vina*, b) mapa de interacción entre BSA y Ce6, el enlace de hidrógeno fue agregado con el programa *Maestro*, (Schrödinger 2020-2), c) determinación de distancias y tipos de interacción en el sistema BSA-Ce6, utilizando el programa *Ligplot* (Amber and David 2014).

Las interacciones intermoleculares en BSA se favorecen principalmente en un ambiente hidrofóbico, seguido por puentes de hidrógeno y en menor medida por interacciones electrostáticas. Ahora bien, el núcleo porfirinico de Ce6 es predominantemente hidrofóbico, por lo que puede establecer interacciones no polares que posiblemente sean las de mayor importancia para estabilizar el complejo formado. Además, los 3 grupos carboxilo (-COOH) en la Ce6 son capaces de establecer puentes de hidrógeno e interacciones: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, es decir, que el acoplamiento puede ser resultado de todas estas interacciones, pero sobre todo aquellas de tipo hidrofóbico y puentes de hidrógeno. La zona circunvecina al residuo de *Trp 134* es de carácter apolar, sin embargo, hay aminoácidos polares como *la lisina, glutamina y glicina* que pueden incrementar la energía de interacción, generando un ambiente polar que puede estabilizar el complejo formado.

La longitud de la cadena de los grupos carboxilo de la especie Ce6 parece tener acceso a la cavidad donde se encuentra el *Trp 134* (Figura 8a). El acercamiento a este residuo (Figura 8b), cuyo nitrógeno (en realidad el grupo N-H) del *indol* puede interaccionar vía puentes de hidrógeno con los protones de los grupos pirrol del macrociclo de Ce6. Así mismo, es visible una menor interacción de los residuos polares en la interacción con BSA (Figura 8c). Aunado a esto se observan tres residuos hidrofóbicos, además de *Trp 134,* que forman parte del conjunto interactuante en el sistema BSA-*Ce6*, formado por *Phe 124, Pro 279 y Leu 280*, además de formar un puente de hidrógeno con el residuo *Asn 159*.

Los análisis *in silico* del acoplamiento molecular rígido sugieren la conformación adoptada de Ce6 en la zona cercana al residuo *Trp 134*, así como los diferentes residuos cercanos con los que se pueden establecer interacciones estables o en su caso desfavorables. Es factible que el residuo de *Trp 134* pueda tener rotaciones que le permitan adoptar una conformación aún más favorable para la interacción con esta especie. En ese sentido, se decidió realizar estudios *in silico* del acoplamiento molecular flexible (basado en que, durante el proceso de muestreo o acoplamiento, tanto el ligando, así como los residuos de interés de la proteína son flexibles). Para tal efecto se consideraron flexibles los siguientes ocho aminoácidos del sitio III de BSA: *Glu* 15, *His* 116, *Phe* 124, *Glu* 128, *Trp* 134, *Tyr* 153 y *Lys* 157.

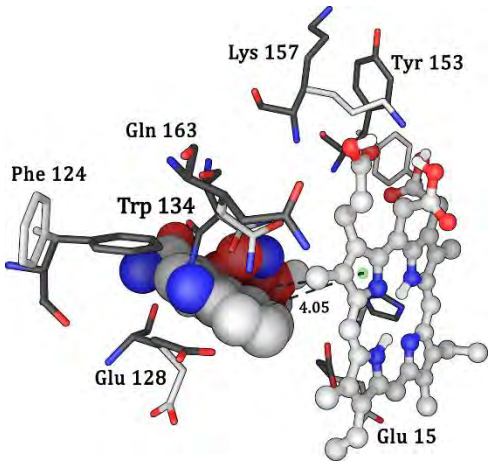


Figura 9. Diagrama de interacción de la simulación de acoplamiento molecular flexible para el sistema BSA-*Ce6.* Los residuos en color negro corresponden a residuos rígidos, mientras los residuos de color gris corresponden a aminoácidos considerados como flexibles durante los análisis *in silico.* Las líneas punteadas representan la distancia en Å.

Mediante los estudios de docking flexible se observó una libre rotación del residuo de *Trp 134*, el cual adopto una conformación más próxima a Ce6 (Figura 9), lo cual favorece claramente la interacción π- π entre los anillos aromáticos del indol del *Trp 134* y un anillo de pirrol del núcleo porfirinico de la Ce6 a una distancia de 4.05 Å. Además, esta simulación revela que la aproximación de los grupos N-H en ambas especies es posible, lo cual podría ser crucial para estabilizar el complejo formado. Así mismo, se observa un mayor acercamiento del residuo de *Lys 157* a uno de los grupos carboxilo periféricos de la Ce6, lo que podría incrementar la energía de asociación no covalente por medio de interacciones de tipo polar.

Conclusiones

La interacción de BSA-Ce6 es termodinámicamente estable y se establece vía un modelo de sitios de unión independiente 1:1. Con base a los parámetros termodinámicos calculados, ΔG, ΔH y ΔS, inherentes al proceso de unión, se estableció que los principales tipos de interacción en el sistema de estudio son resultado de interacciones de van der Waals del tipo dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, así como de las de tipo no polar.

Los estudios *in silico*, proporcionaron información importante sobre el posible sitio de fijación y la geometría aproximada del acoplamiento, localiza en las proximidades del sitio III de BSA. La formación del complejo *BSA-Ce6*, puede consolidarse principalmente a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno periféricas e hidrofóbicas al centro del macrocíclo.

Al considerar como flexibles algunos residuos del sitio III de BSA (mediante la simulación de acoplamiento molecular flexible), se estableció una interacción directa con el residuo de *Trp 134*, lo cual concuerda satisfactoriamente con el apagamiento de BSA observado vía los análisis por espectroscopía de fluorescencia.

Todas las evidencias presentadas muestran que el tamaño y la estructura del macrociclo estudiado tiene un efecto importante en la formación y estabilidad del complejo. Los resultados obtenidos sugieren la importancia de la elección del macrociclo tetrapirrólico u otras especies activas, para la formulación de este tipo de sistemas para posibles aplicaciones médicas.

Agradecimientos

Jonathan Osiris Vicente Escobar agradece la beca de doctorado N. 439684 otorgada por el CONACyT en el periodo 2016-2020.

Referencias

Ali J., Patricia A., Chun-Wa Chung , Stephen C. (2011). Structural basis of binding of fluorescent, site-specific dansylated amino acids. *Journal of structural biology*, 174, 84-91.

Amber M. y David L. (2014). Distance mapping in proteins using fluorescence spectroscopy: tyrosine, like tryptophan, quenches bimane fluorescence in a distance-dependent manner. *Biochemistry*, 53, 6290–6301.

Arpana P., Rashmi S. and Alok D. (2020). Interaction of Cp6-his and Cp6 with bovine serum albumin and liver microsomes Spectroscopic and molecular docking studies. *J. of Photochemistry and Photobiology*, 5, 1-12.

Bamidele M, Sandile P y Oluwatobi S. (2019). Application of Porphyrins in Antibacterial Photodynamic Therapy. *Molecules*, *24*(13), 2456-2484.

Douglas B., Hélène D., John R. y Jürgen B. (2004). Applications, docking and scoring in virtual screening for drug discovery. *Methods and nature reviews*, 3, 935-949.

Fabiano S. et al. (2020). Photophysical, photodynamical, redox properties and BSA-interactions of novel isomeric tetra-cationic peripheral palladium(II)-bipyridyl porphyrins. *Dalton Transactions*, 1-47.

Fayezeh S., Bahram H., Mojtaba S., Mehdi R. and Hamidreza S. (2012). Affinity of two novel five-coordinated anticancer pt(ii) complexes to human and bovine serum albumins: a spectroscopic approach. *Inorganic chemistry*, 51, 3454–3464.

Fengshou W., Mengqian Y., Juan Z., Sizhe Z., Mengge S., Kai W. (2019). Metalloporphyrin–indomethacin conjugates as new photosensitizers for photodynamic therapy. *JBIC*, 24, 53–60

Gabor M. y Justin A. (2013). Fluorescence techniques in analysis of protein–ligand interactions protein-ligand interactions. *Springer protocols*, 455–461.

Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch et al. 2016

Igor S., Alena N., Diliara K.. (2020). Evaluation of the binding properties of drugs to albumin from dsc thermograms. *International journal of pharmaceutics*, 583, 1-9.

Joseph R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. Tercera edición, *springer science*.

Karolina A. et al. (2012). Structural and immunologic characterization of bovine, horse, and rabbit serum. *Molecular immunology*, 52, 174–182.

Keiji I., Atusi T. (1974). A simple method for extraction and partial purification of chlorophyll from plant material, using dioxane. *The journal of biochemistry*, 76, 901-904.

Klebe G. (2015). Thermodynamics of protein–ligand interactions as a reference for computational analysis: how to assess accuracy, reliability and relevance of experimental data. *Journal of computer-aided molecular design*, 29, 867-883.

Liqin Z. et al. (2017). Spectroscopic analysis of the interaction between tetra-(psulfoazophenyl-4-aminosulfonyl)-substituted aluminum (III) phthalocyanines and serum albumin. *Journal of innovative optical health sciences*, 10, 1-8.

Murphy P. (1999). Predicting binding energetics from structure: looking beyond dg8. *John wiley & sons, inc*, 333-339.

Oleg T. and Arthur J. (2010). *Autodock Vina*: improving the speed and accuracy of docking with a new simulación function, efficient optimization, and multithreading. *Comput chem*. 3, 455-461.

Quiocho A. E. , Hodel F. A. (2012). Protein–ligand interactions. *International tables for crystallography*, f, 755-765.

Ross, P. y Subramanian S. (1981). Thermodynamics of protein association reactions: forces contributing to stability. *Biochemistry*, 20, 3096–3102.

Shampa C. y Srivastava T. S. (2000). Spectral investigations of the interaction of some porphyrins with bovine serum albumin. *J. Porphyrins phthalocyanines*, 4, 147–157.

Schrödinger Release 2020-2: Maestro, Schrödinger, LLC, New York, NY.

Biotecnología

Análisis de la expresión del gen de la enzima poligalacturonasa del mamey (*Pouteria sapota*)

Pérez Magaña Blanca Elisa, Hernández Rodríguez Claudio F.

Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud unidad Milpa Alta IPN. Km 39.5 Carretera Xochimilco Oaxtepec. Milpa Alta, C.P. 12000. México.

*Autor para correspondencia: blancaelisa1@hotmail.com

Recibido:
09/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Analisis,
Expresion,
Poligalacturonasa

Keywords:
Analysis,
Expression,
Polygalacturonase

RESUMEN

En el mamey, se ha encontrado una fuerte relaciónn entre la actividad enzimática de la poligalacturonasa (PG) y el proceso de ablandamiento, mediante la técnica de RT-PCR. Se obtuvo un fragmento de cDNA, utilizando oligonucleótidos dirigidos a la PG. La clona seleccionada se denominó *pgps-1*, que correspondió a 474 nucleótidos y que codifico para 158 aminoácidos, la cual se utilizó para el análisis de la expresión del gen de la enzima PG en diferentes estadios de maduración, a través de Northen Blot, observándose la expresión de PG en frutos verdes, pero ésta se incrementa conforme transcurre la maduración, muy parecida a la expresión de otros frutos. Por lo que la información permitirá plantear estrategias para controlar el proceso de la maduración y poder mejorar la calidad de los frutos y reducir ó minimizar las perdidas postcosecha, y mejorar las cualidades comerciales del mamey.

ABSTRACT

In mamey, a strong relationship has been found between the enzymatic activity of polygalacturonase (PG) and the softening process, using the RT-PCR technique. A cDNA fragment was obtained, using oligonucleotides targeting PG. The selected clone was called pgps-1, which corresponded to 474 nucleotides and coded for 158 amino acids, which was used for the analysis of the expression of the PG enzyme gene at different stages of maturation, through Northen Blot, observing the expression of PG in green fruits but this increases as maturation progresses, very similar to the expression of other fruits. Therefore, the information will allow proposing strategies to control the ripening process and be able to improve the quality of the fruits and reduce or minimize post-harvest losses, and improve the commercial qualities of the mamey.

Introducción

Los frutos ocupan el cuarto lugar en importancia económica en el mundo entre los productos agrícolas y son unos de los más redituables en los países en desarrollo; México posee una gran biodiversidad de frutales que son importantes no sólo por ser especies nativas, sino por su papel dentro de la economía y la alimentación; muchas de estas especies presentan magníficas oportunidades para el abastecimiento del mercado nacional e internacional sobre todo en los países desarrollados y con clima templado o frío.

La maduración de los frutos es un proceso dinámico, caracterizado por una serie de cambios bioquímicos y fisiológicos que conducen a que estos sean suaves y comestibles, algunos de estos cambios influyen en el desarrollo del color, aroma, sabor y textura (Brady, 1987; Gómez-Lim, 1999). Estas modificaciones indican la participación de diversas vías metabólicas que incluyen a todos los componentes celulares. Cuando comparamos los órganos de una misma planta con los frutos propios, estos muestran una alta actividad metabólica, la cual continúa después de la cosecha y que es determinante para la vida de anaquel y puede ser causa de grandes problemas y pérdidas durante el transporte y la comercialización de los productos frescos.

El proceso de la maduración involucra cuestiones tales como la regulación del control metabólico, la comunicación entre organelos, los reguladores de crecimiento y la expresión genética. Diversos estudios genéticos han sugerido que el proceso de la maduración está programado en la célula y que requiere de la expresión diferencial de genes, lo que resulta en la transcripción de mRNA específicos y en la síntesis de proteínas *de novo* (Lincoln y Fischer, 1988; Darley y col., 2001).

En este sentido una tendencia en las investigaciones ha sido el uso de técnicas de biología molecular, dirigidas al aislamiento, reconocimiento y expresión de los genes de las principales enzimas que actúan durante el ablandamiento que se presenta en la maduración de los frutos (Brummell y Harpster, 2001).

El ablandamiento de los tejidos de los frutos durante la maduración, puede tener diferentes causas, entre las que se encuentra la ruptura de las interacciones entre los polímeros que constituyen la pared celular, compuesta por un alto contenido de celulosas, pero también por polisacáridos no celulósicos entre los que se tiene una proporción alta de cadenas de galacturónidos que forman el esqueleto fundamental de las pectinas (Fischer y Bennet, 1991). Por su síntesis rápida, abundancia y habilidad para hidrolizar los enlaces α (1-4) en las cadenas de galacturónidos, la PG ha sido considerada una enzima clave para el ablandamiento de los tejidos (Fischer y Bennett, 1991).

El primer cDNA de la enzima PG relacionado con la maduración secuenciado fue el de jitomate (DellaPenna y col., 1986; Grierson y col., 1986). Posteriormente los cDNA para PG han sido aislados de diferentes frutos tales como el aguacate (Kutsunai y col., 1993), la manzana (Atkinson, 1994), el kiwi (Atkinson y Gardner, 1993) entre otros, demostrando que el aumento en la actividad de PG durante la maduración es precedida por un aumento en la transcripción del gen que codifica para esta enzima. Sin embargo, los factores que regulan la transcripción del mRNA de PG durante la maduración no se conocen.

La capacidad de clonar genes vegetales y usarlos para transformar plantas ha permitido un mayor avance en el entendimiento del papel de la pared celular vegetal durante su desarrollo. La inserción de estos genes en plantas transgénicas han generado nueva información sobre la contribución de las enzimas hidrolíticas en los cambios de la pared celular durante el ablandamiento que se presenta en el proceso de la maduración (King y O'Donoghue, 1995). El conocimiento de la función y regulación genética durante la maduración es importante para comprender la producción, calidad y almacenamiento ó manejo poscosecha de los frutos. Las bases moleculares de la maduración de frutos han sido firmemente establecidas, empleando como modelo de estudio el fruto del jitomate (*Lycopersicon esculentum*).

Experimentos recientes han mostrado que es posible apagar o suprimir la expresión de genes existentes en plantas transgénicas, mediante la introducción de un gen construido para generar un RNA antisentido, con lo cual se reducen los niveles tanto de mRNA de la poligalacturonasa (PG) así como su actividad enzimática en cualquier estadio de maduración de los frutos permitiendo que los tomates sean más firmes y soporten mejor el manejo poscosecha, además de incrementar su vida en anaquel (Gray y col., 1992).

El mamey es una fruta climatérica de particular interés por las propiedades alimenticias y gustativas que presenta, con un buen potencial de mercado en función de que sus características sensoriales son apreciadas, sin embargo, presenta corta vida de anaquel debido a su alta tasa de respiración, lo cual limita su manejo y distribución (Saucedo y Baez, 1999, Sánchez A. y Reyes M. A. 2015)). Por lo que en el presente trabajo se considero importante realizar investigaciones dirigidas al análisis de la expresión del gen de la enzima

poligalacturonasa del mamey en tres diferentes estadios de maduración a través de la estrategia del Northen blot.

Metodología

Colecta de frutos

En el presente trabajo se usaron frutos de mamey en tres diferentes estadios de maduración, verdes, semimaduros y maduros los cuales fueron colectados en una huerta mixta comercial localizada en Coatlán del Río Morelos en el ciclo de producción de 2005, los cuales fueron trasladados al laboratorio el mismo día de la colecta donde se realizó la separación manual de las pulpas las cuales fueron congeladas a –70 º C hasta el momento de ser utilizadas.

Extracción de RNA

El RNA fue extraído de frutos de mamey con tres diferentes estadios de maduración verde, semimaduro y maduro empleando el micrométodo descrito por Mason y Botella (1997) con algunas modificaciones. Los tejidos congelados se pulverizaron con nitrógeno líquido. El polvo fue homogenizado en un tubo de Eppendorf con (2.5 volúmenes de buffer de lisis para RNA 0.15 M Tris-Base, 50 mM EDTA, 2%(p/v) SDS, 1%(v/v) 2-ß-mercaptoetanol, se ajustó el pH 7.5 con ácido bórico saturado. Después de 1 min de agitación vigorosa en el vórtex, el homogenizado se incubó en baño maría durante 15 minutos, se precipitó con (0.25 volúmenes de etanol absoluto) y (0.11 volúmenes de acetato de potasio 5M), se mezcló por un minuto en vórtex. Se extrajo la mezcla con un volumen de cloroformo-alcohol isoamílico (24:1 v/v), se homogenizó por un minuto en vórtex y se centrifugó a 10000 rpm, por 30 min a 4 ºC, se recupero la fase acuosa, la cual fue re-extraída 2 veces, con un volumen de fenol:cloroformo:alcohol isoamílico (25:24:1 v/v/v) y después con un volumen de cloroformo-alcohol isoamílico (24:1 v/v), se centrifugó a 10000 rpm por 10 min a una temperatura de 4 ºC cada vez, se recuperó la fase acuosa. Para recuperar el RNA se agregaron un tercio de su volumen de cloruro de litio 8M, mezclando suavemente, se congelo con nitrógeno liquido y se guardo a -70 ºC toda la noche. Al día siguiente se centrifugó el precipitado a 12000 rpm durante 45 min a 4 ºC, con mucho cuidado se desecho el sobrenadante, la pastilla de (RNA total) fue recuperada en 25 µl de agua.

La integridad de los mRNA en diferentes estadios de maduración se analizó por electroforesis en gel de agarosa al 1%.

Análisis tipo Northen Blot

Los RNAs totales con los tres estadios de maduración verde, semimaduro y maduro fueron fraccionados en gel de agarosa al 1% por electroforesis, posteriormente se llevo a cabo la transferencia a la membrana nylon (Hybond-N+; Amersham Pharmacia Biotechnology, UK England) usando 2x SSC (Sambrook et al., 1989) como buffer de transferencia. Se llevó a cabo la fijación del DNA a la membrana nylon (Hybond-N+) en luz UV 1200 x 100 µJ/cm^2 en un Stratalinker durante 14 s. El filtro fue prehibridizado a 42 ^{o}C en 10 ml de solución de prehibridación (50% formamida, 5x SSC, solución Denharts 5x, 0.5% SDS, y 100 µ/ml de esperma de salmón desnaturalizado) por lo menos 2 horas. La hibridación fue realizada toda la noche a 42 ^{o}C adicionando la sonda homologa marcada radiactivamente con α-^{32}P-dCTP a la mezcla de prehibridación (Sambrook y col., 1989). El filtro hibridizado fue lavado en condiciones astringentes y la película fue expuesta a rayos X durante 12 h a -70 ºC. El autorradiograma fue revelado y se analizo la expresión del gen en los tres diferentes estadios de maduración.

Resultados y discusión

Los RNAs totales de los tres diferentes estadios de maduración verde, semimaduro y maduro fueron extraídos de frutos de mamey por el micrométodo de Masson y Botella (1997) el mismo día. Al emplear este micrométodo se le hicieron varias modificaciones para la obtención de RNAs de buena calidad e integridad tales como: que durante el periodo de incubación en el baño maría a 65°C con el buffer de lisis, cada cinco minutos las muestras se agitaron vigorosamente en el vórtex cada cinco minutos durante tres veces, debido a que la muestras en el estadio verde presenta un alto contenido de pectinas que hace difícil la extracción del RNA, otra modificación fue que se hicieron dos extracciones seguidas con fenol:cloroformo:alcohol isoamílico en una proporción 25:24:1. en lugar de hacer solo una.

La integridad de los RNAs en diferentes estadios de maduración se visualizaron en gel de agarosa al 1% (Figura 1) por la presencia de dos bandas correspondientes al RNA ribosomal, fracciones 25S y 18S (López-Gomez y Gómez-Lim, 1992).

Posteriormente se llevo a cabo la transferencia a la membrana nylon (Hybond-N+; Amersham Pharmacia Biotechnology, UK England) usando 20x SSC como buffer de transferencia.

Para evaluar la expresión del gen de la enzima PG de mamey, se emplearon cantidades iguales de RNAs de mamey de cada uno de los estadios de maduración establecidos mediante el análisis tipo Northern blot. La sonda homologa utilizada fue el fragmento de cDNA de la enzima PG de mamey que correspondió a la **clona**

pgps-1 que fue aislada por la estrategia de RT-PCR a partir de frutos de mamey y que correspondió a un fragmento de 474 nucleótidos, que codifico para 158 aminoácidos, Pérez Magaña, B. E., (2010), (Figura 2a,b).

Los estudios de expresión en la mayoría de estos frutos han mostrado que existe un aumento en la actividad de PG durante la maduración. En el aguacate se identificó un cDNA de una endo-PG putativa, su patrón de expresión durante la maduración se correlaciono con el pico climatérico. El mRNA no se detecto en frutos inmaduros, pero se encontró en forma abundante en frutos maduros (Kutsunai y col., 1993).

Para la manzana primero fue reportada la expresión de la actividad de una exo-PG (Bartley, 1978), sin embargo la actividad de una endo-PG fue detectada más tarde por (Wu y col. 1993). La evidencia de la presencia de una endo PG en la maduración de manzanas fue confirmada por (Atkinson, 1994).

En el durazno se aisló una PG completa; de una biblioteca de cDNA y por análisis Northen blot no fue detectado el mRNA en duraznos inmaduros, este apareció en bajos niveles como un transcrito de 1700 pb en frutos maduros que experimentaron ablandamiento (Lester y col., 1994).

Para el caso del melón se aislaron tres isoenzimas endo (MPG1, MPG2 y MPG3) a partir de un cDNA de 1370 pb que codifico para 456 aminoácidos, mostrando que la mayor actividad de la MPG1 coincidió con el pico de ablandamiento de la pulpa del melón (Hadfield y col. 1998 a/b) y para la fresa, que es un fruto no climatérico, se aisló una endo PG de una clona genómica de 850 pb que codifico para 283 aminoácidos, la endo PG se expreso en frutos semimaduros y con heridas (Redondo y col., 2001).

En lo que se refiere al análisis de la expresión del gen de la enzima poligalacturonasa del mamey en los tres diferentes estadios de maduración a través de de la estrategia del análisis Northen Blot se observa la expresión de PG en frutos verdes y ésta se incrementa conforme transcurre la maduración, es decir, es mayor la expresión en frutos semimaduros y aún más en frutos maduros (Figura 3).

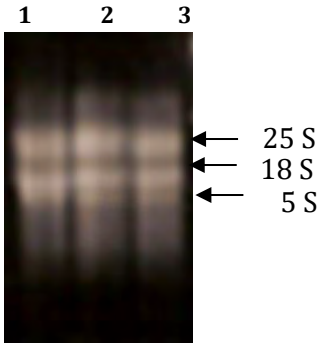


Figura 1. Patrón electroforético de RNAs aislado del mesocarpo de mamey en diferentes estadios de maduración **1)** Verde, **2**) Semimaduro, y **3)** Maduro.

2a

```
GGATCCGATT      AGTTCTGGTC      GATGACAATG
GGGTTNTGGG      CATTAACCAT      AATAGCGTGC
TGGAAAAGAA      CTCCGCTAAC      GAATCCATTG
CTGGATCTCC      CTCGAGTCTT      TATCCTCAAT
CCATTCTGTG      TACCAGTGAA      GACAACCTTT
TTAACAGTCA      CATCCTGCAS      CCCAGGTTCT
TCCAATTCCT      TKCCCAGGCT      CCCAATGCTA
CACCAAACGC      ATACATTGTW      TAATYTGGTC
ATAAATTTAG      GTCAAAAAAA      AAAAAAATTG
GCAGTGTATA      ATTTYTGGTA      ATTAATATTG
GTTACCAACC      TGATGCCATG      ACCGGGGCCA
CAAGCCACAT      TCTTGATCCA      CAAGTTAGTA
GTGCCAGCGC      CAACGGAGAC      GCAATCGGSG
YCTGTGCTGA      TCCTGSAGTT      SAAGATTGTG
ACAGYCGACG      WTAATKGCAC      GTGAATTAAT
TTTGATCGAT      GACTATCCAA      ACGTGAATTS
CATCCGTATA    GGATCCATAT    G
```

2b

```
DSHRSKLIHVXLXSXVTIXNXRISTXXDCVSVGAGTTNLWI
KNVACGPGHGIRLVTNINYQKLYTANXXXXPKFMTXLXNVC
VWCSIGSLGKELEEPGXQDVTVKKVVFTGTQNGLRIKTRGR
SSNGFVSGVLFQHAIMVNAXNPIVIDQN
```

Figura. 2a) Secuencia nucleótidica del fragmento de *pgps*-1 clonado**, 2b)** Secuencia de aminoácidos deducida de *pgps*-1

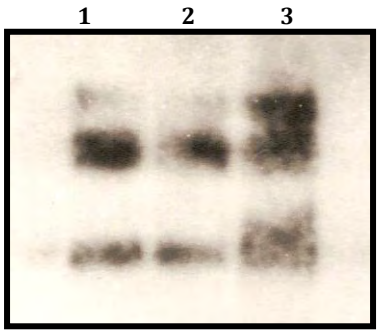


Figura 3. Patrón de expresión de PG en tres estadios diferentes de maduración

1) Verde**, 2)** Semimaduro, y **3**) Maduro.

Conclusiones

La maduración de frutos es un proceso ampliamente estudiado y en algunos casos se ha reportado la participación de la poligalacturonasa en el ablandamiento de los tejidos. Sin embargo, no existen reportes relacionados con el aislamiento, caracterización y expresión de los genes de esta enzima, involucrados en este proceso para el caso del fruto del mamey (*Pouteria sapota*). Por lo tanto, este trabajo representa un primer acercamiento en el conocimiento de la maduración de esta fruta a nivel molecular, reportando el aislamiento, la caracterización y expresión de un cDNA que codifica para PG del mamey, la clona seleccionada se denominó ***pgps-1*,** que correspondió a un fragmento de 474 nucleótidos, que codifica para 158 aminoácidos, este fragmento mostró alta homología con la secuencia reportada para durazno, tomate y melón. En el fragmento aislado se encontraron secuencias conservadas que han sido reportadas en PG de otras plantas, este fragmento aislado se utilizó como sonda homologa.
Por lo que en el presente trabajo se consideró importante realizar investigaciones dirigidas al análisis de la expresión del gen de la enzima PG en diferentes estadios de maduración verdes, semimaduro y maduró a través de la estrategia de Northen Blot.

En lo que se refiere al análisis de la expresión del gen de la enzima poligalacturonasa del mamey en los tres diferentes estadios de maduración a través de de la estrategia del análisis Northen Blot se observó la expresión de PG en frutos verdes y ésta se incrementa conforme transcurre la maduración, es decir, es mayor la expresión en frutos semimaduros y aún más en frutos maduros. Muy parecida a la expresión de la PG con otros frutos tales como el jitomate, aguacate, manzana, durazno y melón.

Por lo que se consideró que el estudio de su expresión durante la maduración puede conducir al conocimiento de aspectos fundamentales para lograr homogeneidad y la reducción de la velocidad en el ablandamiento de los tejidos de los frutos, lo que permitirá plantear estrategias para controlar el proceso de la maduración y poder mejorar la calidad de los frutos y reducir ó minimizar las perdidas poscosecha de estos, en un afán de mejorar las cualidades comerciales y prolongar la vida de anaquel del mamey.

Agradecimientos

Al Centro de Desarrollo de Productos Bióticos CEPROBI IPN y el CNVESTAV-U Irapuato.

Referencias

Atkinson, R.G. 1994. A cDNA clone for endoplygalacturonase from apple. *Plant Physiol.* 105:1437-1438.

Bartley, I.M. 1978. Exopolygalacturonase of apple. Phytochemical. 12:213-216.

Brady, C.J. 1987. *Fruit ripening. Ann. Rev. Plant Physiol*. 38:155-178.

Brummell, D.A. y Harpster, M.H. 2001. Cell wall metabolism in fruit softening and quality and its manipulation in transgenic plants. *Plant Mol. Biol*. 47:311-339.

Darley, P.C., Forrester, A.M. y McQueen-Mason, S.J. 2001. The molecular basis of plant cell wall extension. *Plant Mol. Biol*. 47:179-195.

DellaPenna, D., Alexander, D.C. y Bennett, A.B. 1986. Molecular cloning of tomato fruit polygalacturonase: Analysis of polygalacturonase mRNA levels during ripening. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 83:6420-6424.

Gómez-Lim, M.A 1999. *Physiology and molecular biology of fruit ripening.* pp. 303-342.

Gray, J.E., Picton, S., Shabbeer, J. Schuch, W. y Grierson, D. 1992. Molecular biology of fruit ripening and its manipulation with antisense genes. *Plant Mol. Biol.* 19:69-87.

Grierson, D., Tucker, G.A., Keen, J., Ray, J., Bird, C. R. y Schuch, W. 1986. Sequencing and identification of a cDNA clone for tomato polygalacturonase. *Nucleic Acids Res*. 14:8595-8603.

|delaying the inevitable in harvested fruit and vegetables. Trends Food Sci. Tech. 6:385-389.

Kutsunai, S.Y., Lin, A.C., Percival, F.W., Laties, G.G. y Christoffersen, R.E. 1993. Ripening-related polygalacturonase cDNA from avocado. *Plant Physiol.* 103:289.

Lincoln, J.E. y Fischer, R.L. 1988. Regulation of gene expression by ethylene in wild-type and rin tomato (*Lycopersicon esculentum*) fruit. *Plant Physiol*. 72:1088-1093.

Masson, M.G. y Botella, J.R. 1997. Identification and characterization of two 1-aminocycloprpopane 1 carboxylate (ACC) Synthase cDNAs expressed during papaya (*Carica papaya*) fruit ripening. *Aust. J. Plant Physiol*. 24:239-244.

Redondo-Nevado, J., Moyano, E., Medina-Escobar, N. Caballero, J.L. y Muñoz Blanco, J. 2001. A fruit-specific and developmentally regulated endopolygalacturonase gene from strawberry (*Fragaria x ananassa* cv. Chandler*). J. Exp. Bot.* 52:1941-1945.

Saucedo, V.C. y Baez, S.R. 1999. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. CONACYT, México. pp 66-72.

Wu, W., Szakacs-Dobozi, M., Hemmat, M. y Hrazdina, G. 1993. Endopolygalacturonase in apples (*Malus domoestica*) and its expression during fruit ripening. *Plant Physiol*. 102:219-225.

Pérez Magaña, B. E., (2010) Aislamiento y caracterización de la secuencia genética que codifica para la enzima Poligalacturonasa de mamey (*Pouteria sapota*). (Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional. México) http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/7310

Sánchez A. y Reyes M. A. (2015) Historia del mamey Pouteria sapota. Revista Iberoamericana de Ciencias. www.reibci.org

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Tolerancia a la deshidratación de las semillas de *Stenocereus pruinosus (Otto) Buxb*

Flores-Tirado Citlalli*, Trujillo-Hernández Antonia, Mandujano-Piña Manuel

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Av. De los Barrios No. 1, Tlalnepantla, Estado de Mexico, C.P. 54090. Mexico.

*Autor para correspondencia: citlalli.ft@gmail.com

Recibido:
11/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Deshidratacion, germinacion, viabilidad.

Keywords:
Dehydration, germination, viability.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la tolerancia a la deshidratación de las semillas de *Stenocereus pruinosus* colectadas en mayo de 2021. Se observó la capacidad germinativa durante 30 días, en condiciones de luz natural (3534.10 lux) y temperatura ambiente (19.02 ± 6.76°C); se aplicó la prueba de viabilidad por tinción con tetrazolio y se calculó la velocidad de germinación. El diseño experimental fue completamente al azar de un factor con tres niveles 9.96%, 2% y 4% de su contenido de humedad. La unidad experimental fue una caja Petri con agar al 1% y 100 semillas con cinco repeticiones. Los resultados indican que la reducción del contenido de humedad no tuvo efecto en las semillas de *S. pruinosus,* la prueba de viabilidad reporta más del 80% de semillas aptas, sin embargo, es posible que la presencia de latencia y polimorfismo no les permitió germinar simultáneamente.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the tolerance to dehydration in the seeds of *Stenocereus pruinosus* collected in May 2021. The germinative capacity was observed for 30 days, under conditions of natural light (3534.10 lux) and room temperature (19.02 ± 6.76 ° C); the viability test was applied by staining with tetrazolium and the germination rate was calculated. The experimental design was completely randomized with one factor with three levels (9.96%, 2% and 4% moisture content). The experimental unit was a Petri dish with 1% agar and 100 seeds with five repetitions. The results indicate that the reduction of moisture content had no effect on the seeds of *S. pruinosus*, the viability test reports more than 80% of suitable seeds, however, it is possible that the presence of dormancy and polymorphism did not allow them to germinate simultaneously.

Introducción

Las cactáceas son plantas que crecen principalmente en ambientes áridos o semiáridos, son originarias de América. Se han clasificado cerca de mil 500 especies a nivel mundial y en México se encuentran aproximadamente 700 con un 80% de endemismo (Comisión Nacional Forestal, 2019). De la familia Cactaceae deriva la subfamilia Cactoideae, a la cual pertenece la tribu Pachycereae, que incluye a la mayor parte de las cactáceas columnares. Estas tienen gran importancia comercial, alimenticia, cultural, histórica y ecológica; contribuyen al mantenimiento de otras especies y promueven la diversidad (Guzmán et al., 2007).

Stenocereus pruinosus (Otto) Buxb. conocida como "pitaya, pitaya roja o pitaya de mayo", es una cactácea columnar nativa del sur de México, se distribuye en Chiapas, Guerrero, Guanajuato, Michoacán, Oaxaca, Puebla, Querétaro, Tamaulipas, Veracruz y Yucatán. Es una planta que alcanza los 5 m de altura; su tallo principal es corto y grueso; sus ramas son numerosas y rígidas de 8 a 10 cm de ancho, con una capa de cera blanca llamada pruinosidad y 5 a 8 costillas rectas o ligeramente onduladas; aréolas circulares de 0.8-1 cm de largo, 5-7 espinas radiales y 1-4 centrales de color gris con punta oscura; flores infundibuliformes, blanquecinas con tonos rosas y alcanzan los 9.5 cm de largo; de mayo a septiembre produce una baya globosa unilocular de 7 cm, la pulpa es carnosa y jugosa de color rojo, púrpura o naranja-verdoso; semillas asimétricas, ovaladas, de 1.79 a 2.37 mm de largo y 1.24 a 1.71 mm de ancho, color negro con rugosidades y quilla de la región dorsal a la apical (Guzmán et al., 2007; Flores et al., 2011).

El fruto de *Stenocereus pruinosus* es valorado por sus propiedades organolépticas, se consume en fresco o se fabrican dulces, mermeladas, conservas, nieves, paletas, aguas frescas, jugos, atole, ate, pasteles, gelatinas, licores, vinos espumosos, yogurt, entre otros (Servicio Nacional de Inspección y Certificación de semillas, 2017). Las betalainas que dan el color al fruto de pitaya tienen alto potencial como pigmento natural, una alternativa a colorantes sintéticos en los alimentos. Estas plantas son utilizadas como materiales de construcción, forraje, cercas vivas o como leña (García-Cruz et al., 2016). Existe evidencia arqueológica del cultivo de pitaya en el Valle de Tehuacán y la Mixteca Baja, donde se encontraron huertos prehispánicos, coloniales y de principios del siglo XX (Luna-Morales, 2007). La pitaya demanda poca agua, crece en terrenos áridos, pedregosos, erosionados o deforestados; esto la convierte en una buena opción para la reforestación y la recuperación de suelos. La preservación de *Stenocereus pruinosus* puede garantizar el continuo aprovechamiento de esta planta, por sus características es un buen referente para su conservación en los bancos de germoplasma.

Para conservar las semillas en un banco de germoplasma se debe considerar el contenido de humedad y la temperatura, ya que estos elementos pueden modificar la viabilidad y longevidad de la semilla en almacenamiento (Trujillo-Hernández et al., 2017). Existen tres tipos de semillas de acuerdo a su respuesta a la deshidratación; las recalcitrantes, en su mayoría, toleran contenidos de humedad entre 25% y 15%, ninguna sobrevive por debajo del 15% y no pueden almacenarse a temperaturas bajas; las intermedias sobreviven con un contenido de humedad de 10% a 12%; y las ortodoxas, quienes toleran contenidos de humedad de 5% o menos lo cual les da mayor longevidad, ya que pueden almacenarse a temperaturas bajo cero durante largos periodos, además soportan un margen considerable de modificaciones ambientales sin perder su viabilidad (Ellis, 1991).
Considerando que la temperatura y el contenido de humedad son factores que influyen en la conservación de la longevidad de muchas semillas, se han realizado estudios para evaluar su viabilidad bajo condiciones específicas, Bejarano en 2011, trabajó con una cactácea en peligro de extinción, *Glandulicatus uncinatus*, analizó el efecto del almacenamiento de las semillas por 1, 6, 9 y 12 meses; con un contenido de humedad de 3-4%, bajo temperaturas de 26, 6, -20, -70 y -196 °C. En sus resultados indico que *G. uncinatus* presentó 80.2% de viabilidad a 26 ˚C, sin embargo, la mejor temperatura de preservación fue -70 °C con 93.5%.

Trujillo-Hernández et al. (2017) evaluaron la germinación de semillas de *Escontria chiotilla* ajustadas a 8% de contenido de humedad, almacenadas a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) y -20 °C en el banco de germoplasma, los resultados indicaron una sensibilidad de la semilla a la temperatura de almacenamiento, pues hubo una disminución del 24.25 % en la germinación de las semillas que estuvieron a -20 ˚C con respecto a las que se mantuvieron a temperatura ambiente (12.65 %).

Un estudio posterior confirmó la importancia del contenido de humedad en las semillas de *E. chiotilla*. Los resultados indicaron que la jiotilla puede conservar su germinación en un 75% con un contenido de humedad de 8% y con 6% mantiene 95%, almacenadas en temperatura ambiente de 23± 2°C (Trujillo-Hernández et al., 2018).

En 2010, Piña evaluó durante 3 meses las condiciones de conservación de las semillas de *Stenocereus pruinosus*, deshidratadas a 5% y almacenadas a -10°C y a temperatura ambiente (22°± 2°C); encontró que la

germinación de las semillas almacenadas a -10°C se incrementó de 48% a 87% y la viabilidad fue de 89%; a temperatura ambiente la viabilidad fue de 80% y la germinación de 52%. Aunado a esto, sugiere la posibilidad del comportamiento ortodoxo de esta especie.

Antecedentes indican que las semillas de cactáceas tienen un comportamiento ortodoxo, pudiendo tolerar deshidratación por debajo del 5%. Por lo tanto, se espera que las semillas de pitaya mantengan su viabilidad a 4% y 2% de contenido de humedad, para su posterior conservación a temperatura ambiente.

Por tanto analizar la respuesta de las semillas bajo tratamientos de deshidratación es importante para establecer un óptimo manejo de las mismas, para su conservación tanto en los bancos de germoplasma como fuera de él, por lo cual, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la tolerancia a la deshidratación en las semillas de *Stenocereus pruinosus* (Pitaya), a contenidos de humedad de 4% y 2% así como determinar la viabilidad por medio de la prueba de tinción con tetrazolio y su capacidad de germinación en los diferentes tratamientos.

Metodología

Zona de Recolección de los frutos

Los frutos de *Stenocereus pruinosus* se colectaron durante el mes de mayo del 2021, en la localidad de Venta Salada (figura 1),



Figura 2. Ubicación de Venta Salada, Coxcatlán Puebla (Google, 2021).

perteneciente al municipio de Coxcatlán, Puebla, ubicado 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. La vegetación en esta localidad es matorral cracicaule con dominancia fisonómica de *Escontria chiotilla* por lo que se denomina "Jiotillal". Tiene un clima seco y su suelo es clasificado como Regosol (INAFED, s.f.).

Se seleccionaron 3 frutos, cuyas características fueron: peso promedio de 129.8 g, 72.35 mm de longitud y 50.47 mm de diámetro, de color rojo uniforme, con el exocarpo sin daño aparente, así como se consideró el criterio de maduración del fruto, utilizado por los recolectores de la zona, el cual consiste en el fácil desprendimiento de las espinas del fruto al cosecharlo, ambas características fueron consideradas como indicadores de maduración.

Obtención de semillas

Se extrajo la pulpa del fruto con una cuchara, se colocó en un colador de cocina con malla de plástico, con ayuda de un pincel de cerdas de camello se separaron las semillas, se enjuagaron con agua corriente y se colocaron en papel absorbente para dejarlas secar a temperatura ambiente posteriormente fueron almacenadas en bolsas de papel encerado.

Determinación de contenido de humedad

Se secaron dos recipientes de aluminio con tapa a 130 ˚C por una hora, se dejaron enfriar en el desecador durante otra hora. Se rotularon y pesaron los recipientes con tapa y se registró el peso (P1). Después, se colocó una muestra de 0.5 g de semillas en cada recipiente, se tapó y se pesó de nuevo registrando los resultados (P2). Posteriormente se introdujeron los recipientes, sin tapa, en el horno a 130˚C por una hora, al terminar se colocó la tapa y se llevaron los recipientes al desecador por 45 minutos. Se volvió a registrar el peso de los recipientes con las muestras secas (P3) y se calculó en porcentaje el contenido de humedad con base en el peso fresco aplicando la siguiente formula.

$$Contenido\ de\ humedad(\%) = \frac{P2 - P3}{(P2 - P1)} * 100$$

Por último, se promediaron los resultados de las dos repeticiones, tomando en cuenta dos decimales (Rao et al., 2007).

Contenido de humedad objetivo

Se pesó la muestra de semillas (Peso inicial) que se requerían secar, utilizando un gramo para cada

contenido de humedad y se calculó el peso necesario para llevarlas al nivel de humedad objetivo (HO) correspondiente a 2% y 4%, utilizando el valor del contenido de humedad inicial (CHI). Estos datos se utilizaron para aplicar la siguiente ecuación (Rao et al., 2007):

$$Peso\ final = Peso\ inicial * \frac{100-CHI}{100-HO}$$

Para deshidratar las semillas se colocaron en recipientes de aluminio sin tapa dentro de un desecador con silica gel con indicador de humedad y se pesaron cada 24 horas en una balanza con precisión de ± 0.0001 g. Posteriormente al acercarse al punto de humedad objetivo los registros se realizaron a intervalos de 12, 6 y 3 horas hasta obtener el peso requerido.

Viabilidad

Se aplicó la técnica de tinción del embrión con tetrazolio, para evaluar la viabilidad de las semillas después de la aplicación de los tratamientos, según la norma ISTA; se retiró la testa de cada semilla y se colocaron en 5 ml de solución de cloruro de 2,3,5- trifeniltetrazolio al 0.1 % durante 24 horas, posteriormente se enjuagaron tres veces con agua destilada y se revisó el patrón de tinción en un microscopio estereoscópico AmScope ST-40A-2L. El criterio para considerar viable a la semilla fue que el embrión presentara una tinción completa (100%) de color rojiza o una tinción parcial (75% y 50%), se consideraron semillas no viables aquellas que no cumplían con estos requisitos, y presentaban una coloración inusual: de acuerdo a la posición y el tamaño del área sin teñir, semillas con menos del 50% de tinción en la zona del ápice de la radícula de color rosa y semillas sin teñir (FAO, 2019).

Germinación

Se realizó la siembra de 100 semillas en una placa de agar–agar al 1% en cajas de Petri con 5 repeticiones por tratamiento. El experimento se realizó en el municipio de Naucalpan de Juárez, Estado de México utilizando un Data logger marca HOBO modelo U12-012, para medir cada cinco minutos la intensidad luminosa y la temperatura. Las cajas se colocaron en un espacio con luz natural, filtrada por un cristal (3534.10 lux) y a temperatura ambiente (máxima de 39.4°C, mínima de 10.7°C y media de 19.02±°C) La germinación se registró diariamente durante 30 días, considerando germinada cuando la radícula tenía un tamaño aproximado de 3 mm.

Diseño experimental

Se aplicó un diseño experimental completamente al azar de un factor con tres niveles: 1) testigo, semillas con su contenido de humedad total, 2) semillas deshidratadas a un contenido de humedad de 4% y 3) semillas a un contenido de humedad del 2%.

Análisis de resultados

A los resultados del porcentaje de germinación se les aplicó la transformación del arco seno y con el programa estadístico SAS System 9 se realizó un análisis de varianza de un factor y la prueba de comparación de medias Tukey con α=0.05. Además, se procesaron los datos para obtener la velocidad de germinación propuesto por Maguire (González-Zertuche y Orozco-Segovia, 1996) que corresponde a la relación del número de semillas germinadas del día (ni) con el tiempo de germinación desde la siembra hasta la germinación de la última semilla (t), esto se calculó con la ecuación:

$$M = \sum (\frac{n_i}{t})$$

Se revisó la normalidad de los mismos y para su comparación se analizaron con la técnica de Kruska Wallis.

Resultados y discusión

El contenido de humedad total de acuerdo a la fórmula de Rao et al. (2007) arrojó un promedio de 9.96%; el tiempo requerido para llevar las semillas a 4 y 2% de su

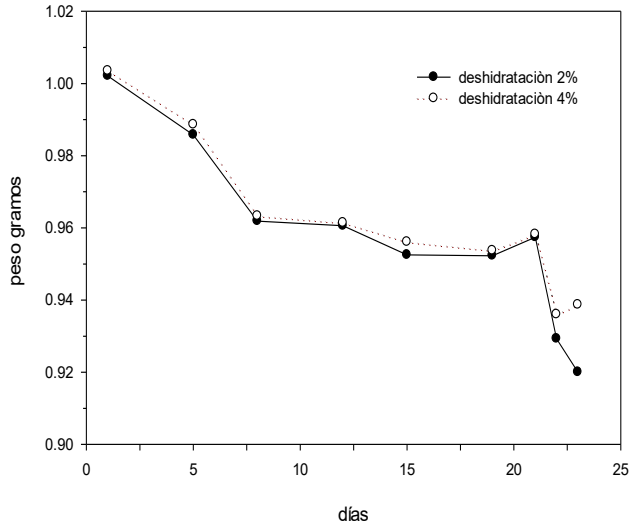


Figura 3. Tiempo de deshidratación requerido en semillas de *S. pruinosus* para llevar al contenido de humedad objetivo.

La germinación diaria (figura 3) mostró que las semillas del grupo testigo y las deshidratadas al 4 y 2% de su contenido de humedad tuvieron un promedio final de

70.06, 74.4 y 75.4% respectivamente; al realizar la prueba de comparación de medias Tukey con α=0.05 no se observaron diferencias significativas (figura 4); lo que indica que la reducción en el contenido de humedad de las semillas no tuvo efectos sobre su capacidad

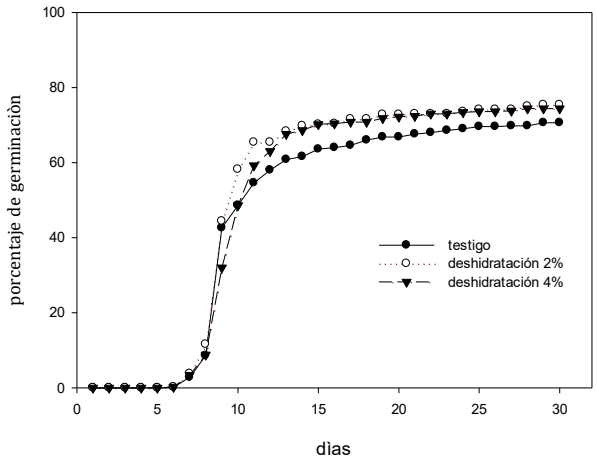


Figura 4. Comportamiento de germinación diaria acumulada de semillas de *S. pruinosus*, registrada durante 30 días

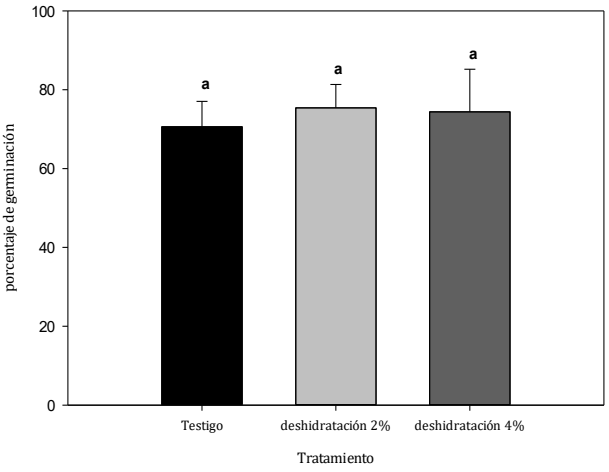


Figura 5. Promedio final de germinación por tratamiento en semillas de *S. pruinosus*. Promedio (n=5) ± ds. Medias con la misma letra no son significativamente diferentes

La velocidad de germinación de acuerdo al índice de Maguire (tabla 1), muestra que, el día 6 inicia la germinación en los tres tratamientos con un índice de velocidad de 0.03; posteriormente se observa un aumento gradual hasta el día 11 donde el tratamiento a 2% de contenido de humedad registró una velocidad máxima de 5.95, seguida por 5.38 del tratamiento a 4% de contenido de humedad y por último el grupo testigo con 4.96.

A partir del día 12 se nota un descenso en la velocidad de germinación. Sin embargo, esta tendencia no presenta diferencia estadística.

Tabla 10. Velocidad de germinación de *S. pruinosus* de acuerdo al índice de Maguire.

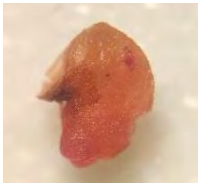
Día	Testigo	Deshidratación 2%	Deshidratación 4%
6	0.03 a	0.03 a	0.03 a
7	0.40 a	0.54 a	0.49 a
8	1.08 a	1.45 a	1.10 a
9	4.73 a	4.93 a	3.56 a
10	4.86 a	5.82 a	4.86 a
11	4.96 a	5.95 a	5.38 a

Nota: Letras iguales indican no diferencia estadística

La viabilidad de las semillas sometidas a la técnica de tinción con tetrazolio fue clasificada en seis categorías diferentes, de acuerdo al patrón de tinción y porcentaje teñido (Tabla 2).

Los resultados indicaron 95% de viabilidad para el grupo testigo (Figura 5), 81.24% para el tratamiento a 2% de humedad (Figura 6) y 100% para las deshidratadas al 4% (Figura 7). Un bajo porcentaje de las semillas se consideró no viable por la ausencia de embrión y sólo presentar tegumento.

Tabla 11. Categorías del patrón de tinción observado en embriones de *S. pruinosus* sometidos a la técnica con tetrazolio.

Viables		
Rojo 100%	Rojo 75%	Rojo 50%
		
No viables		
Rojo 25%	Sin tinción	Sin embrión
		

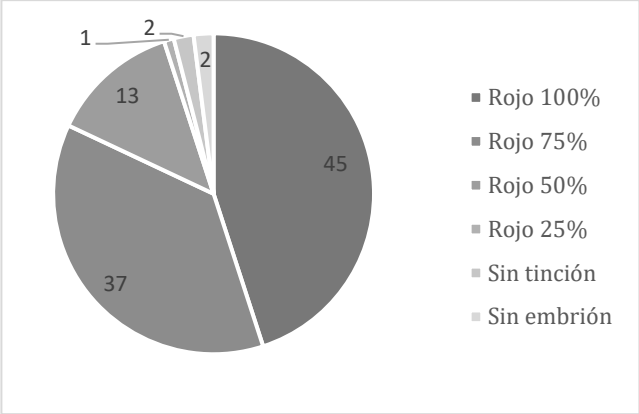


Figura 6. Porcentaje de viabilidad evaluada con la técnica de tinción con tetrazolio, en semillas de *S. pruinosus* del grupo testigo con contenido de humedad inicial.

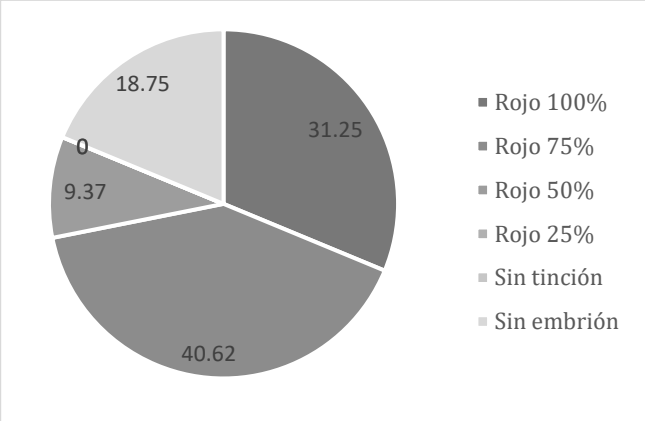


Figura 7. Porcentaje de viabilidad evaluada con la técnica de tinción con tetrazolio, en semillas de *S. pruinosus* a 2% de contenido de humedad. No se presentaron registros para "rojo 25%" ni "sin tinción".

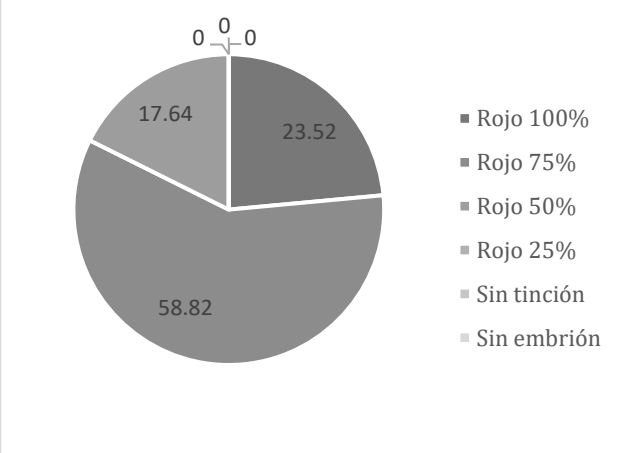


Figura 8. Porcentaje de viabilidad evaluada con la técnica de tinción con tetrazolio en semillas de *S. pruinosus* a 4% de contenido de humedad. No hubo registros para "rojo 25%, "sin tinción" y "sin embrión".

Al término de la prueba de germinación, las plántulas presentaron una tonalidad rojiza y un número considerable de semillas sin germinar. Diversos artículos señalan que el nivel óptimo para la germinación de cactáceas es cercano a 25°C; también mencionan que la temperatura favorable oscila entre 17 y 34°C, sin embargo, hay especies que tienen menor o mayor plasticidad y tolerancia (Mazzola et al., 2013; Rojas-Aréchiga y Vázquez-Yanes, 2000). En otra investigación se observó que en temperaturas de 20-30°C las semillas de los cactus alcanzan su máxima germinación (Méndez y Pérez, 2008). Los resultados de este proyecto indican que la temperatura media fue de 19.02°C, la cual se encuentra por debajo de lo reportado, por lo que esta condición pudo no ser la adecuada para iniciar la germinación en todas las semillas viables o romper la latencia.

De acuerdo a Ruedas et al. (2000), el porcentaje de germinación encontrado está dentro de lo reportado para la familia Cactaceae los cuales pueden alcanzar valores superiores al 70% bajo diversas condiciones. Lo anterior también concuerda con lo encontrado por Piña en 2010, quien obtuvo 85% de germinación en *Stenocereus pruinosus*, esto indica que la especie tiene alta plasticidad y tolerancia a los cambios ambientales que ocurren durante la germinación.

Los resultados de viabilidad con tinción de tetrazolio indican que más del 80% de las semillas son aptas para germinar, sin embargo, esto no concuerda con la prueba de capacidad germinativa, ya que los tres tratamientos presentaron un porcentaje de germinación por debajo de 75.4%. En el trabajo de Piña (2010) también se encontró una diferencia entre la viabilidad por tinción con tetrazolio y la prueba de capacidad germinativa, este autor menciona que la posible causa de esta diferencia es la latencia que puede presentar una porción de la población de semillas.

La temperatura pudo ser un factor importante para no romper la latencia forzada. Las semillas de plantas que viven en ambientes áridos emplean la latencia como una estrategia para sobrevivir en condiciones extremas, se presenta cuando el medio no cumple con las condiciones adecuadas, por lo tanto, no se lleva a cabo la germinación. La latencia forzada está regulada por condiciones ambientales tales como luz y/o temperatura; cuando estas condiciones ambientales negativas son eliminadas, las semillas están listas para germinar (Rojas-Aréchiga y Vázquez-Yanes, 2000; Sánchez et al., 2010).

Existen semillas de la misma generación con polimorfismo por lo que su germinación se da a diferente tiempo por presentar una latencia más profunda. En este sentido se sabe que la latencia es el principal factor que influye en la supervivencia de las semillas en el suelo y en la tasa de agotamiento de la población de semillas viables de los bancos de semillas subterráneos; de esta forma, las semillas que no germinaron podrían formar parte de dichos bancos, esperando el momento en que las condiciones les permitan germinar (Murdoch y Ellis, 2000).

La velocidad de germinación tuvo un comportamiento similar en los tres tratamientos, sin diferencia estadística, se puedo observar una pequeña aceleración para el grupo de 2% de contenido de humedad; a pesar de esto, la germinación inicia en día 6 y llega a su máximo registro en el día 11 en todos los tratamientos, lo que indica que la deshidratación no tuvo efecto en las semillas llevadas a 2% y 4% de su contenido de humedad.

Conclusiones

Los resultados del trabajo indican tolerancia a la deshidratación de las semillas de *Stenocereus pruinosus* a 4% y 2% de la reducción de su contenido de humedad ya que no tuvo efecto sobre la capacidad germinativa de las semillas, ni sobre la velocidad de germinación.
La prueba de viabilidad por tinción de tetrazolio reportó un porcentaje mayor al de germinación atribuido a la presencia de latencia y polimorfismo en las semillas.

Referencias

Bejarano León, V. (2011). Preservación de semillas de *Agave victoriae-reginae (Agavaceae)* y *Glandulicactus uncinatus (Cactaceae),* especies endémicas y en peligro de extinción, [Tesis de maestría]. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Comisión Nacional Forestal. (2019). Bellas y muy mexicanas: Las cactáceas. Comisión Nacional Forestal. https://www.gob.mx/conafor/es/articulos/bellas-y-muy-mexicanas-las-cactaceas?idiom=es

Ellis, H. (1991). The longevity of seeds. *HortScience, 26*(9), 1119-1125.

Google. (2021). [Venta Salada, Coxcatlán Puebla]. Recuperado el 7 de octubre de 2021 de https://www.google.com.mx/maps/place/Coxcatl%C3%A1n,+Pue./@18.2670207,-97.1684742,17z/data=!4m5!3m4!1s0x85c5ca4396a50261:0x24e0173674927865!8m2!3d18.2655444!4d-97.1503761

Flores Monter, Y.N., Reyna Trujillo, T., Cervantes Ramírez, M.C., y Luna Morales, C. (2011). Distribución geográfica y potencial de *Stenocereus pruinosus* y *Stenocereus stellatus (Cactaceae)* en la Mixteca Poblana, México. *Cactaceas y suculentas de México, 56*(1), 4-20.

García-Cruz, L., Valle-Guadarrama, S., Salinas-Moreno, Y. y Luna-Morales, C. (2016). Postharvest quality, soluble phenols, betalains content, and antioxidant activity of *Stenocereus pruinosus* and *Stenocereus stellatus* fruit. *Postharvest Biology and Technology, 111*, 69-76.

González-Zertuche, L. y Orozco-Segovia, A. (1996). Métodos de análisis de datos en la germinación de semillas, un ejemplo: *Manfreda brachystachya. Boletín de la Sociedad Botánica de México* 58, 15-30.

Guzmán, U., Arias, S. y Dávila, P. (2007). *Catálogo de cactáceas mexicanas.* Universidad Nacional Autónoma de México y Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad.

Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal (INAFED). (s.f.). Coxcatlán. *Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México*. http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM21puebla/municipios/21035a.html

Luna-Morales, C. (2007). Ordenación y clasificación morfológica del fruto de cultivares mixtecos de pitaya (*Stenocereus pruinosus*) en México. *Agrociencia, 11*(2), 10-16.

Mazzola, M., Cenizo, V. y Kin, A. (2013). Factores que afectan la germinación de *Trichocereus candicans* (Cactaceae). *Boletín de la sociedad argentina de botánica, 48*, 3-4.

Méndez, E. y Pérez González, S. B. (2008). Germinación de *Echinopsis leucantha* (Cactaceae). *Revista de la facultad de ciencias agrarias, 40*(2), 91-96.

Murdoch, A. y Ellis, R. (2000). Seeds. *The ecology of regeneration in plant communities*. CABI Publishing.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2019). *Módulo 3: Control de calidad y certificación de semillas*. Materiales para la capacitación en semillas. http://www.fao.org/3/ca1492es/CA1492ES.pdf

Piña Moreno, F. (2010). *Conservación ex situ de las semillas de Stenocereus pruinosus (Otto) F. Buxbaum de Venta Salada, municipio de Coxcatlán, Puebla* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.

Rao Kameswara, N., Hanson, J., Dulloo Ehsan, M., Ghosh, K., Novell, D. and Larinde, M. (2007). Manual para el

manejo de semillas en bancos de germoplasma. *Manuales para bancos de germoplasma No. 8*.

Rojas-Aréchiga, M. y Vázquez-Yanes, C. (2000). Cactus seed germination: a review. *Journal of arid environments, 44*, 85-104.

Ruedas, M., Valverde, T. y Castillo Argüero, S. (2000). Respuesta germinativa y crecimiento de plántulas de *Mammillaria magnimamma* (Cactaceae) bajo diferentes condiciones ambientales. *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, 66, 25-35.

Sánchez Salas, J., Jurado Ybarra, E., Pando Moreno, M., Flores Rivas, J. y Muro Pérez, G. (2010). Estrategias germinativas de las semillas en ambientes áridos. *Revista Chapingo Serie Zonas Áridas*, 9(1), 35-38

Servicio Nacional de Inspección y Certificación de semillas. (2017). *Pitaya (Stenocereus spp.)* https://www.gob.mx/snics/acciones-y-programas/pitaya-stenocereus-spp-119661

Trujillo-Hernández, A., López-Herrera, A. y Mandujano-Piña, M. (2017). Almacenamiento y germinación de las semillas de Jiotilla con diferente peso. *Revista Bio Ciencias,* 4(3), 153-163.

Trujillo Hernández, A., Mandujano Piña, M., López Herrera, A. y Bello Pérez, E. (2018). Respuesta germinativa de las semillas de *Escontria chiotilla* (F.A.C. Weber ex K. Schum) Rose, almacenadas durante cuatro años. *Revista tendencias en docencia e investigación en química, 4*(4), 651-655.

Comparación de modelos cinéticos no estructurados para fermentación de bioetanol con *Saccharomyces cerevisiae*

Meza Gutiérrez Jenifer Lilian, Serrano Hernández Eduardo, Figueroa Estrada Juan Carlos*

Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores Tultitlan. San Antonio s/n, Villa Esmeralda, Tultitlan de Mariano Escobedo, Estado de Mexico. C.P. 54910. Mexico.

*Autor para correspondencia: juan.figueroa@umb.mx

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Modelos cineticos, bioetanol, fermentacion

Keywords:
Kinetic models, bioethanol, fermentation

RESUMEN

La producción alcohólica es importante para la industria de los biocombustibles. La representación con modelos cinéticos mediante simulaciones numéricas puede dar una idea para mejorar las condiciones de fermentación. En el presente trabajo se utilizaron datos experimentales reportados por Zentou *et al*. (2019), de un proceso de fermentación alcohólica mediante *Saccharomyces* cerevisiae a tres diferentes concentraciones iniciales de melaza como sustrato. Se propusieron tres diferentes modelos (Haldane-Levespiel, Haldane-Luong y Moser-Levespiel). Como objetivo principal se estimaron los parámetros cinéticos para cada modelo y se validaron por medio de simulaciones numéricas y el cálculo de los coeficientes de correlación para cada variable. En general se obtuvieron mejores ajustes que los presentados por Zentou *et al*. (2019). El modelo cinético de Moser-Levespiel presento el coeficiente de correlación global más alto que fue de R^2=0.98.

ABSTRACT

Alcoholic production is important to the biofuels industry. The representation with kinetic models through numerical simulations can give an idea to improve the fermentation conditions. In the present work, experimental data reported by Zentou *et al*. (2019), from an alcoholic fermentation process using Saccharomyces cerevisiae at three different initial concentrations of molasses as a substrate. Three different models were proposed (Haldane-Levespiel, Haldane-Luong and Moser-Levespiel). The main objective was to estimate the kinetic parameters for each model and validate them by means of numerical simulations and the calculation of the correlation coefficients for each variable. In general, better adjustments were obtained than those presented by Zentou *et al*. (2019). The Moser-Levespiel kinetic model presented the highest global correlation coefficient, which was R^2=0.98.

Introducción

El estudio del comportamiento cinético de un bioproceso es importante en la bioingeniería, porque permite predecir el comportamiento de los diferentes tipos de biorreactores bajo diferentes condiciones de operación. Generalmente, se utilizan modelos no estructurados para describir el comportamiento cinético.

Una forma significativa de conocer el comportamiento cinético de los microrganismos en el proceso de fermentación es a través de los parámetros cinéticos. Estos parámetros se obtienen a partir de las concentraciones de biomasa, productos y sustratos consumidos durante la fermentación. Estos parámetros proporcionan información sobre el fenómeno de inhibición como resultado de altas concentraciones de sustratos o productos. Además, dan información sobre el fenómeno de limitación causado por bajas concentraciones de nutrientes. (Arellano *et al*.,2007).

En varios países, la investigación está trabajando actualmente en el desarrollo de biocombustibles avanzados, que se producen a partir de biomasa celulósica no alimentaria, como residuos de madera y paja de la agricultura y la silvicultura, plantas de rotación rápida, cultivos no alimentarios (posiblemente cultivados en tierras marginales no cultivables), fracción orgánica de residuos urbanos y materias primas a base de algas. Estos tipos de materia prima requieren un procesamiento avanzado que requiere mucho capital para producir biocombustibles, pero pueden ser más sostenibles, ya que ofrecen reducción emisiones y menos sensibilidad a las fluctuaciones en los costos de la materia prima.

La melaza parece ser una materia prima prometedora para la producción de bioetanol con alto rendimiento y bajo costo. En este sentido, la investigación ha destacado la producción de bioetanol a partir de melaza utilizando *Saccharomyces cerevisiae* (Zentou *et al*.,2015).

Algunos compuestos, como el etanol, son tóxicos para los microrganismos y pueden provocar la inhibición del producto (Arellano *et al.,*2007). La fermentación por lotes de etanol de *S. cerevisiae* reveló que las temperaturas de cultivo más bajas causaban un crecimiento más lento y una producción de etanol más lenta (Monod, 1950). Este problema se debe a la falta de consumo de azucares por parte de las levaduras, causada principalmente por las condiciones de estrés que promueven un ambiente adverso (Arellano *et al.*,2007).

Con el paso del tiempo, la fermentación alcohólica por lotes para la obtención de bioetanol ha tenido un gran interés en el sector industrial y gracias a eso se han desarrollado variedades de modelos cinéticos para así explicar el comportamiento del crecimiento microbiano, el consumo del sustrato y la generación de producto.

La modelización matemática de los procesos de fermentación puede clasificarse en dos categorías principales: modelos estructurados y no estructurados. En los modelos no estructurados, la biomasa se considera un compuesto químico en una solución con una fórmula media. En los modelos estructurados, la biomasa se considera como un número de compuestos bioquímicos, teniendo así en cuenta el cambio en la composición interna del organismo (Garhyan y Elnashaie, 2004). Normalmente, los modelos no estructurados son también modelos no segregados. Los modelos segregados tratan cada célula como independiente, y una población como una colección de dichas células distintas. Describen diferentes tipos morfológicos de células o el envejecimiento celular y a veces, describen las interacciones entre las diferentes células. Existen otros modelos denominados "de caja negra "que utilizan una red neuronal artificial para predecir la cinética de la fermentación a partir de los datos iniciales (Arellano *et al*.,2007).

En consecuencia, en el campo de la biotecnología resulta interesante el estudio cinético de microorganismos que tienen la capacidad de producir alcoholes. En el presente trabajo se realizó la estimación de parámetros cinéticos con tres modelos no estructurados (Haldane-Levespiel, Haldane-Luong, Moser-Levespiel), para la producción de etanol a partir de melaza como sustrato, con un cultivo por lote de *S. cerevisiae*, con tres concentraciones diferentes iniciales de sustrato (75, 150 y 225 g/L). Se validaron los modelos mediante simulaciones numéricas y se obtuvieron los coeficientes de correlación globales de cada modelo. Finalmente, los coeficientes de correlación obtenidos fueron comparados con los resultados obtenidos del trabajo de Hamid Zentou *et al*. (2019). Los modelos presentados en este trabajo muestran mejores ajustes para las tres concentraciones, por lo que se obtienen modelos más robustos.

Metodología

Selección de datos experimentales

Se utilizaron datos experimentales de un proceso de fermentación por lote de melaza, utilizando *S. cerevisiae* a tres diferentes concentraciones iniciales de sustrato: 75 g.L-1, 150 g.L-1 y 225 g.L-1 (Zentou *et al.*,2019).

Descripción de balances de materia de la fermentación alcohólica por lote con *S. cerevisiae*

La tabla 1 muestra los balances de materia establecidos para la fermentación por lote con *S. cerevisiae*.

Tabla 1. Balances de materia.

Balance	Ecuación	
Biomasa	$\frac{dX}{dt} = \mu X - K_d X$	*(1)*
Sustrato	$\frac{dS}{dt} = -\mu X Y_{S/x}$	*(2)*
Producto	$\frac{dP}{dt} = \mu X Y_{P/x}$	*(3)*

Dónde:
μ, Velocidad de crecimiento 1/h
K_d, Velocidad de muerte 1/t
X, Concentración de Biomasa g/L
S, Concentración de Sustrato g/L
P, Concentración de Producto g/L
$Y_{S/x}$, *Rendimiento Sustrato- Biomasa gS/gX*
$Y_{P/x}$, *Rendimiento Producto-Biomasa gP/gX*

Propuesta de modelos cinéticos no estructurados

Se propusieron tres modelos cinéticos de inhibición por producto (Arellano *et al.*,2007) (Tabla 2).

Tabla 2. Modelos cinéticos no estructurados.

Modelo	Ecuación	
Haldane Levespiel	$\mu(S,P) = \frac{\mu_m S}{Ks+S+S^2K_i^{-1}}\left(1-\frac{P}{Kp}\right)^m$	*(4)*
Haldane Loung	$\mu(S,P) = \frac{\mu_m S}{Ks+S+S^2K_i^{-1}}\left(1-\left(\frac{P}{Kp}\right)^m\right)$	*(5)*
Moser Levespiel	$\mu(S,P) = \frac{\mu_m S^n}{Ks+S^n}\left(1-\frac{P}{Kp}\right)^m$	*(6)*

Donde:
μ_m, Velocidad máxima de crecimiento 1/h
K_s, Contante de afinidad de sustrato g/L
K_i, Constante de afinidad g/L
K_P, Constante de inhibición por producto g/L
K_d, Velocidad de muerte 1/h
m, Constante de ajuste
n, Constante de ajuste

Estimación de parámetros cinéticos y validación de los modelos cinéticos.

Los parámetros cinéticos fueron estimados mediante el programa ModelMaker 3, con el método numérico MARQUARDT, con un equipo de cómputo que cuenta con un procesador Intel Core i3 y una memoria RAM de 8.00 GB. Los modelos se validaron mediante el cálculo de los coeficientes de correlación de los datos simulados *vs* los datos experimentales.

Resultados y discusión

Estimación de parámetros cinéticos

La tabla 3 muestra los parámetros cinéticos para los tres modelos propuestos y rendimientos estimados.

Tabla 3. Parámetros cinéticos estimados.

Parámetro	Haldane-Levespiel	Haldane-Luong	Moser-Levespiel
K_d (1/h)	0.0036	0.0036	0.0036
K_i (g/L)	700	550	-
K_p (g/L)	500	450	200
K_s (g/L)	20	25	15
m	1	1	1
μ_m (1/h)	0.28	0.32	0.25
n	-	-	1
$Y_{P/x}(gS/gX)$	1.48	1.48	1.48
$Y_{S/x}(gP/gX)$	3.68	3.68	3.68

Validación de modelos cinéticos

La figura 1, muestra los resultados de las simulaciones de biomasa, sustrato y producto con las tres concentraciones iniciales de sustrato (75, 150 y 225 g/L) y con los tres modelos cinéticos (Haldane Levespiel, Haldane Luong y Moser Levespiel). La figura 2 muestra las gráficas correspondientes al cálculo de los coeficientes de correlación para el mejor ajuste, que fue con el modelo de Moser Levespiel.

Las tablas 4, 5 y 6, muestran los resultados de los coeficientes de correlación de cada variable y globales, correspondientes a los tres modelos cinéticos y las tres condiciones iniciales de sustrato. Se puede observar que, para las tres concentraciones iniciales diferentes, los modelos cinéticos tienen mejores ajustes para los casos de 150 y 225 g/L de melaza, en ambas concentraciones los coeficientes de correlación son mayores a 0.99.

Tabla 4. Coeficientes de correlación para el modelo de Haldane-Levespiel.

	[75 g/L]	[150 g/L]	[225 g/L]
Biomasa	0.929	0.990	0.992
Melaza	0.956	0.991	0.995
Etanol	0.962	0.993	0.991
Promedio	0.949	0.991	0.992
R^2 global	0.978		

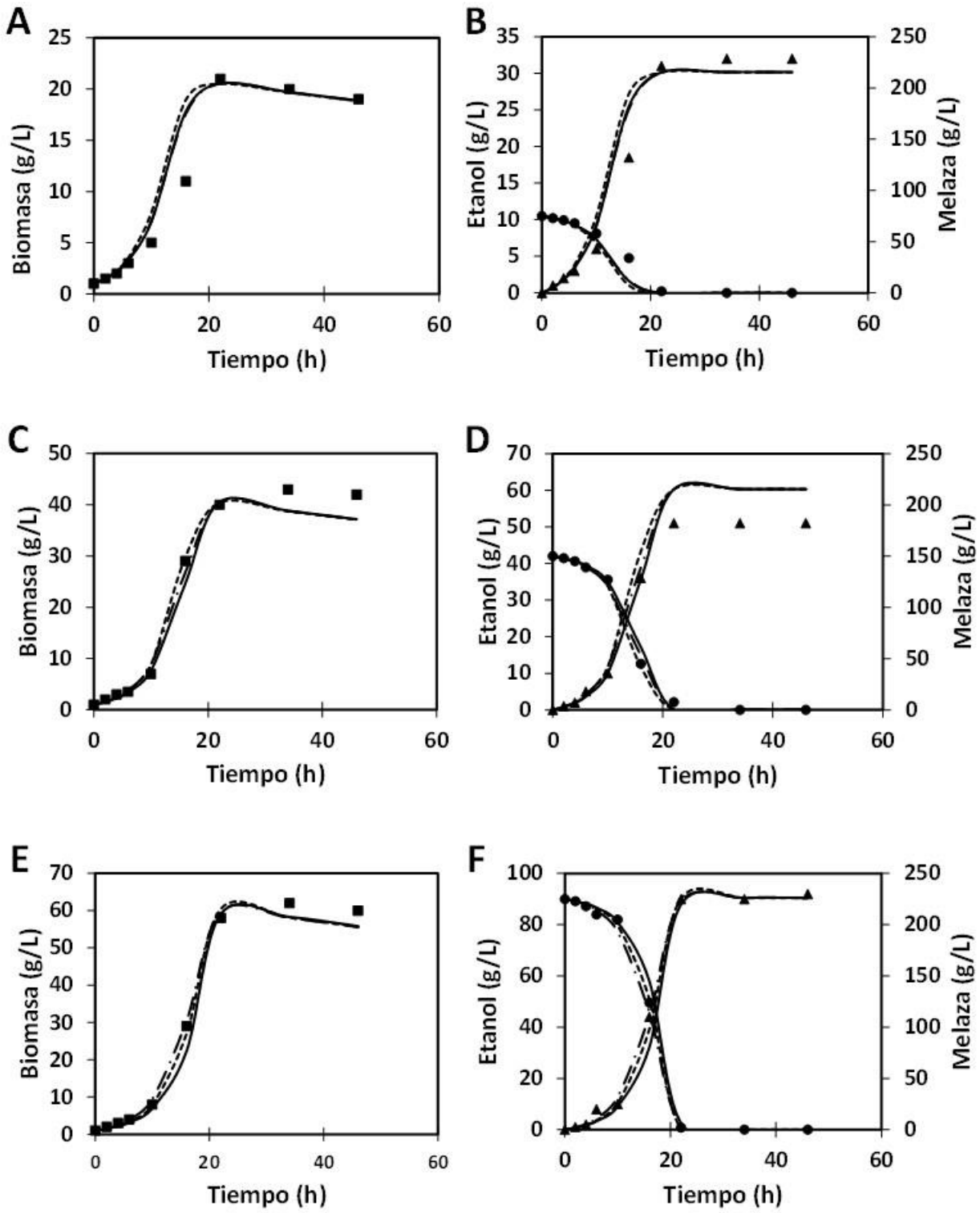


Figura 1. Simulaciones de crecimiento de *S. cerevisiae, consumo de melaza y producción de etanol.* A y B; Concentración de 75 g/L de sustrato inicial, **C y D;** Concentración de 150 g/L de sustrato inicial y **E y F.;** Concentración de 225 g/L de sustrato inicial. Los simbolos ■, ●, ▲; corresponden a las concentraciones de biomasa, sustrato y producto respectivamente (Zentou *et al*., 2019). Las lineas (—), (---) y (— ▪ —); corresponden a los modelos de Haldane Levespiel, Haldane Luong y Moser Levespiel respectivamente.

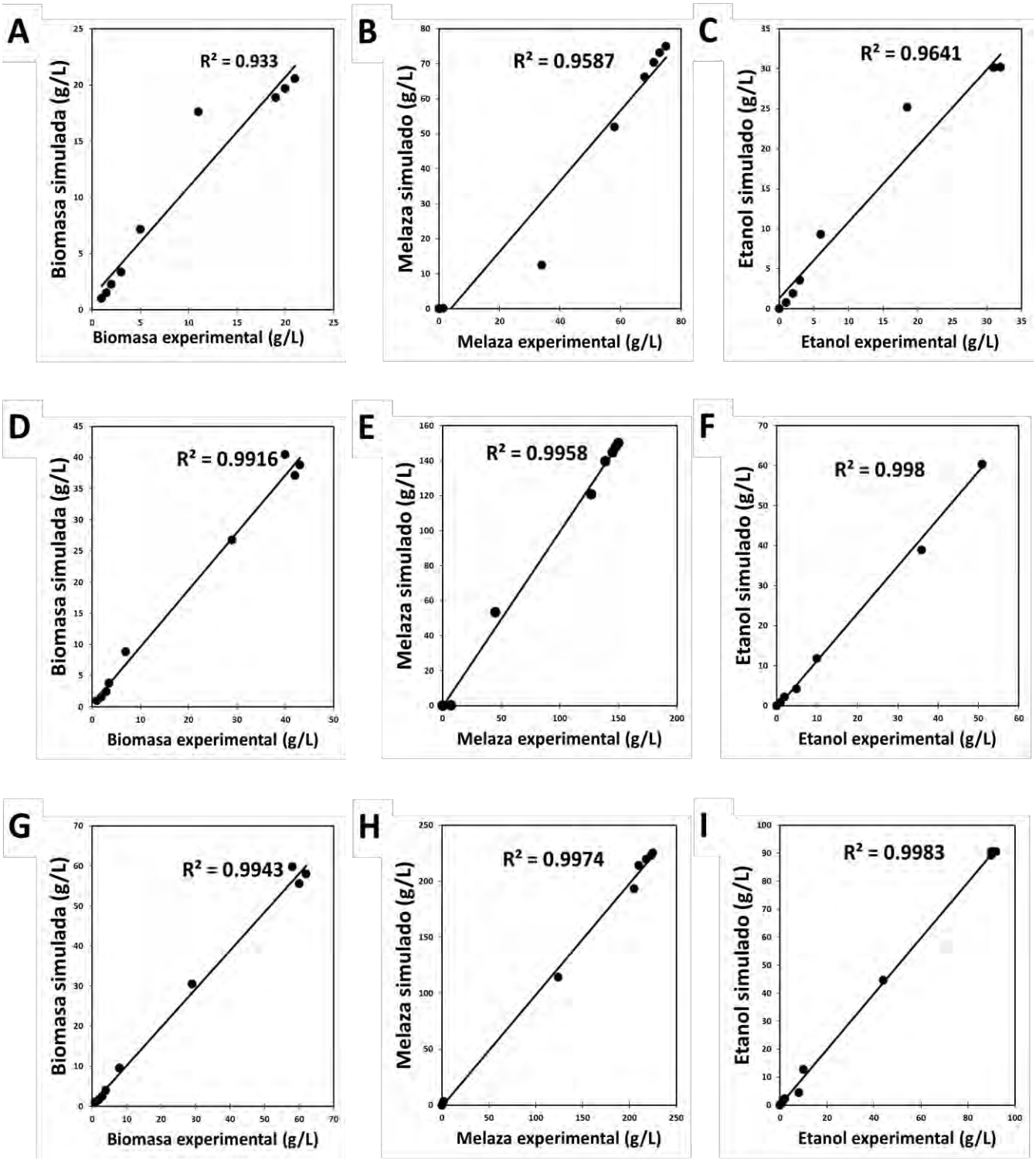


Figura 2. Cálculo de coeficientes de correlación para el modelo de Moser Levespiel, para la producción de alcohol con *S. cerevisiae a diferentes concentraciones de melaza al inicio de la fermentación por lote.* A, B y C; corresponden a concentración inicial de sustrato de 75 g/L, **D, E y F;** corresponden a concentración inicial de sustrato de 150 g/L y **G, H e I;** corresponden a concentración inicial de sustrato de 225 g/L. Los datos experimetales corresponden a Zentou *et al*., 2019

Tabla 5. Coeficientes de correlación para el modelo de Haldane-Luong.

	[75 g/L]	[150 g/L]	[225 g/L]
Biomasa	0.903	0.989	0.994
Melaza	0.936	0.998	0.999
Etanol	0.942	0.999	0.997
Promedio	0.949	0.991	0.992
R^2 global	0.973		

Tabla 6. Coeficientes de correlación para el modelo de Moser-Levespiel.

	[75 g/L]	[150 g/L]	[225 g/L]
Biomasa	0.933	0.991	0.994
Melaza	0.958	0.995	0.997
Etanol	0.961	0.998	0.998
Promedio	0.950	0.994	0.996
R^2 global	0.980		

Para el caso de los coeficientes de correlación globales, el menor obtenido fue para modelo de Haldane Luong con un R2 = 0.973 y el más alto fue para el modelo de Moser Levespiel con un R2 = 0.980.

Además, analizando los coeficientes de correlación promedio por concentración inicial de sustrato (tablas 4, 5, 6). Se observa que el modelo de Moser Levespiel es el que mejor ajusta en todos los casos, por lo que se lograron obtener valores de parámetros cinéticos, capaces simular los tres estados (biomasa, sustrato y producto), a las tres concentraciones iniciales de sustrato (75, 150 y 225 g/L). Por lo que al final, se obtuvo un modelo cinético robusto para la producción de etanol a partir de melaza como sustrato utilizando a S. cerevisiae.

Debido a los resultados obtenidos de los modelos cinéticos propuestos en este trabajo. Es posible hacer propuestas de estudios posteriores, para analizar la producción de etanol por la fermentación con S. cerevisiae utilizando melaza como sustrato, con el fin de optimizar este proceso.

Conclusiones

Se propusieron 3 modelos cinéticos para la producción de etanol a partir de melaza como sustrato utilizando a S. cerevisiae como microorganismo fermentador. Respecto al ajuste de los modelos, se obtuvieron coeficientes de correlación globales superiores a 0.97. Además, el modelo de Moser Levespiel resulto robusto ya que ajusto para todas las condiciones y fue el que obtuvo mejores resultados (R^2 global = 0.98).

Por lo que este modelo resulta interesante para estudios posteriores mediante simulación numérica, para la producción de etanol con fines de optimización.

Agradecimientos

Agradecemos a la UMB Tultitlán por facilitarnos el uso de sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

Arellano-Plaza, M. & Herrera-López, E.J., Díaz-Montaño, D.M., Moran, A. & Ramírez-Córdova, J. (2007). Unstructured Kinetic Model for Tequila Batch Fermentation. International Journal of Mathematics and Computors in Simulation. 1: 1

Garhyan, P.& Elnashaie, S. (2004). Utilization of mathematical models to investigate the bifurcation and chaotic behavior of ethanol fermentors. Math. Comput. Model., 39: 381–427.

Monod, J. (1950). La technique de culture continue. Théorie et applications. Ann. Inst. Pasteur, 79: 390–410.

Zentou, H.; Abidin, Z.Z.; Zouanti, M.; Greetham, D. (2015). Effect of operating conditions on molasses fermentation for bioethanol gggproduction. Int. J. Appl. Eng. Res., 12: 1–6.

Zentou, H., Zainal Abidin, Z., Yunus, R., Awang Biak, D., Zouanti, M., & Hassani, A. (2019). Modelling of Molasses Fermentation for Bioethanol Production: A Comparative Investigation of Monod and Andrews Models Accuracy Assessment. Biomolecules, 9(8), 308. https://doi.org/10.3390/biom9080308

Pulso de nanopartículas de plata (NPAg) en soluciones preservantes para tallos florales de Rosa cv Avalanche

Rubio Luna José Abel, Mandujano Piña Manuel, Trujillo Hernández Antonia, Arriaga Frías Alberto, De La Cruz Guzmán Gumercindo H.

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Laboratorio de Fisiología vegetal. Av. De los Barrios No. 1, Tlalnepantla de Baz, Edo. de Mexico. C.P. 054090. Mexico.

*Autor para correspondencia: manuelm@unam.mx ORCID *: 0000-0003-3226-066

Recibido:
30/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Vida postcosecha, Estado ornamental, Cultivares

Keywords:
Postharvest life, Ornamental state, Cultivars

RESUMEN

Para evaluar la calidad floral de los cultivos de ornato se juzgan cualidades visuales, pero sobre todo la longevidad que alcancen en su vida postcosecha antes de marchitarse. Con el fin de retrasar la senescencia floral, se emplean soluciones preservantes. Las nanopartículas de plata (NPAg) han sido usadas para tratar flores de corte por su efecto biocida y el mejoramiento de variables físicas, por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar los cambios en el consumo de solución, peso y diámetro floral de tallos florales de Rosa cv. Avalanche durante su vida postcosecha. Se aplicó un pulso de 60 minutos con NPAg. Los resultados muestran que las NPAg favoreció un incremento de la apertura floral e índice de apertura floral con diferencias estadísticas. Sin embargo, la tasa de absorción de solución, así como la pérdida de peso no evidenciaron un efecto significativo entre los tratamientos.

ABSTRACT

To evaluate the floral quality of ornamental crops, visual qualities are judged, but above all the longevity that they reach in their post-harvest life before withering. In order to delay floral senescence, preservative solutions are used. Silver nanoparticles (NPAg) have been used to treat cut flowers due to their biocidal effect and the improvement of physical variables, so the objective of this work was to evaluate changes in solution consumption, weight and floral diameter of stems. flowers of Rosa cv. Avalanche during its postharvest life. A 60-minute pulse with NPAg was applied. The results show that the NPAg favored an increase in flower opening and flower opening index with statistical differences. However, the rate of solution absorption, as well as weight loss, did not show a significant effect between treatments.

Introducción

Para la floricultura, la familia *Rosaceae* es de suma importancia debido a su alta comercialización en el mundo. Dentro de esta familia el género Rosa contiene más de 150 especies y 1400 cultivares (Elgimabi, 2011). En México, la rosa (*Rosa hybrida*) es una de las plantas de ornato más cultivadas junto con el crisantemo, gladiola y gerbera. Para el año 2021 se produjeron poco más de 9 millones de gruesas cultivadas en 1734 hectáreas, donde el Estado de México fue el mayor productor (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, 2022). En el país, el potencial económico que ofrece la floricultura se ve mermado por el atraso tecnológico (Salas-Solís et al., 2018) provocando un manejo pre y postcosecha deficientes, incluso se llega a comercializar sin ningún tipo de cuidado causando una disminución en el tiempo de vida, reduciendo así su calidad y, por ende, su valor en el mercado (Soriano *et al*., 2018). Con el fin de prolongar y mantener la turgencia floral, los floricultores aplican tratamientos a los tallos, para su transportación con manejo húmedo con alguna solución hidratante o manejo seco sin solución de hidratación (De la Cruz *et al*., 2018).

La mayoría de los tallos florales de rosas tienen una vida útil postcosecha de 10 o más días, siempre y cuando se manejen adecuadamente (Asghari *et al*., 2014). La duración dependerá de diversos factores como el manejo pre y postcosecha, su almacenamiento y distribución, aunado al potencial genético de la variedad de la flor (Soriano *et al*., 2018).

Se ha reportado que la interrupción del suministro de agua en las flores de rosas cortadas causa trastornos fisiológicos como cuello doblado, marchitez de las hojas y pétalos, acompañado de apertura inadecuada del botón floral (Jowkar *et al*., 2013). Al ser cortadas de la planta madre, pierden el aporte de agua y minerales lo que acelera su senescencia. Entre las causas comunes que propician la senescencia se encuentra la inhibición de la absorción de agua, el bajo abastecimiento de carbohidratos para sostener la respiración, la presencia de etileno y otros eventos relacionados (Salas-Solís *et al*., 2018). La principal causa del bloqueo de los vasos del xilema es la proliferación microbiana en la base de los tallos florales y oclusiones por formación de burbujas en el sistema vascular (Kader, 2012).

Una vez que la flor es cortada. Se requiere un agente hidratante, azúcares e incluso, algún agente biocida para mantener el metabolismo de los tallos que ayude a prolongar la vida en florero. Una manera de aplicar estas sustancias es mediante pulsos de duración variada (Asghari *et al*., 2014), las cuales pueden reducir la síntesis de etileno, inhibir el crecimiento de microorganismos, regular el estado hídrico y respiratorio, así como contribuir a la apertura floral e incluso mejorar su color (Salas-Solís *et al*., 2018).

Las soluciones preservativas utilizan compuestos químicos como el tiosulfato de plata y el sulfato de 8-hidroxiquinolina (Asrar, 2012), sulfato de aluminio (De la cruz *et al*., 2007), y nitrato de plata (Kader, 2012), entre otros. Sin embargo, la mayoría de estos aún tienen deficiencias, como ausencia de un efecto especifico, poca estabilidad, contaminación ambiental y toxicidad (Zahedi *et al*., 2020). Gracias al avance tecnocientífico se han creado alternativas para aminorar su uso e impacto ambiental. Una de estas, es la implementación de la nanotecnología, específicamente, la síntesis de nanopartículas (NPs), las cuales son una tecnología que modifica el tamaño de un material específico a un nivel nanométrico, con el fin de obtener propiedades únicas que se puedan ajustar a diferentes funciones. Poseen la ventaja de ingresar fácilmente a la pared celular vegetal a través de tricomas y estomas, ya que son más pequeñas (de 1 a 100 nm) que los poros de la pared celular (Manzoor *et al*., 2020).

Las NPs de plata (NPAg) son las de mayor uso, debido a que no solo matan las bacterias que crecen en la solución del florero, sino que también ingresan al tallo de la flor cortada a través de los tejidos vasculares e inhiben la colonización bacteriana en el extremo cortado. Además, se pueden translocar a otros órganos florales (como el gineceo y los pétalos) donde reducen la biosíntesis de etileno, suprimiendo la acción de los genes que codifican las enzimas 1-aminociclopropano-1-ácido carboxílico sintasa (ACS) y ACC oxidasa (ACO), encargadas de sintetizarlo. Por lo tanto, permiten un aumento en la absorción de solución, el peso fresco relativo, contenido de agua de los pétalos y, en última instancia, mejora la longevidad de la flor cortada (Naing y Kim, 2020). Presentan distintas formas (tubulares, esféricas, etc.). La composición y el origen también son variados (Zahedi *et al*., 2020), el proceso por el cual fueron sintetizadas provoca diferencias en su pH, olor, color y el tamaño de partícula, y tienen diferentes efectos en la mejora o el mantenimiento de la calidad de las flores cortadas (Manzoor *et al*., 2020) y presentan un comportamiento de las propiedades físicas, químicas y biológicas que es distinto en relación con las formas de Ag y compuestos de mayor escala utilizados.

Nemati *et al*. (2013) aplicaron diferentes tratamientos con soluciones pulso de NPs de plata en *Lilium orientalis* con resultados positivos conforme aumentó la concentración en el retraso del marchitamiento. Kader (2012) trabajó con tallos de rosa cv. Tineke en los que aplicó tratamientos con NPAg y se comparó con el

tratamiento tradicional de pulso de nitrato de plata, obteniendo mejores resultados en el retraso de la muerte floral en los que tenían NPs. Adicionalmente (Jowkar *et al*., 2013) reportaron una mejora en la vida útil y calidad floral del cv. Cherry Brandy tras la aplicación de NPs en comparación con el control. Resultados similares obtuvieron (Rafi y Ramezanian, 2013), compararon los efectos por separado de NPAg y S-carvone a diferentes concentraciones en dos cultivares de rosa, como resultado se encontró un aumento de la vida en florero y peso fresco e incluso, se redujo la actividad bacteriana y la pérdida de agua en los tratamientos con NPAg.

Recientemente, (Salas-Solís *et al*., 2018) usaron ácido cítrico y sacarosa junto con las NPAg en distintos tratamientos, donde el ácido cítrico adicionado con 1 ppm de NPs generó la mayor vida en florero del experimento.

Con base en lo previamente descrito, el objetivo de este trabajo fue determinar los efectos de la aplicación de Nanopartículas de plata (NPAg) ID-nano en pulso sobre los tallos florales de *Rosa hybrida* cv. Avalanche, durante su vida postcosecha.

Metodología

Material biológico

Los tallos florales de rosa cv. Avalanche se obtuvieron directamente del productor en el mercado de Jamaica, ubicado en Guillermo Prieto 45, Jamaica, Venustiano Carranza, 15800, CDMX. Se transportaron en seco envueltos con papel kraft en una bolsa de plástico negra, al laboratorio de fisiología vegetal de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala en Tlalnepantla, Estado de México. Una vez allí, se separaron los tallos por tratamiento y se ajustaron a una longitud de 50-55 cm realizando un corte en diagonal en la parte basal para ampliar el área de absorción y se dejaron 3 hojas compuestas por tallo.

Diseño de tratamientos

Se estableció un diseño experimental completamente al azar (DECA). Se consideró como factor las concentraciones de NPAg "ID-nano" con cuatro niveles (T1- 0.0, T2- 3.5, T3-7.5 y T4- 15 ppm de NPAg), los cuales fueron aplicados con un pulso de 60 minutos. A cada tratamiento se le asignaron 8 tallos florales.

La unidad Experimental (UE) consistió de un tallo floral de rosa (*Rosa hybrida*) cv. Avalanche pulsada con NPAg y posteriormente colocadas en una probeta de 250 ml con solución de agua de la llave (0.7 mM de $CaCl_2$, 1.5 mM de $NaHCO_3$, 0.005 mM de $CuSO_4$) también llamada en la literatura tap water (van Meeteren et al., 1999).

Variables de respuesta

Peso Fresco: Cada tallo floral se pesó individualmente con una balanza digital marca Velab® con precisión de 0.1 g. La pérdida de peso fresco en porcentaje se obtuvo con la ecuación:

$$PF\ (\%) = \frac{PFf}{PFi} x100$$

Donde:

PF= Peso fresco.

PFf= Peso freso del tallo al día 1, 2, 3…n.

PFi= Peso del tallo al día previo.

Tasa de Absorción de Solución (TAS): Diariamente se pesó la solución de cada UE, con una balanza digital con precisión de 0.1 g. El cálculo de la TAS se obtuvo con la ecuación:

$$TAS = \frac{(PSn - 1) - PSn}{Pit}$$

Dónde:

TAS= Tasa de absorción de la solución (mL g d^{-1}).

PSn -1= Peso de la solución al día previo.

PSn= Peso de la solución en el día 1, 2, 3,… n.

Pit= Peso inicial del tallo floral.

Apertura Floral: Se utilizó un vernier digital marca Scala® con precisión de 0.01mm y se midió el diámetro mayor de la estructura floral diariamente hasta que el botón floral presentó alteración en su diámetro debido a la pérdida de turgencia de los pétalos. Con los datos acumulados obtenidos de la medición de apertura floral se obtuvo el IAF mediante la ecuación:

$$IAF = \frac{Apertura\ Floral\ por\ tratamiento}{Apertura\ Floral\ Máxima\ del\ Cultivar}$$

Para la determinación del IAF se divide el promedio de la apertura de todas las repeticiones de cada tratamiento por día, entre el valor máximo de apertura del cultivar o el que se registró entre los tratamientos aplicados al cultivar.

La vida en florero (VF): se evaluó con el número de días desde que se colocarán las flores en las probetas hasta que más del 50% de ellas presentaron síntomas visuales de senescencia, la cual se determinó considerando la presencia de alguna de las siguientes características:

marchitez de los pétalos, oscurecimiento de los pétalos externos, perdida de turgencia de hojas y doblamiento de cuello.

Los datos de las variables de respuesta fueron procesados con estadística descriptiva y mediante un análisis de varianza de un factor, así como pruebas de comparación de medias con la prueba de LSD con ($p \leq 0.05$) mediante el software SAS® 9.0.

Resultados y discusión

Pérdida de peso

La pérdida de peso de los tallos florales presentó una tendencia mayor en el tratamiento que no contenía NPAg y solamente el día 5 de la vida postcosecha se presentaron diferencias significativas del tratamiento con 7.5 ppm de NPAg con respecto a los tratamientos restantes como se observa en la figura 1. Lo anterior coincide con lo reportado por Salas, *et al*. (2018) y Nemati *et al*. (2013), que también trabajó el cv. Avalanche, en donde sus tratamientos con NPAg durante todo el experimento mostraron un peso fresco mayor que el testigo.

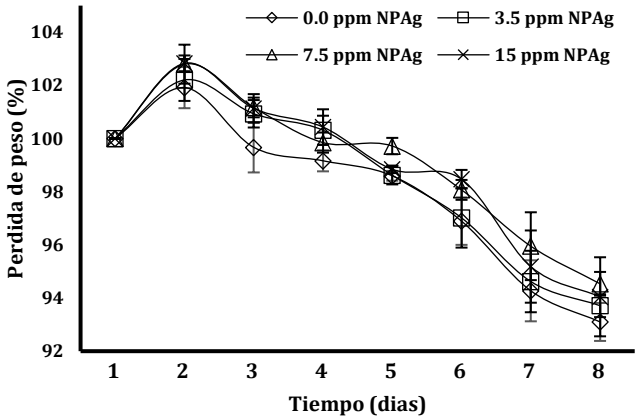


Figura 1. Cambios de peso de tallos florales de rosa cv. Avalache tratados con pulsos de NPAg, con la aplicación de solución Tap Water, durante la vida postcosecha. Cada punto representa el promedio de 5 repeticiones ± error estándar.

Tasa de absorción de solución (TAS)

Las estructuras de conducción y el área transpiratoria que favorece la tasa de absorción de la solución en flores de corte incluye hojas, una o varias flores y algunas veces los tallos y sobre todo en las estructuras epidérmicas con actividad fotosintética que presentan estomas, los cuales se presentan muy pocas veces en tejidos no fotosintéticos como pétalos, que de ser así pueden no ser funcionales (Esau, 1965; Fahn, 1974., citados por Van Doorn, 1997)

La presencia de NPAg en los tratamientos aplicados, favoreció un incremento en la tasa de absorción de solución acumulada como lo muestra la figura 2, donde se puede observar que los tratamientos con 7.5 y 15 ppm de NPAg están por arriba de 0.0 y 3.5 ppm de NPAg, aunque sin diferencias significativas. Sin embargo, se debe destacar la actividad biocida de las NPAg, para evitar el taponamiento bacterial en los tallos de rosa cv. Avalanche. Adicionalmente, van Meeteren *et al*., (1999) mencionan que los procesos metabólicos que aportan energía hacia los pétalos se desarrollan mejor cuando la hidratación es mayor.

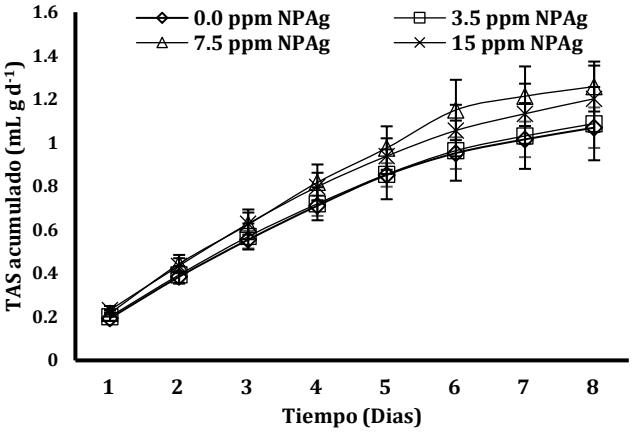


Figura 2. Tasa de absorción acumulada durante la vida postcosecha de tallos florales de rosa cv. Avalache tratados con pulsos de NPAg, con la aplicación de solución Tap Water, durante la vida postcosecha. Cada punto representa el promedio de 5 repeticiones ± error estándar.

Apertura floral

La medición del diámetro de la corola durante la vida postcosecha, permite evaluar la apertura floral y ser un indicador de la turgencia petalar, la cual se relaciona con la capacidad de absorción y conducción del tallo, ya que el flujo de agua en esta vía contribuye a la distribución de azucares y algunos iones requeridos para la apertura floral (Ichimura y Pun, 2003; Hernández, 2008).

Como se observa en la figura 3, la aplicación de NPAg, favoreció la apertura floral con diferencias significativas entre el tratamiento testigo y el de 3.5 ppm de NPAg, para los tratamientos que incluyeron 7.5 y 15 ppm de NPAg la apertura fue mayor de los días 2 al 7, pero sin diferencias significativas como se muestra en la figura 3.

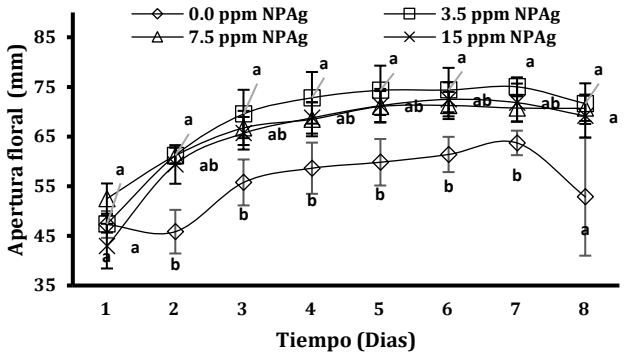


Figura 3. Apertura floral durante la vida postcosecha de tallos florales de rosa cv. Avalache tratados con pulsos de NPAg, con la aplicación de solución Tap Water, durante la vida postcosecha. Cada punto representa el promedio de 5 repeticiones ± error estándar. Medias con letras iguales no son estadisticamente diferentes (LSD ≤ 0.05).

Índice de Apertura Floral (IAF)

Mientras más próximo a 1.0 es el índice de apertura floral, significa que el botón floral estuvo más cercano a su apertura máxima. En la figura 4 muestra que los tratamientos pulsados con NPAg presentaron los valores más altos en relación al testigo, este último con un descenso a partir del día 7, mientras que los tratamientos con nanopartículas presentan un descenso hasta el día 9.

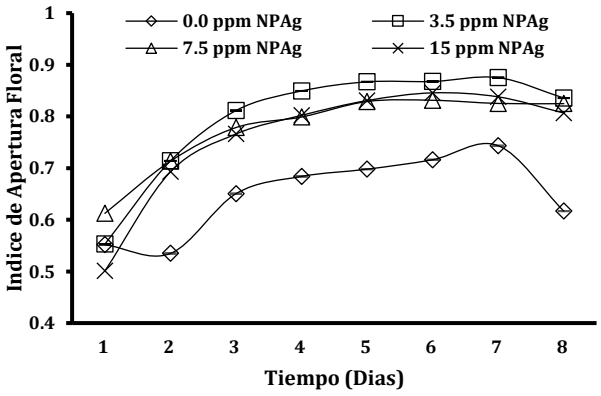


Figura 4. Indice de Apertura Floral durante la vida postcosecha de tallos florales de rosa cv. Avalache tratados con pulsos de NPAg, con la aplicación de solución Tap Water, durante la vida postcosecha

Vida de florero

El estado ornamental óptimo de las flores de corte y el tiempo que se mantiene en el florero son determinantes para el consumidor, aunado a la aplicación de soluciones que permitan incrementar la vida de florero con apariencia ornamental adecuada.

Para los tallos de rosa cv. Avalache los indicadores visuales mostraron una vida de florero de 9 días para los tallos tratados con NPAg y 7 días para no que no fueron tratados con nanopartículas de plata.

Conclusiones

La aplicación de soluciones pulsos de nanopartículas de plata (NPAg) a tallos florales de rosa cultivar Avalanche, favoreció una tendencia en el incremento de las variables: apertura floral, tasa de absorción de solución, así como el índice de apertura floral durante la vida postcosecha, mientras que no se observó un efecto significativo en la pérdida de peso fresco durante vida de florero.

Agradecimientos

Al Químico Cecilio Bautista Bañuelos, al Dr. Juan Ayala Arreola y a la FES Iztacala por el apoyo recibido durante el desarrollo de este trabajo.

Referencias

Asrar, A.W.A. (2012). Effects of some preservative solutions on the life in the vase and the maintenance of the quality of the cut flowers of dragon mouth (*Antirrhinum majus* L.). *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 11 (1), 29-35.

Asghari, R., Salari, A. y Gharehdaghi, S. (2014). Effect of pulsing solution and packaging type under exogenous ethylene on physiological characteristics and post harvesting quality of cut roses (*Rosa hybrida*). *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences, 14, 329-335.*

De la Cruz-Guzmán, G.H., Arriaga F. A., Mandujano P. M. y Elias A. J. B. (2007). Efecto de tres preservadores de la longevidad sobre la vida postcosecha de *Rosa* cv. Realeza. *Revista Chapingo serie horticultura*, 13 (1), 109-113.

De la Cruz-Guzmán, G. H., Arévalo G. M. L., Peña V.C.B., Lao A. M. T., Castillo, G. A., Colinas L M. T. y Mandujano P. M. (2018). Efecto del manejo seco y húmedo en la calidad postcosecha de tres cultivares de *Rosa hybrida*. *Agrociencia*, 52(8), 1137-1148.

Elgimabi, M. E. N. E. (2011). Vase life extension of Rose cut flowers (*Rosa Hybrida*) as influenced by silver nitrate and sucrose pulsing. *Am. J. Agric. Biol. Sci*, 6(1), 128-133.

Hernández J.A., León C.T., Aguilar V., Flores E.A., Brindis C.R y García C.G. (2008). Soluciones y refrigeración para alargar la vida postcosecha de rosa cv. 'Black Magic'.Rev. Fitotec. Mex., 31 (3),73-77.

Ichimura K. and Pun K.U. (2003). Role of sugars in senescence and biosynthesis ethylene in cut flowers. JARQ, 37(4),219-224.

Jowkar, M. M., Khalighi, A., Kafi, M., y Hassanzadeh, N. (2013). Effect of Nano silver application as vase solution biocide on postharvest properties of cut 'Cherry Brandy' rose flowers. In International Conference on Quality Management in Supply Chains of Ornamentals QMSCO2012 970 (pp. 299-308).

Kader, H. H. A. (2012). Effects of nanosilver holding and pulse treatments, in comparison with traditional silver nitrate pulse on water relations and vase life and quality of the cut flowers of *Rosa hybrida* L. cv. Tineke. *World Applied Sciences Journal*, 20(1), 130-137.

Manzoor, A., Bashir, A. M. y Hashmi, M. (2020). Nanoparticles as a preservative solution can enhance postharvest attributes of cut flowers, *Italus Hortus*. 27. 1-14.

Naing, A.H. y Kim, C.K. (2020). Application of nano-silver particles to control the postharvest biology of cut flowers: A review. *Scientia Horticulturae*, 270, 109463. doi: 10.1016/j.scienta.2020.109463

Nemati, S. H., Tehranifar, A., Esfandiari, B., y Rezaei, A. (2013). Improvement of Vase Life and Postharvest Factors of *Lilium orientalis* "Bouquet" by Silver Nano Particles. *Notulae Scientia Biologicae*, 5(4), 490-493.

Rafi, Z. N., y Ramezanian, A. (2013). Vase life of cut rose cultivars 'Avalanche' and 'Fiesta' as affected by Nano-Silver and S-carvone treatments. *South African Journal of Botany*, 86, 68-72.

Salas-Solís, C.V., Zavaleta-Mancera, A., Arévalo Galarza, M. de L., Carrillo-López, L.M. y Luna-Cavazos, M. (2018). Sacarosa y ácido cítrico en soluciones con nano partículas de plata, en la vida florero de rosa. *Agro-Ciencia*, 52(7), 951-965.

Soriano, M. L. A. A., López, G. A. G., Cortéz, M. G., Mendoza, M. E., y Peralta, R. R. D. (2018). Nanopartículas de óxido de zinc y óxido de zinc/grafeno empleadas en soluciones florero durante la vida poscosecha de lisianthus (*Eustoma grandiflorum*). *Agroproductividad*, 11(8), 137-144

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2022) Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Recuperado 1 de abril de 2022, https://nube.siap.gob.mx/avance_agricola/

van Doorn, W.G. (1997). Water relations of cut flowers. *Horticultural Reviews*, *18*, 1-85.

van Meeteren, U., van Gelder, H. and van Ieperen, W. (1999). Reconsideration of the use of deionized water as vase water in post-harvest experiments on cut flowers. Postharvest Biology and Technology, 17, 175-187

Zahedi, S.M., Karimi, M. and Teixeira da Silva, J.A. (2020). The use of nanotechnology to increase quality and yield of fruit crops. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(1), 25-31.

Microbiología

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Potencial probiótico *in vitro* y actividad antimicrobiana de *Lactobacillus* aislados de productos lácteos

Rocha Ramírez Luz María[1*], Hernández Chiñas Ulises [1,2], Moreno Guerrero Silvia Selene[3], Ramírez Pacheco Arturo[3], Castañón Alonso Sandra Luz [4], Eslava Campos Carlos Alberto[1,2]

[1]Hospital Infantil de Mexico Federico Gomez. Secretaria de Salud, Unidad de Investigacion en Enfermedades Infecciosas. Dr. Marquez No.162, Cuauhtemoc, Ciudad Mexico. C.P.06720. Mexico.
[2]Unidad Periferica de Investigacion Basica y Clínica en Enfermedades Infecciosas Laboratorio de Patogenicidad Bacteriana, Departamento de Salud Publica/Division de Investigacion Facultad de Medicina UNAM. Dr. Marquez No.162, Cuauhtemoc, Ciudad de Mexico, C.P. 06720. Mexico.
[3]Hospital Infantil de Mexico Federico Gomez. Secretaria de Salud, Departamento de Hemato-Oncología Dr. Marquez No.162, Cuauhtemoc, Ciudad de Mexico, C.P. 06720. Mexico.
[4]Hospital Infantil de Mexico Federico Gomez. Secretaria de Salud, Departamento de Inmunoquímica. Dr. Marquez No.162, Cuauhtemoc, Ciudad de Mexico, C.P. 06720. Mexico.

*Autor de correspondencia: luzmrr7@yahoo.com.mx

ORCID *: 0000-0002-7204-142

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Lactobacillus,
Potencial probiotico,
Actividad antimicrobiana

Keywords:
Lactobacillus,
Probiotic potential,
antimicrobial activity

RESUMEN

Lactobacillus es una bacteria con potencial probiótico para aplicación bio-terapéutica. Sin embargo, su impacto depende de cepa-especie específica. El objetivo del trabajo fue analizar las posibles propiedades probióticas de Lactobacillus (L): L. rhamnosus KDLS, L. helveticus IMAU70219 y L. casei IMAU60214 obtenidos a partir de leche fermentada. Su potencial probiótico se fundamentó en las propiedades de hidrofobicidad con rangos de (25-30%), auto-agregación (40-70%), tolerancia al NaCl (2-4%), adhesión (30-35%), actividad antimicrobiana de los sobrenadantes libres de células (CFS) de Lactobacillus contra patógenos indicadores como Salmonella typhimurium ATCC 14028, Escherichia coli ATCC 35218, con halos de inhibición (10-20 mm de diámetro). Todos los aislamientos de Lactobacillus mostraron potencial probiótico ideal in vitro que generan actividad antimicrobiana contra patógenos de Salmonella typhimurium ATCC 14028 y E. coli ATCC 35218. Sin embargo, se necesitan futuros estudios in vivo para su impacto en situaciones de la vida real.

ABSTRACT

Lactobacillus is a bacterium with probiotic potential for biotherapeutic application. However, its impact depends on the strain and the species. The objective of the work was to analyze the possible probiotic properties of *Lactobacillus* (*L*): *L. rhamnosus* KDLS, *L. helveticus* IMAU70219 and *L. casei* IMAU60214 obtained from fermented milk. Its probiotic potential was based on the properties of hydrophobicity with ranges from (25-30%), auto-aggregation (40-70%), tolerance to NaCl (2-4%), adhesion (30-35%) also antimicrobial activity of *Lactobacillus* cell-free supernatants (CSF) against indicator pathogens *Salmonella typhimurium* ATCC 14028 and *Escherichia coli* ATCC 35218 with inhibition halos (10-20 mm in diameter). All *Lactobacillus* isolates showed ideal probiotic potential *in vitro* exhibiting significant antimicrobial activities against *S. typhimurium* ATCC 14028 and *E. coli* ATCC 35218 pathogens. However, future *in vivo* studies are needed for their impact in real life situations.

Introducción

En las últimas décadas, los microorganismos probióticos se han reconocido por su contribución significativa a la salud del hospedero (Lin W. H., 2006; Markowiak, 2017). En su mayoría el grupo de *Lactobacilus* se ha incluido como suplementos en leches fermentadas de diversas marcas comerciales (Zawistowska 2018; Ishibashi N 2001). El consumo de cepas probióticas ha aumentado notablemente debido a sus propiedades benéficas en particular, la nutrición del hospedero y en la función homeostática de la mucosa gastrointestinal (Geraldo 2012; De Souza 2019). De acuerdo con la comisión de expertos (FAO/WHO), los probióticos son definidos como *"microorganismos que cuando son administrados en condiciones adecuadas confieren beneficio a la salud del hospedero"* (Joing FAO/WHO Working Group Report., 2002). Estudios previos han demostrado que cepas probióticas tienen efectos en reducción de niveles séricos de colesterol (Xiao JZ 2003), actividad anti-diabética (Shafi A 2018), anti-obesidad (Kondo SK 2010) y efectos anti-inflamatorios (Furie E 2005; Tsai YL 2019) además de la alternativa de tratamiento a la práctica médica (Hempel S 2012; Depoorter L 2021). Los aislados de *Lactobacillus* representan alrededor del 43-48% en comparación a *Bifidobacterium, Enterococus, y Lactoccoccus* usados comúnmente como bacterias probióticas (Reuben, 2020; Douglas, LC 2008). El potencial benéfico de las cepas probióticas a la salud del hospedero implica producción de distintos metabolitos entre ellos, ácidos grasos de cadena corta, producción de ácidos orgánicos, síntesis de vitaminas grupo B, bacteriocinas y expolisacáridos (EPS) (Charlier, C 2008; Hernández 2005). Los componentes de (EPS) con gran aplicación industrial en textura y viscosidad de leches fermentadas (Angelin, J 2020; Freitas 2011; Olesky M, 2018). Otras características específicas de las cepas probióticas involucran propiedades fisicoquimicas de pared celular como hidrofobicidad, auto-agregación, resistencia a microambientes adversos y/o tensión de oxígeno, resistencia al potencial de hidrogeno (pH), co-agregación con patógenos y la adhesión a blancos celulares específicos, por ejemplo, el epitelio intestinal del hospedero (Singh 2013; Dunne C, 2001). Todas estas propiedades estrechamente relacionadas a lo que se especifica como *potencial probiótico*, siendo variables de cepas a cepas y de especies a especies entre las bacterias probióticas (Zhang, HP 2012). En el proceso del tamizaje del aislamiento e identificación de una probable cepa probiótica es también importante documentar otras actividades adicionales a la selección de cepas candidatas probióticas con efectos específicos comoactividad antioxidante y/o efectos citotóxicos a células cancerosas que pueden sustentar sus alternativas bioprotectores bioprofilácticos (Skrzypczak, 2015; Shokryazdan, 2017;

Akram 2017). En este contexto, el propósito del estudio fue identificar la capacidad probiótica de tres nuevos aislados de *Lactobacillus* de leches fermentados comerciales por el fenotipo de morfología colonial (tinción de Gram) crecimiento, propiedades fisicoquímicas de su pared celular (hidrofobicidad, auto-agregación), tolerancia a NaCl, adhesión a epitelio intestinal en modelo in vitro con (línea celular de adenocarcinoma de colon humano Caco-2, ATCC HT-37) y la actividad anti-microbiana de sobrenadantes libres de células (CSF) contra patógenos entéricos.

Metodología

Aislamiento, cultivo e identificación de *Lactobacillus* aislados de productos lácteos comerciales

El aislamiento de las cepas probióticas fue desarrollado de muestras de leche fermentadas diluidas con solución salina fisiológica y sembradas tanto en placas de agar como caldo MRS a pH= 5.2 en condiciones anaeróbicas durante 24 horas a 37°C. Después de la incubación las colonias fueron seleccionadas e identificadas por sus características fenotípicas de tinción de Gram. El análisis de caracterización genética y molecular fue previamente desarrollado por el grupo de investigación del Dr. Mariano García-Garibay (Departamento de Biotecnología Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa) la identificación del DNA genómico de estos aislados fue previamente publicados (Cruz-Guerrero, 2014).

Propiedades fisicoquímicas (hidrofobicidad y auto-agregación de la pared celular de los aislados de *Lactobacillus*)

En el ensayo de hidrofobicidad las células bacterianas de Lactobacillus fueron suspendidos en solución salina amortiguadora de fosfatos (PBS) pH=7.2. Las células bacterianas fueron ajustadas a un valor de densidad óptica (DO)=0.72 leída a 600nm (correspondiente a 1x108 CFU/ml y lectura inicial de DO). Enseguida una preparación de 3 ml de suspensión de *Lactobacillus* fue mezclada con 1 ml de xileno y vigorosamente agitada en vórtex por 3 minutos. Posteriormente la mezcla se dejó en reposo durante 1 hora a temperatura ambiente. La fase acuosa de la mezcla (acuosa-orgánica) fue separada y la DO se midió a longitud de onda de 600nm (lectura de DO final). La superficie de hidrofobicidad se expresó como porcentaje de acuerdo a las diferencias de los valores DO inicial a 600nm y los valores medidos después del tratamiento con xileno. Con respecto, al ensayo de la propiedad de auto-agregación fueron preparadas 4 ml de suspensión ajustadas a 1x108 CFU/mL estos se dejaron

reposar sin agitación durante 2 horas y la auto-agregación fue expresada como porciento determinado por las diferencias de DO leída a 600nm y medidas al tiempo de inicio del ensayo y posterior a las dos horas. Las evaluaciones de estas propiedades fisicoquímicas de pared celular se desarrollaron por duplicado en aislados de *Lactobacillus*

Prueba de tolerancia a NaCl

Todos los aislados de *Lactobacillus* fueron crecidos en el medio MRS suplementado con distintas concentraciones de NaCl (2-4%). Los ensayos se realizaron a partir de 100µl de las suspensiones bacterianas de Lactobacillus de cultivos de toda la noche a 37°C. El crecimiento bacteriano fue medido a 600nm en espectrofotómetro. Al mismo tiempo fueron preparados los controles de crecimiento de cada aislado con medio de MRS no suplementado con NaCl.

Ensayo in vitro de adhesión

La adhesión de aislados de *Lactobacillus* fue estudiada usando una línea celular epitelial intestinal humana (Collado., 2008). Las células fueron crecidas en medio de DMEM alto en glucosa (4.5 g/litro) suplementado con suero fetal bovino al 10%. En los ensayos de adherencia las monocapas de las células epiteliales Caco-2 fueron cultivadas sobre lentejas de vidrio 12mm de diámetro colocados en placas de 24 pozos, las cuales se incubaron a 37°C, en atmosfera de C02 al 5% durante 24 horas. Después, las monocapas fueron lavadas gentilmente con 400µl de solución amortiguadora de fosfatos (PBS) pH= 7.2. Posteriormente una suspensión de cada uno de los aislados de *Lactobacillus* a concentración de 1 x 109 células/ml fueron adicionados. Las placas fueron incubadas durante 2 horas a las mismas condiciones anteriores. Al término de la incubación las placas fueron lavadas cuatro veces con solución de PBS y se adicionó Triton X-100 (1ml). Posteriormente, suspensiones en diluciones seriadas fueron sembradas en medio de agar MRS para cuantificar unidades formadoras de colonias (CFU) de bacterias lácticas adheridas. El porcentaje de adherencia de *Lactobacillus* fue calculado mediante el cociente de (CFU/ml de bacterias adheridas/CFU/ml de bacterias inicialmente adicionadas por 100) en tres experimentos realizados por duplicado.

Actividad antimicrobiana de los sobrenadantes libres de células (CFS)

CFS de aislados de *Lactobacillus* cultivados durante 72 horas a 37°C fueron recolectados por centrifugación a 5000 rpm por 10 minutos. Los CSF se filtraron con membrana de 0.22mn y el pH fue ajustado a 6.5 con solución de NaOH 1N. La actividad antimicrobiana de los CFS fue ensayada usando método de difusión en placa (Fang W, 1996) contra microorganismos indicadores de referencia *Salmonella typhimurium* ATCC 40128 y *Escherichia coli* ATCC 35218 respectivamente. Estas bacterias indicadoras fueron previamente cultivadas en medio de caldo infusión cerebro corazón (BHI) a 37°C, toda la noche. Las células bacterianas indicadoras de referencia se ajustaron a 0.5 de acuerdo a la escala de con McFarland, estas bacterias se sembraron mediante hisopado en placas de agar de medio Mueller-Hinton. Después de 3 a 5 minutos del sembrado se realizaron orificios de 8mm de diámetro en las placas sembradas mediante una punta de micropipeta de 1000µl. En cada uno de los orificios se colocaron 100µl de cada uno de los CSF de Lactobacillus, se incubaron por 24 horas a 35°C. Los diámetros de halos de inhibición observados se midieron con una regla.

Resultados y discusión

Características de los aislados de especies de *Lactobacillus* de productos lácteos

Un total de tres aislados *L. rhamnosus* KLDS, *L. helveticus* IMAU70219 y *L. casei* IMAU60214 fueron identificaron en productos lácteos: Nestlé, Chamito y Bio-lala 4 respectivamente. Las colonias observadas después del crecimiento en medio selectivo de medio agar MRS fueron redondas, cremosas y brillantes muy similar a los aspectos morfológicos observados en las cepas de *Lactobacilus* (Changkun L, 2017). Sin embargo, las colonias de *L. helveticus* IMAU60214 presentaron un aspecto cremoso ligeramente elevado a diferencia de *L. rhamnosus* KLDS y *L. casei* IMAU60214. La tinción de Gram mostró bacterias positivas de bacilos cortos gruesos, algunos en forma de bastón particularmente a *Lactobacillus casei* IMAU60214. Los aislados crecieron satisfactoriamente a condiciones de pH entre 5.2 y 6.5 en el medio selectivo caldo MRS con crecimiento óptimo después de 24 horas de incubación a 37 °C. En contraste, cuando las bacterias de los aislados fueron sembradas en placas MRS agar, la aparición de colonias bacterianas se observaron después de 72 a 96 horas de incubación a 37°C. Además, todos los aislados identificados en los productos de leches fermentadas comerciales fueron catalasa positiva y productoras de ácido láctico. La evaluación de enzima catalasa fue cualitativa mediante el tratamiento de las bacterias aisladas con peróxido de hidrogeno al 3%. El burbujeo se consideró positivo a catalasa y la producción de ácido láctico característico del grupo de *Lactobacillus* valorado por titulación de los CSF de los cultivos de Lactobacillus diluidos en agua destilada y titulados mediante solución de hidróxido de sodio (Edema M, 2008). La producción del ácido láctico es uno de los componentes que caracteriza a uno de los

miembros mayoritarios de las bacterias ácido-lacticas (Sanchez L, 2014; Cristienden R 2009). En la (Figura 1) se pueden observar las características analizadas en los aislados como el crecimiento en medio selectivo de MRS caldo, sus características morfologías por tinción de Gram y la observación de las colonias identificadas después del crecimiento en placas de agar MRS después de 96 horas de cultivo incubadas a 37°C.

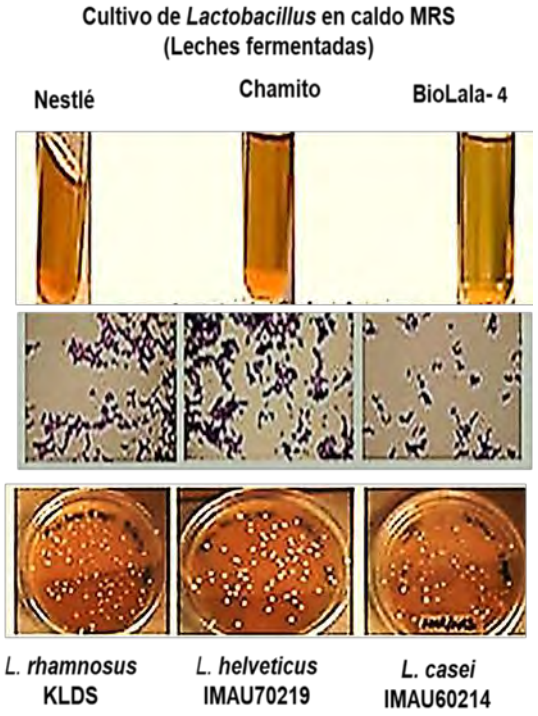


Figura 1. Características de las condiciones de cultivo y morfología de tinción de Gram de los aislados de *Lactobacillus* identificados en productos de leches fermentadas.

Propiedades fisicoquímicas hidrofobicidad, auto-agregación de *Lactobacillus* aislados de productos lácteos

La determinación de hidrofobicidad superficial de las cepas probióticas está considerada como una pre-prueba predictiva del nivel de adherencia de un probiótico a superficies celulares (Chen, 2018), La hidrofobicidad obtenida fue (30±2.8; 32±3.2 y 40±2.5) para *L. rhamnosus* KLDS, *L. helveticus* IMAU70129 y *L. hidrofobicidad* de estas cepas tratadas con xileno fueron similares a los previamente reportados (Talib N, 2019). Además, la hidrofobicidad es una importante característica que contribuye a la interacción con las células del tracto gastrointestinal, ciertos reportes documentan variabilidad de acuerdo al solvente utilizado por ejemplo cloroformo (Wadstrom 1987; Schillerger 2005). Con relación a la propiedad de auto-agregación *L. casei* IMAU60214 fue altamente auto-agregativa (70%) en comparación de los aislados de *L. rhamnosus* KLDS, *L. helveticus* IMAU70129 (Figura 2). La agregación es una propiedad importante a la formación de biopeliculas, asimismo está relacionada a las propiedades de adherencia, sobrevida y persistencia del tracto gastrointestinal (Vikova E., 2008; Bacigalupi 2005).

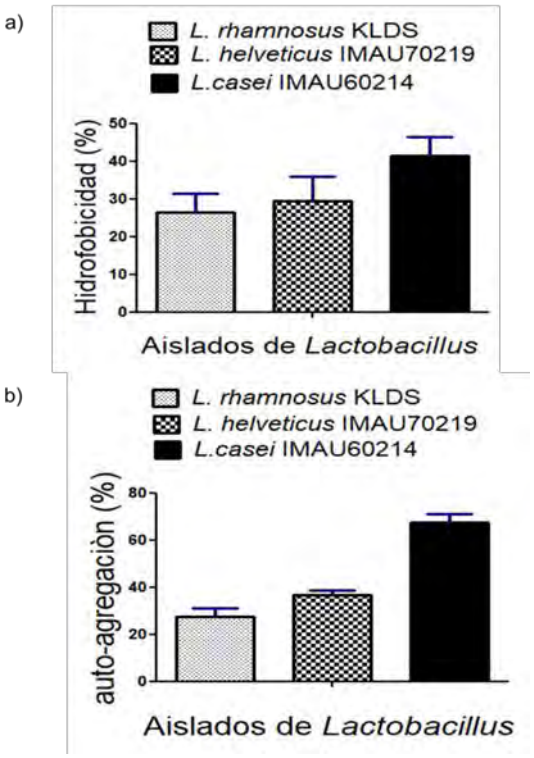


Figura 2. Propiedades fisicoquímicas de la pared celular de los aislados de los *Lactobacillus* de productos lácteos a) Hidrofobicidad después de tratamiento con solvente no polar de Xileno b) Auto-agregación de **Lactobacillus** determinada después de 2 horas de incubación a 37°C. Los valores de ambas propiedades se expresaron en porcentajes.

Tolerancia a concentraciones de NaCl

Una bacteria con características probióticas ideal debe mantener su viabilidad en el tracto gastrointestinal para proveer beneficios in situ a los consumidores de productos suplementados con estas bacterias. La tolerancia a NaCl es necesaria para que un probiótico pueda ser efectivo en el intestino (Chou LS, 1999). Además, esta prueba nos proporciona información de si la bacteria puede tolerar choque osmótico o ambiente tóxicos. Todos los 3 aislados de *Lactobacillus: L. rhamnosus* KLDS, *L. helveticus* IMAU70129 y *L. casei* IMAU60214 exhiben alta tolerancia a las diferentes concentraciones (2-4%) de NaCl, en comparativo del cultivo control de *Lactobacillus* crecido en medio

selectivo MRS no suplementado con NaCl (Figura 3). (Anderson, 2010) han demostrado valores similares para cepas seleccionadas de *L. plantarum* aislados (IMAU10216, IMAU70095, IMAU70023 y IMAU50045). Asimismo, (Balamuruguran R, 2014; Kaboosi H, 2011) documentan que *L. helveticus y L. plantarum* toleran altas concentraciones de NaCl. En acuerdo a otros reportes (Prabhurajeshwar, 2019), las cepas de estudio están dentro de los intervalos de tolerancia buena en cepas probióticas (2-9%).

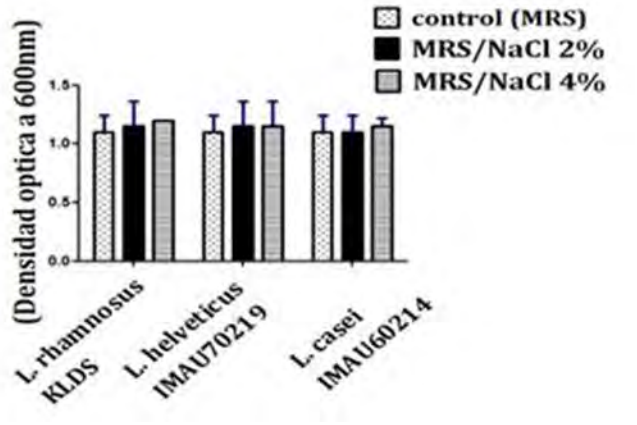


Figura 3. Tolerancia de los aislados de *Lactobacillus* a diferentes concentraciones de NaCl suplementado en el medio de cultivos de MRS y se incubaron a las mismas condiciones del grupo control durante 24 h a 37°C.

In vitro adhesión a células epiteliales Caco-2

La capacidad de adherencia de *Lactobacillus* es uno de los indicadores probióticos importantes que en la mayoría de las bacterias ácido lácticas es una propiedad de cepa especifica. Diferentes efectos benéficos a la salud se han relacionado a la composición de la microbiota a través de sus propiedades de adherencia a células epiteliales y superficies de mucosa y además a la capacidad de colonización en el intestino (Kleman 1982). El proceso de adhesión involucra una compleja interacción entre la pared celular bacteriana con las superficies celulares del hospedero (Kumar 2015). Macroscópicamente se observó adherencia de los tres aislados de estudio a la línea epitelial de Caco-2 humana (Figura 4). Los rangos de adhesión fueron del (30-35%) entre los aislados de L. rhamnosus KLDS, *L. helveticus* IMAU60214 y *L. casei* IMAU60214 respectivamente. Reportes previos han documentado que la adherencia de las cepas probioticas varía con el tipo de linea celular utilizada y/o la polarización de las células (Acher, 2018; Shilinger, 2005,). Reportes previos han cuantificado las propiedades de adherencia con rangos de variabilidad del (10-60%) de adherencia utilizando células Caco-2 y células epiteliales HT-29 (Jose NM., 2017; Greene, 1994). En nuestro estudio se confirma que la capacidad de adherencia es moderada de acuerdo a porcentajes reportados (Rokana N, 2018).

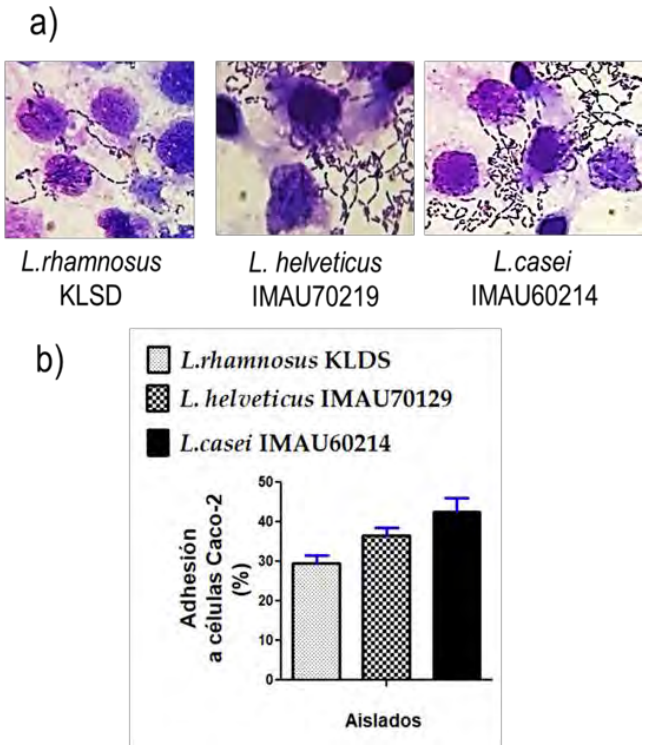


Figura 4. Adhesión de aislados de *Lactobacillus* a células Caco-2 **a)** Tinción de Giemsa y **b)** Porcentaje de adhesión

Actividad antimicrobiana de los CSF de aislados de *Lactobacillus* sobre el crecimiento de cepas patógenas indicadoras.

Está documentado que existe una variación de actividad anti-bacteriana en aislados de bacterias ácido lácticas incluidos productos de leches fermentados (Gálvez, 2007; Dulburg G, 2015; Wang X., 2021). Por este motivo es muy importante evaluar el espectro anti-bacterial en nuevos aislados. Todos los aislados de estudio indujeron efectos de inhibición contra de *Salmonella typhimurium* ATCC 14028 y *Escherichia coli* ATCC 35218 (Figura, 5). CSFs de *L. rhamnosus* KLDS *L. helveticus* IMAU70129 mostraron halos de inhibición de (12±2 mm) y (13±1.2 mm). Sin embargo, el CSF de *L. casei* IMAU60214 mostro mayor inhibición (20±1.3 mm) contra las cepas patógenas indicadoras y es de notar que los valores de inhibición entre *Salmonella typhimurium* ATCC 14028 y *Escherichia coli* ATCC 35218 fueron muy similares. Actividades semejantes se han descrito en aislados de yogurt como *L. plantarum* IMAU80106, IMAU10996 inhiben a patógenos Gram negativos (Cleveland, 2001; Danilova TA, 2019). Finalmente, los resultados de

nuestro estudio confirman potencial probiótico in vitro y capacidad anti-patogénica en estos nuevos aislados de *Lactobacillus* sugiriendo que podrían considerarse en la selección de bacterias probióticas.

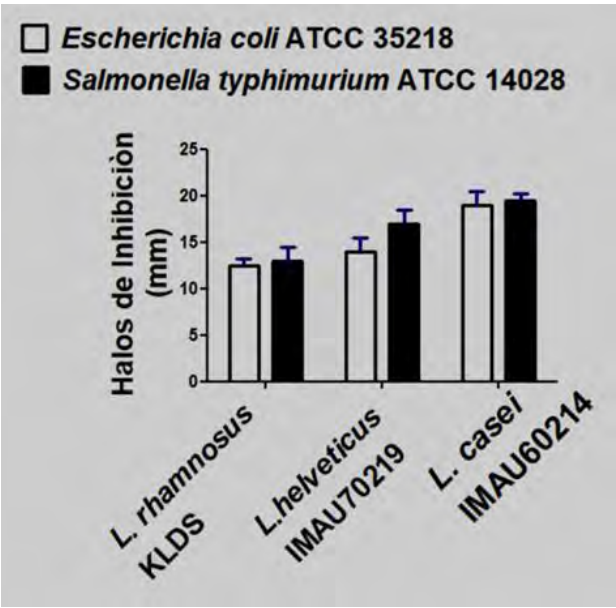


Figura 5. Actividad antibacteriana de los sobrenadantes libre de células (CFS) de los aislados de *Lactobacillus* contra patogenos indicadores de referencia *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, Escherichia coli ATCC 35218.

Conclusiones

Los resultados del presente trabajo sustentan que los *Lactobacillus* aislados de productos lácteos presentan propiedades tanto de hidrofobicidad como capacidad de autoagregación aceptables.

Asimismo, los aislados son tolerantes a varias concentraciones del NaCl, sugiriendo un rango de viabilidad importante bajo condiciones adversas, también tienen actividad antimicrobiana al inhibir el crecimiento de patógenos bacterianos.

Todas estas características los hacen buenos candidatos como probióticos. Sin embargo, es importante señalar que el estudio es *in vitro*, por lo tanto, es importante evaluar sus propiedades en modelos animales, y en consecuencia en estudios en humano para asegurar su uso a futuro en aplicaciones clínicas.

Agradecimientos

Al grupo de colaboradores del Dr. Mariano García Garibay a la Dra. Guerrero por su apoyo en el análisis de la parte molecular de la caracterización de los aislados y por su colaboración para el desarrollo del presente trabajo. A la comisión de investigación del hospital infantil de México Federico Gómez por el programa de Apoyo a proyectos de investigación de fondos federales, registro (HIM/2019/050).

Referencias

Akram M F S., Ashraf M., Ali S., Kazmi S. I. (2017) Isolation of gram-positive bacteria from different sources and evaluation of their probiotic properties. Journal of Medical Microbiology and Infectious Diseases., 5 : 12– 16.

Anderson R. C., Cookson, A. L., McNabb, W. C., Kelly, W. J., & Roy, N. C. (2010). Lactobacillus plantarum DSM 2648 is a potential probiotic that enhances intestinal barrier function. FEMS microbiology letters., 309:184–192.

Angelin J., & Kavitha, M. (2020). Exopolysaccharides from probiotic bacteria and their health potential. International journal of biological macromolecules., 162:853-865.

Archer, AC., Kurrey, NK., & Halami, P, M, (2018), In vitro adhesion and anti-imflammatory properties of native Lactobacillus fermentus and Lactobacillus delbrueckii spp.. Journal of Applied microbiology., 125: 243-256.

Baccigalupi L., Donato AD.,Parlato M.,Luongo D., Carbone B., Rossi M., Ricca., De Felice M (2005). Small surface-associated factors mediated adhesion of a food-isolate strain of Lactobacillus fermentum to Caco-2 cell. Res Microbiol., 156:830-836.

Balamurugan R., Chandragunasekaran A. S., Chellappan G., Rajaram K., Ramamoorthi G., & Ramakrishna, B. S. (2014). Probiotic potential of lactic acid bacteria present in homemade curd in southern India. The Indian journal of medical research., 140: 345–355.

Chandrakanth K. (2019). Evaluation of antimicrobial properties and their substances against pathogenic bacteria in-vitro by probiotic Lactobacilli strains isolated from commercial yoghurt. 23, 97 – 115.

Changkum Li., Yungfu Chen., Liu-Yu Kwok, Xiu Chen., Haijing Yu., Huijuan Yang., Jie Yang., Jiangang Xue., Tiansuang Sun., Heping Zhang (2015), Dairy Sci & Tecnology., 95:381-392.

Charlier C, Even S Gautier M Le Loir V (2008). Acidification is not involved in the early inhibition of Staphylococcus aureus growth by Lactococcus lactis in milk. Int Dairy J18:197-203.

Chen, LH., Cheg K.C. Chien, T.Y Chan C.H. Tsao S.P. & Huang H.Y (2018). Antiobesity effect of *Lactobacilus reuteri* 263 associated with energy metabolism

remodeling of White adipose tissue in high-energy-diet-fed rats. The journal nutritionsl biochemistry.,54: 87-94.

Chen S., Chen L,, Chen L, Ren X., Ge H Li B., Ma G K X., Zhu J., Li L., Feng Y., & Li, Y. (2018). Potential probiotic characterization of Lactobacillus reuteri from traditional Chinese highland barley wine and application for room-temperature-storage drinkable yogurt. Journal of dairy science., 101: 5780–5788.

Chou L S., Weimer B. (1999). Isolation and characterization of acid- and bile- tolerant isolates from strains of Lactobacillus acidophilus. J. dairy science., 82:23-21.

Cleveland J., Montville T J., Nes I F., & Chikindas M L. (2001). Bacteriocins: safe, natural antimicrobials for food preservation. International journal of food microbiology., 71: 1–20.

Collado M C., Meriuloto J., Salminen S. (2008). Adhesion and aggregation properties of probiotic and pathogens strains. European food research and technology., 226: 1065–1073.

Cristtenden R. (2009) incorporating probiotics into foods. Hanbook of probiotic and prebiotics En: LeeYK, Salminen S (eds), 2nd ed. Wiley. Hoboken, N.J.pp,58-75.

Cruz-Guerrero A., Hernández-Sánchez, H., Rodríguez-Serrano, G., Gómez-Ruiz, L., García-Garibay, M., & Figueroa-González, I. (2014). Commercial probiotic bacteria and prebiotic carbohydrates: a fundamental study on prebiotics uptake, antimicrobials production and inhibition of pathogens. Journal of the science of food and agriculture., 94: 2246–2252.

Danilova, T.A. Adzhieva., A.A., Danilina, G, A., Polyakov, N.B., Soloviev, A.I., & Zhukhovitsky, V.G. (2019), Antimicrobial Activity of Supernantant of Lactobacillus plantarum against Pathogenic Microorganisms. Bulletin of experimental biology and medicine., 167:751-754.

De Souza B., Borgonovi T. F., Casarotti, S. N., Todorov, S. D., & Penna, A. (2019). Lactobacillus casei and Lactobacillus fermentum Strains Isolated from Mozzarella Cheese: Probiotic Potential, Safety, Acidifying Kinetic Parameters and Viability under Gastrointestinal Tract Conditions. Probiotics and antimicrobial proteins., 11:382–396.

Depoorter, L & Vandenplas, Y. (2021). Probiotics in Pediatrics. A Review and Practical Guide, Nutrients., 13:2176.

Douglas LC., Sanders ME. Probiotics: an emerging food suplement with health benefits. (2005). Food Biotechnol., 19: 227-246.

Dunner C., O'Mahony I., Murphy L., Thornton G., Morrisey D., O' Harollan S., Feeney M., Flynn, S. (2001). In vitro selection criteria for probiotic bacteria of human origin:correlation with in vivo findings. Am J clin Nutr., 73386S-396S,

Edema MO., Sanni AL. (2008).Functional properties of selected stater cultures for sour maize bread. Food Microbiol., 25:616-625.

Fang W, Shi M., Huang L., Wang Y. (1996) Antagonism of Lactic acid bacteria towards Staphylococcus aureus and Esccherichia coli on agar plates and in milk. Vet Res., 27:3-12,

Freitas F., Alves V.D., Reis M.A.M. (2011). Advances in bacterial exopolysaccharides. Trends Biotec., 29:398

Furie E., (2005) Probiotic and Allergy (2005). The Procceding of Nutrition Society., 64:465-466.

Gálvez A., Abriouel H., López R. L., & Ben Omar N. (2007). Bacteriocin-based strategies for food biopreservation. International journal of food microbiology., 120: 51–70.

Gerbaldo G A., Barberis C., Pascual L., Dalcero A., Barberis. (2012). Antifungal activity of two Lactobacillus strains with potential probiotic properties. FEMS Microbiology Letters., 332: 27–33.

Grenne JD.,Klaenhammer TR. (1994). Factores involved in adherence of Lactobacilli to human Caco-2 cells. Appl Envirom Microbiol 6º:4487-4494.

Hempel S., Newberry SJ., Maker A.R., Wang A., Miles JN., Shanmam R., Johnson B., Shekelle, PG (2012). Probiotic for the prevention and treatment of antibiotic-associated diarrea:a systematic review and meta-analysis. JAMA.307:1959-1969.

Hernández D, Cardell Zarate V. (2005). Antimicrobial Activity of lactic acid bacteria isolated from Tenerefi cheese:initial characterization of plantaricin TF711, a bacteriocin-like substance produced by Lactobacillus plamtarum TF711. J. Appl Microbiol., 99:77-84

Jose NM., Bunt CR., McDowell A., Chiu JZS., Hussain MA. (2017). Shor communication. A study of Lactobacillus isolated adherence to and influence on membrane integraty of human Caco-2 cells. Journal of dairy science., 100:7891-7896.

Ishibashi N., & Yamazaki (2001) Probiotics and safety. The American journal of clinical nutrition., 73:465S-470S

Kaboosi H (2011). Antibacterial effects of probiotics isolated from yoghurts against some common bacterial pathogens. Journal of Microbiology Research., 5: 4363–4367.

Kleeman E. G., & Klaenhammer T. R. (1982). Adherence of Lactobacillus species to human fetal intestinal cells. Journal of dairy science., 65: 2063–206

Kondo, S S., Xiao J. Z., Satoh T., Odamaki, T., Takahashi, S., Sugahara, H., Yaeshima, T., Kamei, A & Abe, K. (2010). Antiobesity effects of Bifidobacterium breve strain suplemmentation in a mouse model with high-fat diet-induced obesity. Bioscience Biotechnology, and Biochemistry., 74: 1656-1661

Kumar A., & Kumar D. (2015). Characterization of Lactobacillus isolated from dairy samples for probiotic properties. Anaerobe., 33: 117–123.

Li C., Kwok, L. Y., Mi, Z., Bala, J., Xue, J., Yang, J., Ma, Y., Zhang H., & Chen, Y. (2017). Characterization of the angiotensin-converting enzyme inhibitory activity of fermented milks produced with Lactobacillus casei. Journal of dairy science, 100: 9495–9507.

Lin WH., Hwang, C F., Chen L W., & Tsen, H. (2006). Viable counts, characteristic evaluation for commercial lactic acid bacteria products. Food microbiology, 23: 74–81.

Markowiak P., & Slizewska K (2017). Effects of Probiotics, Prebiotics and Synbiotics on Human Health, Nutrients., 9:1021.

Olesky M., & Klewicka, E. (2018). Exopolysaccharides produced by Lactobacillus sp. Biosynthesis and applications. Critical review in food science nutrition., 58: 450-462.

Prabhurajeshwar Akram, M. F. S., Ashraf M., Ali S., Kazmi SI. (2017). Isolation of gram-positive bacteria from different sources and evaluation of their probiotic properties. Journal of Medical Microbiology and Infectious Diseases., 5: 12–16.

Report Joing FAO/WHO Working (2002).

Reuben, R.C., Roy P.C., Sarkar, S.L., Rubayet, U,l., Alam A & Jahid I.K. (2020). Characterization and evaluation of lactic acid bacteria from indigenous raw milk for potential probiotic properties. Journal of dairy science., 103:1223–1237.

Sanchez L., Tromps J., (2014). Characterization in vitro de bacterias ácido lacticas con potencial probiótico. Revista Salud Anim., 36: 124-129

Singh, V. P., Sharma, J., Babu, S., Rizwanulla, & Singla, A. (2013). Role of probiotics in health and disease: a review. JPMA. The Journal of the Pakistan Medical Association, 63(2), 253–257.

Shafi, A., Farooq, U., Akram K., Jaskari, M., Siddique F&Tanveer, A (2014) Antidiarrheal Effect of Food Fermented by Various Strains Lactobacillus. Comprenhensive review in food science and food safety., 13: 229-239.

Shokryazdan P., Faseleh, Jahromi M., Liang J. B., & Ho, Y. W. (2017). Probiotics: From Isolation to Application. Journal of the American College of Nutrition, 36: 666–676.

Shichilinger, U., Guigas, C., and Holzapfel, W.H. (2005), In vitro adherence and other properties of lactobacillus used in yogurt-like products. Int Dairy J., 15:1289-1297.

Skrzypczak K., Gustaw W. & Waśko A. (2015). Health-promoting properties exhibited by Lactobacillus helveticus strains. Acta biochimica Polonica., 62:713–720.

Sriphannam C., Kummasook A. (2020). Evaluation of probiotic properties of lactic acid bacteria isolated from kimchi produced in Iran. Naresuan University Journal: Science and Technology., 28: 11–22.

Talib, N Mohamed,N.E., Yeap S.K., Hussin, Y., Aziz M,N,M, Massarudin, M J., Sharifuddin, S.A., Hui, Y.W., Ho, C.L Alitheen, N.B. (2019) Isolation and Characterization of Lactobacillus ssp. From kéfir Samples Malaysia Molecules (Basel, Switzerland), 24:2606.

Xiao J. Z., Kondo S., Takahashi, N., Miyaji K., Oshida K., Hiramatsu, A., Iwatsuki.,Kokubo, S., & Hosono, A (2003) Effect of milk products fermented by Bifidobacterium longum on lipidds in rats and heathy adult male volunteers Journal of dairy science., 86:2452.

Vlková, E., Rada V., Smehilová M., & Killer J. (2008). Auto-aggregation and co-aggregation ability in bifidobacteria and clostridia. Folia microbiológica., 53: 263–269.

Wang, X., Wang, W., Lv, H., Zhang, H., Liu, Y., Zhang, M., Wang Y., & Tan, Z (2021). Probiotic Potential and Wide-spetrum Antimicrobial Activity of Lactic Acid Bacteria Isolated from Infant Feces. Probiotics and antimicrobial proteins., 13:90-101.

Wasstronm T., Anderson K., Sydow M., Axelsson L., Lingren S., Gullmar B. (1987) Surface roperties of lactobacillus isolated from the intestine pig. J Appl Bacteriol. 62:513-520.

Zang HP., Chen YF., Liu WJ., Sun ZH., Bao QH., Zhang WY. (2012). Biological diversity of lactic acid bacteria in natural fermented dairy products, 1st edn, Science, Beijing

Zawistowska-Rojek, A & Tyski S (2018) Are Probiotic Really Safe for Humans? Polish journal of microbiology., 67: 251-258

Química de Medicamentos y Salud

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Infecciones del tracto urinario en México, un problema de salud pública

Ahumada Cota Ricardo Ernesto, Olalde Ramírez Sarahí, Hernández Chiñas Ulises, Acevedo Monroy Salvador Eduardo, Eslava Campos Carlos Alberto*

Unidad Periferica de Investigacion Basica y Clínica en Enfermedades Infecciosas; Departamento de Salud Publica/Division de Investigacion, Facultad de Medicina, UNAM. Laboratorio de Patogenicidad Bacteriana, Unidad de Hemato-Oncología e Investigacion, Hospital Infantil de Mexico Federico Gomez, Facultad de Medicina, UNAM. Dr. Marquez 162, Col. De los Doctores, C.P. 06720, Ciudad de Mexico, Mexico.

*Autor para correspondencia: eslava@unam.mx ORCID *: 0000-0001-7670-1960

Recibido:
12/mayo/2022

Aceptado:
31/diciembre/2022

Palabras clave:
Infecciones,
E. coli uropatogena,
resistencia

Keywords:
Infections,
Uropathogenic-*E. coli*,
resistance

RESUMEN

Las infecciones del tracto urinario (ITU) son la tercera causa de morbilidad en México, en promedio más de 4 millones de casos anuales. A pesar de ser un problema de salud pública las ITU han sido poco estudiadas en nuestro país. En este trabajo se realizó una recopilación y análisis de la información generada en México en entre 2007-2022 sobre la etiología de las ITU y la resistencia a antimicrobianos de las cepas de *E. coli*. Este trabajo confirmó que *E. coli* es el principal patógeno causante de las ITU en México donde la mayoría de estas cepas mostraron resistencia a las penicilinas (79.1%), quinolonas (56.7%) y fluoroquinolonas (58.5%), complicando el tratamiento empírico de ITU. En este respecto, la OMS ya había alertado sobre el incremento de cepas de *E. coli* multidrogo resistentes. Por ello, consideramos relevante el uso de terapias alternativas para el tratamiento de las ITU en México.

ABSTRACT

Urinary tract infections (UTI) are the third leading cause of morbidity in Mexico with approximately 4 million cases annually. Despite being a public health problem, UTIs have been little studied in our country. In this review, a compilation and analysis of the information generated in Mexico between 2007-2022 with respect to the etiology of UTIs and resistance to antimicrobial agents presented by *E. coli* strains is described. The present work confirmed that E. coli is the main pathogen causing UTIs in Mexico, while the antibiotic sensitivity analysis revealed that most of these strains showed resistance to penicillins (79.1%), quinolones (56.7%) and fluoroquinolones (58.5%), complicating the empirical treatment of UTI. In this regard, the WHO already issued a health alert due to the increase in E. coli strains resistant to multiple antibiotics. Thus, we consider relevant the use of alternative therapies for the treatment and control of UTI in Mexico.

Introducción

Anualmente se reportan más de 150 millones de personas afectadas por infecciones del tracto urinario (ITU) en el mundo (Foxman, 2014). En México, el padecimiento ocupa el tercer lugar entre las enfermedades infecciosas solo superado por las infecciones respiratorias agudas y las gastrointestinales. La información del Anuario de Morbilidad del Boletín Epidemiológico de México durante el periodo 2007-2019 reporta un promedio de 3,809,727 casos de ITU anualmente (Figura 1A) (Dirección general de Epidemiología, 2022). En 2019 las ITU registradas en mujeres representaron más del 70% del total de casos para cualquier intervalo de edad (Figura 1B). Foxman refiere que a lo largo de su vida una de cada dos mujeres puede presentar un cuadro de ITU o ser afectadas por un proceso crónico (Foxman, 2014). La etiología de las ITU se relaciona con una gama de microorganismos, incluidos virus, bacterias, hongos y algunos parásitos. De todos estos, *Escherichia coli* es el responsable del 75% de los cuadros de ITU en comunidad y de 60% de los casos intrahospitalarios. Al grupo de *E. coli* responsables de ITU se denominan Uropatógenas (UPEC) y de estas se han definido algunos serogrupos como más frecuentes (Flores-Mireles *et al*., 2015).

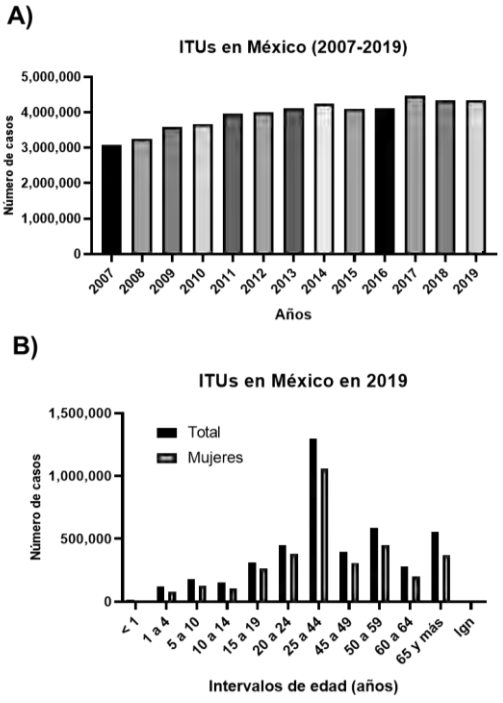


Figura 1. ITU en México previo a la pandemia de Covid-19. A) Casos en el período 2007-2019. B) Casos en 2019 para diferentes intervalos de edad, número total de casos y los reportados únicamente en mujeres. (Datos del Boletín Epidemiológico de México, 2007-2019).

Este padecimiento se trata de manera rutinaria con antibióticos, sin embargo, el empleo indiscriminado de estos productos ha favorecido la selección de bacterias resistentes. Esto genera mala respuesta al tratamiento, una pobre resolución de las ITU que favorece la cronicidad del padecimiento y conduce a complicaciones graves como fallo renal. La OMS ha emitido una alerta sobre el impacto de la resistencia a antibióticos a nivel mundial, ya que consideran que en poco tiempo se convertirá en una pandemia difícil de controlar. Este organismo definió aquellas bacterias que representan mayor riesgo, entre las que se encuentra *E. coli* (OMS, 2017).

Debido a que las ITU representan un importante problema de salud pública y las cepas UPEC son responsables de la mayoría de los casos, resulta importante conocer la información que existe al respecto en estudios que se han realizado en México, con el interés de proponer estrategias que permitan realizar un mejor manejo de estas. En el presente trabajo se analizó la información generada y publicada sobre ITU en el periodo 2007-2022 con respecto a la etiología y resistencia a los antimicrobianos de los microorganismos identificados en estudios realizados en México. La búsqueda se realizó en las bases de datos de MEDLINE, ScIELO, Springer Link, Science Direct, Google Scholar, Salud Pública de México, Revista Mexicana de Urología y Gaceta Médica de México. Se seleccionó la información publicada desde enero de 2007 a abril de 2022. Las palabras claves para la búsqueda fueron México, infecciones de vías urinarias, *E. coli*, *E. coli* uropatógena (UPEC), resistencia, antibióticos y multidrogo-resistencia. En el análisis de la información se seleccionaron solamente los artículos que presentaban resultados de estudios sobre etiología de ITU y/o el análisis de resistencia a antibióticos de *E. coli*.

Desarrollo

Etiología de ITU en México y sensibilidad a antimicrobianos

Se recopilaron 72 artículos con publicados en revistas extranjeras y nacionales con difusión internacional. Al aplicar los criterios de selección referidos se identificó que 40 (55%) de las publicaciones cumplieron con lo requerido para su inclusión(Alcántar-Curiel, *et al*. 2015; Amábile-Cuevas *et al*., 2008; Arredondo-García *et al*., 2007; Arreguín *et al*., 2007; Ballesteros-Monreal *et al*., 2020; Barriga Angulo *et al*., 2008; Briones-Garduño *et al*., 2015; Chávez-Valencia *et al*., 2010; Conejo-Juárez *et al*., 2007; Esquivel *et al*., 2021; Galindo-Méndez, 2018; García-Morúa *et al*, 2009; Garza González *et al*., 2019; Garza-Montúfar *et al*., 2018; González Pedraza Avilés *et*

al., 2014; Guajardo Lara *et al*., 2009; Hernández Blas *et al*., 2007; Hernández Vergara *et al*., 2016; Lagunas-Rangel *et al*., 2018; López-Banda *et al*., 2014; López-Martínez *et al*., 2014; Martínez Delgado *et al*., 2020; Miranda Estrada *et al*., 2017; Miranda-Novales *et al*., 2020; Molina-López *et al*., 2011; Morales Espinosa *et al*., 2016; Ochoa *et al*., 2016; Paniagua-Contreras *et al*., 2019; Páramo-Rivas *et al*., 2015; Pérez-Pérez *et al*., 2014; Ponce de León *et al*., 2018; Ramírez-Castillo *et al*., 2018; Rendón Medina *et al*., 2012; Reyna-Flores *et al*., 2013; Robles-Torres *et al*., 2020; Sierra-Díaz *et al*., 2019; Villalobos-Ayala *et al*., 2017; Xicohtencatl-Cortes *et al*., 2019) La información mostró que instituciones de la Ciudad de México y el Estado de México generaron el 60% (24/40) de los artículos publicados. Además, se identificó que en 47% (19/40) de los estudios para definir un cuadro de ITU se realizó un esquema de trabajo completo (toma de muestra, cuantificación, asilamiento, identificación del microorganismo y evaluación de perfil de sensibilidad a antibióticos). Finalmente, se reportó el aislamiento e identificación de 18,547 microorganismos, 62.7% correspondieron a *E. coli*, seguido por *Klebsiella* (7.8%) y *Enterococcus* (7.3%) (Figura 2).

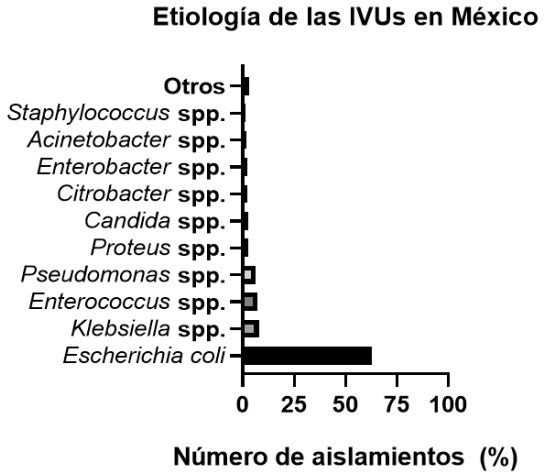


Figura 2. Frecuencia de microorganismos aislados de muestras de orina de pacientes con cuadro clínico de ITU en México reportados en el periodo 2007-2022.

La sensibilidad a antibióticos se realizó en 50% (20/40) de las publicaciones y únicamente para las cepas identificadas como *E. coli*. Esta bacteria presentó resistencia a todos los grupos de antibióticos utilizados en los diferentes estudios (Tabla I). La mayor resistencia se identificó para penicilinas (79.1%), quinolonas (56.7%) y fluoroquinolonas (58.5%) y menor a los carbapenems (1.7%) y nitrofuranos (8.7%).

Tabla 1. Aprovechamiento escolar en dos asignaturas comparando los métodos empleados.

Antibiótico*	*E. coli* de pacientes con ITU**	
	Total	Resistentes (%)
Trobramicina	12,958	5,666 (43.7)
Gentamicina	17,279	7,408 (43)
Amikacina	30,161	4,641 (15.4)
Netilmicina	2,198	169 (7.7)
Cloranfenicol	417	140 (33.6)
Ampicilina/Sulbactam	12,287	7,074 (57.5)
Amox-Ácido clavulanico	11,213	4,202 (37.4)
Ticarcilina/ Ácido clavulanico	1,788	317 (17.7)
Piperacilina-Tazobactam	13444	1,427 (10.6)
Imipenem	24,440	627 (2.6)
Ertapenem	11,377	131 (1.1)
Meropenem	22,232	209 (0.9)
Cefuroxima	7,680	4,596 (59.8)
Cefalexina	638	355 (55.6)
Cefalotina	3,237	1,752 (54.1)
Cefotaxima	4,034	2,177 (54)
Ceftriaxona	29,297	15,597 (53.2)
Ceftazidima	20,741	10,809 (52.1)
Cefazolina	8,259	3,976 (48.1)
Cefepima	24,847	11,738 (47.2)
Cefoxitina	20,168	9,466 (46.9)
Ceftizoxima	1,231	74 (6)
Cefotetan	1,091	19 (1.7)
Ceftibuten	638	2 (0.3)
Pefloxacina	218	167 (76.7)
Gemifloxacina	638	430 (67.4)
Moxifloxacina	4,145	2,726 (65.8)
Levofloxacina	12,008	7,706 (64.1)
Ciprofloxacino	32,535	19,752 (60.7)
Norfloxacino	2,549	1,096 (43)
Ofloxacino	1,014	322 (31.8)
Fosfomicina	1,606	227 (14.1)
Trimetoprim/ sulfametoxazol	30,872	17,327 (56.1)
Azamicina	49	33 (67.3)
Aztreonam	4,573	1,765 (38.6)
Nitrofurantoína	25,476	2,216 (8.7)
Ticarcilina	127	113 (89)
Carbenicilina	313	263 (84)
Ampicilina	25,758	20,142 (78.2)
Piperacilina	515	336 (65.2)
Colistina	180	7 (3.9)
Ácido nalidíxico	432	299 (69.2)
Gatifloxacina	224	99 (44.2)
Tetraciclina	1,198	563 (47)
Doxiciclina	49	23 (46.9)

Esquemas y costos del Tratamiento de ITU

La guía para el Manejo Antibacteriano de Procesos infecciosos en el Paciente Adulto (MAPPA) de la Academia Nacional de Medicina (Kot, 2019) y la Asociación de Urología Europea (Guía MAPPA, 2010)

señalan que para el tratamiento de ITU en el paciente adulto, dependiendo del resultado del antibiograma, se deben de administrar nitrofuranos, quinolonas, fosfomicina o inhibidores de la vía de los folatos. Para pacientes pediátricos existe un consenso de pediatría que ha publicado diversas recomendaciones, la más reciente fue realizada por Lombardo-Aburto (2018). En esta se presenta un esquema de tratamiento con los mismos antibióticos señalado por la MAPPA, y se toma en consideración la edad y el peso del infante.

Un aspecto que no ha sido considerado en México con relación a las ITU es el costo económico de este padecimiento. Para estimar el costo del tratamiento de un paciente con ITU se utilizó el tabulador de costos para no derechohabientes del IMSS y se tomaron los precios de los análisis clínicos requeridos para el diagnóstico y las consultas realizadas por médicos generales y especialistas. El resultado obtenido mostró un costo aproximado de $1,802.00 por paciente, al considerar que el promedio de casos reportados de ITU de los últimos 16 años es de 3,809,727 el costo anual sería de aproximadamente $6,865,128,054. Además, un aspecto relevante de estas infecciones es que pueden hacerse crónicas, requiriendo gastos médicos periódicos, incluso intervención quirúrgica.

Para conocer lo que puede erogar un paciente que no acude a alguna institución pública de salud, se analizaron los costos de los medicamentos empleados para el tratamiento de un cuadro de ITU en México. Se estimó que el esquema terapéutico menos costoso consiste en la prescripción de trimetroprim/sulfametoxazol marca libre ($48.00), mientras que el empleo de fosfomicina trometamol ($806.00) es el más costoso. Al respecto, es importante considerar que los costos del tratamiento son para ITU aguda y que estos se elevan si las infecciones se vuelven crónicas.

Conclusiones

El presente trabajo muestra que los trabajos publicados en México con información completa sobre ITU son escasos, a pesar de que estas infecciones representan un importante problema de salud pública ya que, de no ser manejadas en forma correcta, pueden causar complicaciones severas como hipertensión y cicatrices e insuficiencia renal (Millner y Becknell, 2019). La información analizada nos permite identificar que el comportamiento del padecimiento en cuanto a la etiología y a la resistencia de antimicrobianos de *E. coli* es similar en la Ciudad de México y en otros estados; esto abre la posibilidad de implementar un esquema de tratamiento generalizado a nivel nacional.

En esta revisión se identificó una falta de consenso entre diferentes grupos de investigación con relación al manejo de las muestras de orina y la identificación de uropatógenos. Los estudios varían en los medios de cultivo utilizados para el aislamiento de bacterias, número y tipo de pruebas bioquímicas que utilizan, aplicación de serotipificación bacteriana y antibióticos empleados en sus antibiogramas. Lo anterior se debe a que cada laboratorio utiliza diferentes ediciones de la guía del Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorio lo que conduce a diferentes esquemas en los ensayos de sensibilidad. Otro aspecto importante que influye en los resultados reportados es el número de aislamientos que se analizan por muestra; se observó que las publicaciones caracterizan un único aislamiento, lo cual no es concluyente debido a que la selección de la colonia es aleatoria. Además, el aislamiento e identificación de una sola colonia bacteriana por muestra favorece el reporte de diagnósticos errados y subestima la prevalencia de otros patógenos (Altekruse *et al*., 2003). Adicionalmente, estos estudios están sesgados para la detección de enterobacterias que no son los únicos patógenos causantes de ITU. El análisis de las muestras biológicas y la publicación de resultados en revistas especializadas puede llevar varios años, por ello es importante que en los trabajos publicados se refiera la fecha en que cada muestra o cepa analizada fue recuperada, esto permitirá contar con información precisa para una mejor interpretación de los datos.

El incremento de cepas resistentes a una diversidad de antibióticos ha llevado a la OMS a alertar sobre el peligro que esto representa para el tratamiento de diversas infecciones (OMS, 2017). Este fenómeno se observa claramente en el caso de las ITU en nuestro país ya que las recomendaciones señalan el uso de antibióticos a los que *E. coli* muestra una alta resistencia, 56.1% y 60.7% para trimetoprim/sulfametoxazol y ciprofloxacino, respectivamente. Es notable que la publicación de la guía MAPPA se realizó en el año 2010, antes de la alerta de la OMS sobre el peligro de la resistencia a antibióticos. Esta situación se ha constituido en un nuevo y grave problema de salud pública, ya que cada vez es más complicado el tratamiento de las ITU y, ante ello, surge la emergencia de complicaciones graves que afectarán en mayor grado la economía de los pacientes y su salud. Es por tal hecho que los autores proponen la búsqueda de alternativas para el control y tratamiento de las enfermedades infecciosas.

Agradecimientos

Los autores queremos expresar nuestro agradecimiento a Lulú Estrada por su invaluable apoyo en la

administración del laboratorio de Patogenicidad Bacteriana.

Referencias

Alcántar-Curiel M.D., Alpuche-Aranda C.M., Varona-Bobadilla H.J., Gayosso-Vázquez C., Jarillo-Quijada M.D., Frías-Mendivil M., Sanjuan-Padrón L. y Santos-Preciado J.I. (2015). Risk factors for extended-spectrum b-lactamases-producing *Escherichia coli* urinary tract infections in a tertiary hospital. *Salud Pública México*, 57(5):412–8.

Altekruse S.F., Elvinger F., Wang Y. y Ye K. A. (2003). Model To Estimate the Optimal Sample Size for Microbiological Surveys. *Appl Environ Microbiol*, 69(10):6174–8.

Amábile-Cuevas C.F., Arredondo-García J.L., Cruz A. y Rosas I. (2010). Fluoroquinolone resistance in clinical and environmental isolates of *Escherichia coli* in Mexico City. *J Appl Microbiol*, 108(1):158–62.

Arredondo-García J.L. y Amábile-Cuevas C.F. (2008). High resistance prevalence towards ampicillin, co-trimoxazole and ciprofloxacin, among uropathogenic Escherichia coli isolates in Mexico City. *J Infect Dev Ctries*, 2(5):350–3.

Arredondo-García J.L., Soriano-Becerril D., Solórzano-Santos F., Arbo-Sosa A., Coria-Jiménez R. y Arzate-Barbosa P. (2007). Resistance of uropathogenic bacteria to first-line antibiotics in mexico city: A multicenter susceptibility analysis. *Curr Ther Res Clin Exp*, 68(2):120–6.

Arreguín V., Cebada M., Simón J.I., Sifuentes-Osornio J., Valle M.B. y Macías A.E. (2007). Microbiología de las infecciones urinarias en pacientes ambulatorios. Opciones terapéuticas en tiempos de alta resistencia a los antibióticos. *Rev Investig Clínica*, 59(4):239–45.

Ballesteros-Monreal M.G., Arenas-Hernández M.M., Enciso-Martínez Y., Martínez-de la Peña C.F., Rocha-Gracia R. del C., Lozano-Zaraín P.,Navarro-Ocaña A., Martínez-Laguna Y. y de la Rosa-López R. (2020). Virulence and Resistance Determinants of Uropathogenic *Escherichia coli* Strains Isolated from Pregnant and Non-Pregnant Women from Two States in Mexico. *Infect Drug Resist*, 13:295–310.

Barriga Angulo G., Mercado González N.F. y Arumir Escorza C. (2008). Susceptibilidad antimicrobiana in vitro de 1200 microorganismos Gram negativos causales de infecciones de vías urinarias. *Enfermedades Infecc Microbiol*; 28(3):90–8.

Briones Garduño J.C., Viruez Soto J.A., Vallejo Narváez C.M., Vargas Arias R.E., Ortiz Bolaños R. y Díaz de León Ponce M.A. (2015). Aislamientos microbiológicos: experiencia en obstetricia crítica. *Rev Asoc Mex Med Crítica Ter Intensiva*, 29(4):209–13.

Chávez-Valencia V., Gallegos-Nava S. y Arce-Salinas C.A. (2010). Patrones de resistencia antimicrobiana y etiología en infecciones urinarias no complicadas. *Gac Médica México*, 146(4):269–73.

Cornejo-Juárez P., Velásquez-Acosta C., Sandoval S., Gordillo P. y Volkow-Fernández P. (2007). Patrones de resistencia bacteriana en urocultivos en un hospital oncológico. *Salud Pública México*, 49(5):330–6.

Dirección general de Epidemiología. Anuario de Morbilidad 1984 - 2022. [1 de mayo de 2022]. 20 principales causas de enfermedad nacional. https://epidemiologia.salud.gob.mx/anuario/html/principales_nacional.html

Esquivel J.G., Arreguín A.G., Sandoval L.B., Gante Q.E.L. y Enciso I.D. (2008). Urinary bacteria sensitivity and resistance in patients with chronic urinary catheter. *Internet J Infect Dis*, 7 (1).

Flores-Mireles A.L., Walker J.N., Caparon M. y Hultgren S.J. (2015). Urinary tract infections: epidemiology, mechanisms of infection and treatment options. *Nat Rev Microbiol*, (5):269–84.

Foxman B. (2014). Urinary Tract Infection Syndromes: Occurrence, Recurrence, Bacteriology, Risk Factors, and Disease Burden. *Infect Dis Clin North Am*, 28(1):1–13.

Galindo-Méndez M. (2018). Caracterización molecular y patrón de susceptibilidad antimicrobiana de *Escherichia coli* productora de β-lactamasas de espectro extendido en infección del tracto urinario adquirida en la comunidad. *Rev Chil Infectol*, 35(1):29–35.

García-Morúa A., Hernández-Torres A., Salazar-de-Hoyos J.L., Jaime-Dávila R. y Gómez-Guerra L.S. (2009). Etiología y resistencia antibiótica de las infecciones de vías urinarias adquiridas en la comunidad en Monterrey N.L. *Rev Mex Urol*, 69(2):45–8.

Garza-González E., Morfín-Otero R., Mendoza-Olazarán S., Bocanegra-Ibarias P., Flores-Treviño S., Rodríguez-Noriega E., Ponce-de-León A., Sanchez-Francia D., Franco-Cendejas R., Arroyo-Escalante S., Velázquez-Acosta C., Rojas-Larios F., Quintanilla L.J., Maldonado-Anicacio J.Y., Martínez-Miranda R., Ostos-Cantú H.L., Gomez-Choel A., Jaime-Sanchez J.L., Avilés-Benítez L.K., Feliciano-Guzmán J.M., Peña-López C.D., Couoh-May C.A., Molina-Jaimes A., Vázquez-Narvaez E.G., Rincón-Zuno J., Rivera-Garay R., Galindo-Espinoza A., Martínez-Ramirez

A., Mora J.P., Corte-Rojas R.E., López-Ovilla I., Monroy-Colin V.A., Barajas-Magallón J.M., Morales-De-la-Peña C.T., Aguirre-Burciaga E., Coronado-Ramírez M., Rosales-García A.A., Ayala-Tarín M.D., Sida-Rodríguez S., Pérez-Vega B.A., Navarro-Rodríguez A., Juárez-Velázquez G.E., Cetina-Umaña C.M., Mena-Ramírez J.P., Canizales-Oviedo J., Moreno-Méndez M.I., Romero-Romero D., Arévalo-Mejía A., Cobos-Canul D.I., Aguilar-Orozco G., Silva-Sánchez J. y Camacho-Ortiz A. (2019). A snapshot of antimicrobial resistance in Mexico. Results from 47 centers from 20 states during a six-month period. PLOS ONE. 2019; 14(3):e0209865.

Garza-Montúfar M.E., Treviño-Valdez P.D. y De la Garza-Salinas L.H. (2018). Resistencia bacteriana y comorbilidades presentes en pacientes urológicos ambulatorios con urocultivos positivos. *Rev Médica Inst Mex Seguro Soc*, 56(4):347–53.

González Pedraza Avilés A., Dávila Mendoza R., Acevedo Giles O., Martínez R., Elena M., Gilbaja Velázquez S., Valencia Gómez C., Cruz Zamora L. e Iriarte Molina A. (2014). Infección de las vías urinarias: prevalencia, sensibilidad antimicrobiana y factores de riesgo asociados en pacientes con diabetes mellITU tipo 2. *Rev Cuba Endocrinol*, 25(2):57–65.

Guajardo-Lara C.E., González-Martínez P.M. y Ayala-Gaytán J.J. (2009). Resistencia antimicrobiana en la infección urinaria por *Escherichia coli* adquirida en la comunidad: ¿Cuál antibiótico voy a usar? *Salud Pública México*, 51(2):155–9.

Guías MAPPA (Manejo Antibacteriano de Procesos infecciones en el Paciente Adulto). Diagnóstico y tratamiento antibacteriano de infecciones de vías urinarias (IVU). [2010]. https://cmu.org.mx/media/cms_page_media/57/GUIAS_MAPPA_IVU.pdf

Hernández Blas F., López Carmona J.M., Rodríguez Moctezuma J.R., Peralta Pedrero M.L., Rodríguez Gutiérrez R.S. y Ortiz Aguirre A.R. (2007). Frecuencia de bacteriuria asintomática en embarazadas y sensibilidad antimicrobiana in vitro de los uropatógenos. *Ginecol Obstet México*, 75(06):325–31.

Hernández-Vergara J.A., Martínez-Santos V.I., Radilla-Vázquez R.B., Silva-Sánchez J., Vences-Velásquez A. y Castro-Alarcón N. (2016). Characterization of *Escherichia coli* clinical isolates causing urinary tract infections in the community of Chilpancingo, Mexico. *Int Microbiol Off J Span Soc Microbiol*, 19(4):209–15.

Kot B. (2019). Antibiotic Resistance Among Uropathogenic *Escherichia coli*. *Pol J Microbiol*, 68(4):403–15.

Lagunas-Rangel F.A. (2018). Antimicrobial susceptibility profiles of bacteria causing urinary tract infections in Mexico: Single-centre experience with 10 years of results. *J Glob Antimicrob Resist*, 14:90–4.

Lombardo-Aburto E. (2018). Abordaje pediátrico de las infecciones de vías urinarias. *Acta Pediátrica México*, 39(1):85–90.

López-Banda D.A., Carrillo-Casas E.M., Leyva-Leyva M., Orozco-Hoyuela G., Manjarrez-Hernández Á.H., Arroyo-Escalante S., Moncada-Barrón D., Villanueva-Recillas S., Xicohtencatl-Cortes J. y Hernández-Castro R. (2014). Identification of virulence factors genes in *Escherichia coli* isolates from women with urinary tract infection in Mexico. *BioMed Res Int*, 2014:959206.

López-Martínez B., Calderón-Jaimes E., Olivar-López V., Parra-Ortega I., Alcázar-López V., Castellanos-Cruz M. del C. y de la Garza-López A. (2014). Susceptibilidad antimicrobiana de microorganismos causantes de infección de vías urinarias bajas en un hospital pediátrico. *Bol Méd Hosp Infant México*, 71(6):339–45.

Martínez-Delgado G.H., Garza-Gangemi A.M. y Castillejo-Molina R.A. (2020). Infección de vías urinarias después de resección transuretral de vejiga: Microbiología, resistencia antibiótica y factores de riesgo asociados *Rev Mex Urol*, 80 (2):1–12.

Millner, R. y Becknell, B. (2019). Urinary Tract Infections. *Pediatr. Clin*, 66(1):1-13.

Miranda-Estrada L.I., Ruíz-Rosas M., Molina-López J., Parra-Rojas I., González-Villalobos E. y Castro-Alarcón N. (2017). Relationship between virulence factors, resistance to antibiotics and phylogenetic groups of uropathogenic *Escherichia coli* in two locations in Mexico. *Enferm Infecc Microbiol Clin*, 35(7):426–33.

Miranda-Novales M.G., Flores-Moreno K., López-Vidal Y., Rodríguez-Álvarez M., Solórzano-Santos F., Soto-Hernández J.L. y Ponce de León-Rosales S. (2020). Antimicrobial resistance and antibiotic consumption in Mexican hospitals. *Salud Publica Mex*, 62(1):42–9.

Molina-López J., Aparicio-Ozores G., Ribas-Aparicio R.M., Gavilanes-Parra S., Chávez-Berrocal M.E., Hernández-Castro R. y Manjarrez-Hernández H.Á. (2011). Drug resistance, serotypes, and phylogenetic groups among uropathogenic *Escherichia coli* including O25-ST131 in Mexico City. *J Infect Dev Ctries*, 5(12):840–9.

Morales-Espinosa R., Hernandez-Castro R., Delgado G., Mendez J.L., Navarro A., Manjarrez A. y Cravioto A. (2016). UPEC strain characterization isolated from Mexican patients with recurrent urinary infections. J Infect Dev Ctries, 10(4):317–28.

Ochoa S.A., Cruz-Córdova A., Luna-Pineda V.M., Reyes-Grajeda J.P., Cázares-Domínguez V., Escalona G., Sepúlveda-González M.E., López-Montiel F., Arellano-Galindo J., López-Martínez B., Parra-Ortega I., Giono-Cerezo S., Hernández-Castro R., de la Rosa-Zamboni D. y Xicohtencatl-Cortes J. (2016). Multidrug- and Extensively Drug-Resistant Uropathogenic Escherichia coli Clinical Strains: Phylogenetic Groups Widely Associated with Integrons Maintain High Genetic Diversity. *Front Microbiol*, Dec 21;7:2042.

Organización Mundial de la Salud (OMS). [27 de febrero de 2017]. WHO publishes list of bacteria for which new antibiotics are urgently needed. https://www.who.int/news-room/detail/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed

Paniagua-Contreras G.L., Monroy-Pérez E., Rodríguez-Moctezuma J.R., Domínguez-Trejo P., Vaca-Paniagua F. y Vaca S. (2017). Virulence factors, antibiotic resistance phenotypes and O-serogroups of *Escherichia coli* strains isolated from community-acquired urinary tract infection patients in Mexico. *J Microbiol Immunol Infect*, 50(4):478–85.

Paniagua-Contreras G.L., Monroy-Pérez E., Díaz-Velásquez C.E., Uribe-García A., Labastida A., Peñaloza-Figueroa F., Domínguez-Trejo P., García L.R., Vaca-Paniagua F. y Vaca S. (2019). Whole-genome sequence analysis of multidrug-resistant uropathogenic strains of *Escherichia coli* from Mexico. *Infect Drug Resist*, 12:2363–77.

Páramo-Rivas F., Tovar-Serrano A. y Rendón-Macías M.E. (2015). Resistencia antimicrobiana en pacientes con infección de vías urinarias hospitalizados en el servicio de Medicina Interna del Nuevo Sanatorio Durango, de enero a diciembre de 2013. *Med Interna México*, 31(1):34–40.

Pérez-Pérez A., Peregrino-Bejarano L., Camacho-Velázquez M. y Miranda-Novales M.G. (2014). Resistencia antimicrobiana de los uropatógenos aislados en un hospital pediátrico. *Rev Médica Inst Mex Seguro Soc*, 52(S2):44–9.

Ponce-de-Leon A., Rodríguez-Noriega E., Morfín-Otero R., Cornejo-Juárez D.P., Tinoco J.C., Martínez-Gamboa A., Gaona-Tapia C.J., Guerrero-Almeida M.L., Martin-Onraët A., Vallejo Cervantes J.L. y Sifuentes-Osornio J. Antimicrobial susceptibility of gram-negative bacilli isolated from intra-abdominal and urinary-tract infections in Mexico from 2009 to 2015: Results from the Study for Monitoring Antimicrobial *Resistance Trends (SMART). PLOS ONE*, 13(6):e0198621.

Ramírez-Castillo F.Y., Moreno-Flores A.C., Avelar-González F.J., Márquez-Díaz F., Harel J. y Guerrero-Barrera A.L. (2018). An evaluation of multidrug-resistant *Escherichia coli* isolates in urinary tract infections from Aguascalientes, Mexico: cross-sectional study. *Ann Clin Microbiol Antimicrob*, 17(1):34.

Rendón Medina M.A., Reyes Arcos A., Rosas Bello J.B. y Rodríguez Weber F. (2012). Infecciones de vías urinarias. Patrón de resistencia in vitro de *E. coli* y *E. coli* ESBL a quinolonas, trimetoprima-sulfametoxazol y nitrofurantoína. *Med Interna México*, 28(5):434–9.

Reyna-Flores F., Barrios H., Garza-Ramos U, Sánchez-Pérez A, Rojas-Moreno T, Uribe-Salas FJ, Fagundo-Sierra R. y Silva-Sanchez J. (2013). Molecular epidemiology of *Escherichia coli* O25b-ST131 isolates causing community-acquired UTIs in Mexico. *Diagn Microbiol Infect Dis*, 76(3):396–8.

Robles-Torres J.I., Ocaño-Munguía M.A., Madero-Morales P.A., Ruíz-Galindo E., Garza-González E. y Gómez-Guerra L.S. (2020). Resistencia antibiótica y agentes beta-lactamasa de espectro extendido en las infecciones del tracto urinario: un problema grave en el norte de México. *Rev Mex Urol*, 80 (2):1–12.

Sierra-Díaz E., Hernández-Ríos C.J. y Bravo-Cuellar A. (2019). Antibiotic resistance: Microbiological profile of urinary tract infections in Mexico. *Cir Cir*, 87(2):176–82.

Villalobos-Ayala J.L., Castillo B. y Licea-Serrato J.D. (2017). Urinary tract infection etiology and antimicrobial sensitivity in a Mexican hospital from 2010 to 2015. *Rev Mex Urol*, 77(2):97–105.

Xicohtencatl-Cortes J., Cruz-Córdova A., Cázares-Domínguez V., Escalona-Venegas G., Zavala-Vega S., Arellano-Galindo J., Romo-Castillo M., Hernández-Castro R, Ochoa S.A. y Luna-Pineda V.M. (2019). Uropathogenic *Escherichia coli* strains harboring *tosA* gene were associated to high virulence genes and a multidrug-resistant profile. *Microb Pathog*, 134:103593

Análisis cromatográfico para presentaciones de analgésicos en combinaciones de dosis fijas con paracetamol

Hurtado Y de la Peña Marcela*, Medina López José Raúl, Alarcón Angeles Georgina

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biologicos. Calzada del Hueso 1100 colonia Villa Quietud, Alcaldí aCoyoacan Ciudad de Mexico C.P. 04960. Mexico.

*Autor para correspondencia: mhurtado@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-3546-5986

Recibido:
07/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
gradientes de elucion,
AINEs,
paracetamol

Keywords:
elution gradient,
NAIDs,
acetaminophen

RESUMEN

Se desarrollaron cuatro sistemas cromatográficos ternarios en gradiente para el análisis cuantitativo de diferentes mezclas de analgésicos/antinflamatorios que suelen combinarse en formas dosificación para potenciar sus efectos. El objetivo de los métodos desarrollados fue lograr la resolución en un tiempo de análisis corto y con características cromatográficas adecuadas. Los sistemas de gradiente requieren estabilizarse en los cambios de condición, prolongando el tiempo de corrida. Las propuestas que aquí se presentan es en columnas de 50 X 4.6 mm C8 y C18 con tamaño de partícula 2.6 y 5 micrometros respectivamente. Como fases móviles: diferentes combinaciones de agua, solución ácida y metanol: acetonitrilo. La detección mediante detector UV, se ajustó a una longitud de onda adecuada al analgésico a determinar. Las condiciones propuestas permiten corridas de gradiente en máximo 10 minutos y con características cromatográficas aceptables.

ABSTRACT

Four ternary chromatographic systems in gradient were developed for the quantitative analysis of different analgesic/anti-inflammatory mixes, which are usually combined in a dosage form to potentialize their effects. The objective of the developed methods was to achieve a resolution in a shorter time and with adequate chromatographic characteristics. The gradient systems, need to stabilize in the condition changes as to modify the mobile phase during the analytic run, since the time of analysis is longer. The proposals here presented are in columns of 50x4.6 mm C8 and C18, with particles sizes of 2.6 and 5 micrometers accordingly. As mobile phases: different combinations of water, acid solution and methanol: acetonitrile. The detection by UV detector was adjusted to the wavelength of each analgesic to be determined. The proposed conditions allow the gradient analytic runs to be done in maximum 10 minutes time, with acceptable chromatographic characteristic peaks.

Introducción

La Organización Mundial de la Salud (WHO), el Colegio Americano de Reumatología (ACR) y la Sociedad Americana del Dolor (APS), tienen lineamientos comunes para el manejo del dolor. Su recomendación fundamental es el alivio del dolor, para lograr ese objetivo, como primer paso el tratamiento de elección es la terapia con analgésicos no narcóticos de primera línea bien tolerados, antes de pasar a un analgésico de tipo narcótico, si los primeros no han dado un buen resultado se sugiere una combinación de analgésicos no narcóticos con diferente sitio de acción. El paracetamol y los derivados del ácido aril-propiónico tienen diferente mecanismo de acción, mientras éstos últimos tienen acción periférica, el paracetamol tiene acción al nivel central y su combinación ha demostrado eficacia en estudios preclínicos y clínicos (Miranda et al., 2006). Aunado a la ventaja de poder disminuir las dosis de los fármacos, lo cual conlleva a una disminución en los efectos secundarios (Altman, 2004).

Por lo que un régimen cuidadosamente diseñado combinando los analgésicos orales correctos en las dosis adecuadas para pacientes sufriendo dolor de leve a moderado, significa beneficios en alivio y disminución de efectos no deseados. La combinación de paracetamol con diferentes analgésicos/antinflamatorios se ha convertido en una estrategia terapéutica para maximizar los beneficios en la farmacoterapia del dolor.

De lo anterior resulta frecuente encontrar combinaciones de dosis fija de paracetamol como: 325 mg de paracetamol con 200 mg ibuprofeno, 300 mg de paracetamol con 275 mg y naproxeno, y 300 mg de paracetamol con 100 mg ketoprofeno en diferentes productos genéricos.

La combinación de paracetamol y cafeína es frecuente ya que dicha combinación resulta 40% más efectiva en su efecto analgésico que el paracetamol sólo. (Shariq et al., 2005). Dadas estas combinaciones es necesario, el desarrollo de métodos analíticos confiables para la determinación cuantitativa de los principios activos en estos productos y los métodos útiles para sus respectivos estudios de disolución.

Existe una gran cantidad de métodos cromatográficos en fase reversa reportados para la determinación de analgésicos/antinflamatorios de manera independiente (Whelan et al., 2005, Kučera et al., 2005J) paracetamol (McEvoy et al., 2007) y en diferentes combinaciones (Sanchaniya et al., 2013). Las combinaciones frecuentemente recurren al desarrollo de gradientes de elución (Vanovaa et al., 2022, Encarnação et al., 2020).

En el caso de los derivados del ácido aril-propiónico, por tratarse de fármacos con carácter ácido (pKas entre 4 y 5.5) el pH de la fase móvil suele ajustarse alrededor 3, buscando una mejor retención de los analitos en fase reversa, el pKa del paracetamol es de 9.5 permite que su retención sea adecuada igualmente a este pH, sin embargo, los valores de log P de los derivados del ácido aril-propiónico se encuentran entre 3 y 4 el log P del paracetamol es de 0.9. Se puede predecir que en un sistema isocrático de fase reversa, los factores de retención de los compuestos de las mezclas presentaran valores muy distintos, prolongando tiempos de corrida y causando parámetros cromatográficos poco aceptables para los picos más retenidos. Una estrategia analítica común para este tipo de mezclas es el diseño de un sistema cromatográfico de gradiente (Polo, 2015, Nováková et al, 2006, Milenković et al, 2021). En el caso de la cafeína y el paracetamol, la cafeína es un compuesto con carácter débilmente básico por lo que su retención no se ve favorecida a pH ácido y dadas las características del paracetamol no resulta afectado por el pH de la fase móvil. La mezcla paracetamol/cafeína se resuelve en función de la diferencia de afinidades por la fase estacionaria y la modificación de la fuerza de elución de la fase móvil.

La modificación de la fuerza de elución de la fase móvil durante la corrida analítica teóricamente es bastante atractiva para mejorar los resultados cromatográficos, sin embargo. es importante considerar, que los cambios en la fase móvil se deben estabilizar para lograr resultados reproducibles, esto prolonga el tiempo de corrida analítica, lo cual constituye un inconveniente para los métodos de gradiente. En este trabajo se proponen una serie de métodos por cromatografía de líquidos de alta presión en sistemas ternarios de gradiente para el análisis de estas combinaciones, en columnas de 50 x 4.6 mm, con fases estacionarias de fase reversa de C8 y C18 con tiempos de corrida máximos de 10 minutos.

Metodología

Equipos

Se utilizaron dos sistemas cromatográficos:

1) Cromatógrafo marca Agilent modelo 1260, equipado con una bomba cuaternaria, auto-muestreador, horno y un detector de arreglo de diodos. (Métodos: Paracetamol/derivados del ácido aril-propiónico).

2) Cromatógrafos Varían ProStar equipado con una bomba ternaria, un detector de UV de longitud de onda variable, y auto-muestreador. (Método: Paracetamol/cafeína.

Tabla 1. Condiciones de elución y detección (A: Agua, B: acetonitrilo. C: metanol, D: (ácido fosfórico 0.04%).

Fármaco combinado con Paracetamol	minutos	A	D	B	C	Longitud de onda de detección
Ketoprofeno	0	0	80	5	15	250 nm
	1.5	0	80	5	15	
	2.5	0	40	40	20	
	3.5	0	40	40	20	
	7	0	80	5	15	
Ibuprofeno	0	0	85	5	10	220 nm
	1.5	0	85	5	10	
	2.5	0	20	55	25	
	6.0	0	20	55	25	
	8.0	0	85	5	10	
Naproxeno	0	0	85	5	10	250 nm
	1.5	0	85	5	10	
	2.5	0	25	45	30	
	6.0	0	25	45	30	
	8.0	0	85	5	10	
Cafeína	0	80	0	0	20	273 nm
	3	80	0	0	20	
	4	65	0	20	15	
	5	50	0	40	10	
	6	35	0	60	5	
	9	35	0	60	5	
	10	80	0	0	20	

Tabla 2. Tratamiento de muestras farmacéuticas.

Combinado en dosis fija	Peso de muestra	Solvente de dilución/ aforo	Dilución final/solvente	Intervalo de trabajo
Paracetamol/ketoprofeno 300/100	Eqiv. A 1 tableta	Metanol/ 100 ml (sonicar y filtrar)	3 ml /50 ml de H_3PO_4 0.04%	Paracetamol 0.05-0.3 mg/ml) Ketoprofeno (0.04-0.1 mg/ml)
Paracetamol/Ibuprofeno 325/200	Equiv. A una tableta	NaOH 0.1 N con 50% v/v de Metanol 100 ml (sonicar y filtrar)	0.7 ml/ 10 ml en H_3PO_4 0.04% + 1 ml de ketoprofeno conc. 2 mg/ml	Paracetamol (0.144-0.3 mg/ml) Ibuprofeno (0.08-0.18 mg/ml)
Paracetamol/Naproxeno 300/275	Equiv. A 200 mg de Naproxen	NaOH 0.05 N con 50% v/v de Metanol 100 ml (sonicar y filtrar)	0.2 ml/10 ml en H_3PO_4 0.04% + 1 ml de metanol.	Paracetamol (0.02-0.06 mg/ml) Naproxen (0.02-0.06 mg/ml) .
Paracetamol/cafeína 500/50	Equiv. a una tableta	Metanol/ 100 ml Sonicar y filtrar	0.3 ml/10 ml en metanol:agua 20:80	Paracetamol (0.1-0.2 mg/ml) Cafeína 0.01-(0.02 mg/ml)

Condiciones cromatográficas

Para las combinaciones paracetamol/derivados de ácido aril-propiónico se utilizó una columna ThermoScientific Accucore C8 de 4.6x50 mm y 2.6 micrómetros de tamaño de partícula. La separación Paracetamol/cafeína en una columna allsphere C18 de 50X4.6 mm de 5 micrómetros de tamaño de partícula.

Como fase móvil se establecieron diferentes gradientes (tabla 1) de acuerdo a la combinación de fármacos, utilizando en la línea A agua grado HPLC, línea D ácido fosfórico 0.04% v/v, en la línea B acetonitrilo y en la línea C metanol a un flujo de 1 ml por minuto y manteniendo el horno de la columna a 40°C. La longitud de onda fue también un parámetro ajustado de acuerdo con el fármaco combinado con el paracetamol.

El tratamiento de los productos farmacéuticos se adaptó a cada combinación para favorecer la mejor recuperación de los principios activos, en la tabla 2 se resumen los diferentes tratamientos, que se realizaron a cada una de las formulaciones de combinación en dosis fija.

Validación del sistema para cada combinación

Se validó el sistema cromatográfico mediante la realización de 5 réplicas de curvas de calibración para determinar la linealidad y precisión del sistema analítico en las condiciones seleccionadas para todas las combinaciones.

Validación de los métodos analíticos

Se evaluó la precisión y la precisión intermedia (Inter día) del método en 6 réplicas y se aplicó el método en diferentes marcas de productos farmacéuticos con las mezclas referidas.

Resultados y discusión

En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran los cromatogramas típicos obtenidos para las cuatro combinaciones probadas, en los cuales se observan corridas con tiempos de retención menores a 10 minutos.

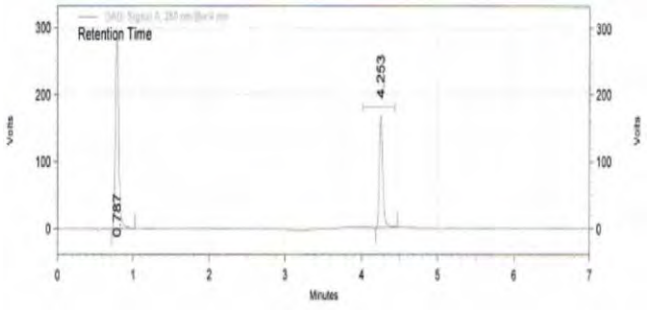


Figura 1. Combinación paracetamol (0.787')/ketoprofeno (4.253').

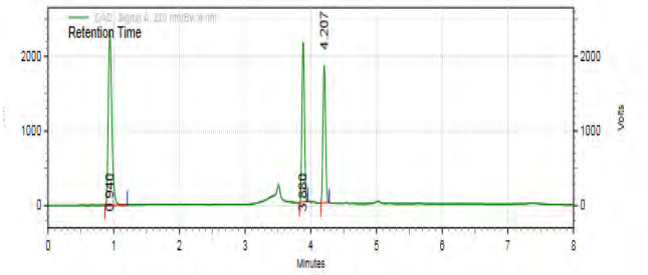


Figura 2. Combinación Paracetamol (0.940')/ibuprofeno (4.20'), ketoprofeno (3.88').

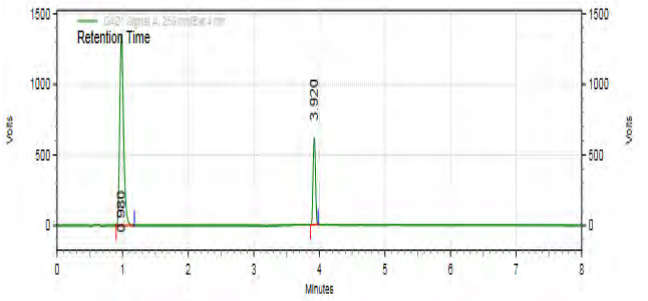


Figura 3. Combinación Paracetamol (0.980')/Naproxeno (3.92').

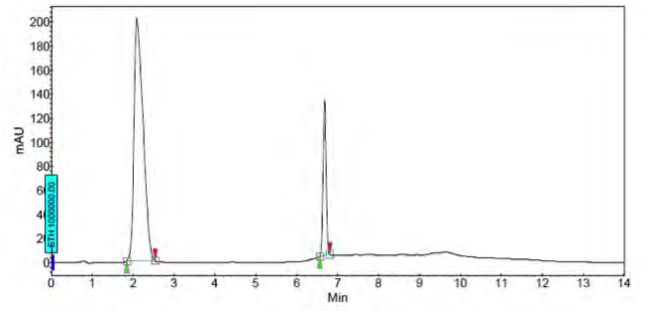


Figura 4. Combinación paracetamol (2.32´)/cafeína (6.79´).

Tabla 3. Resultados de validación de los métodos (CV: Coeficiente de variación, FR: Factor respuesta).

Medicamento en combinación de dosis fija	Tiempo de retención	Parámetros del sistema		Parámetros del método	
		R^2	%CV (FR) n=5	% Prom. de recobro	%CV (n=6)
Paracetamol/Ketoprofeno 300 mg/100 mg	0.79'/4.25'	0.999/0.990	1.2/3.9	104.7/101.6	1.64/2.23
Paracetamol/Ibuprofeno 325 mg/200 mg	0.9'/4.1'	0.998/0.996	1.3/4.0	101.0/107.5	1.2/3.2
Paracetamol/Naproxeno 300 mg/275 mg	0.98'/3.94'	0.999/0.992	2.8/3.7	104.4/100.0	2.07/2.3
Paracetamol/cafeína 500 mg/50 mg	2.32´/6.79´	0.99/0.99	2.4/4.0	98.8/98.7	2.02/1.9

La tabla 3 de resultados de validación muestra linealidades y repetibilidad aceptables para el sistema en todos los casos. El tratamiento de muestras farmacéuticas permitió recobros promedios de principio activo dentro de especificaciones farmacéuticas para contenido (90-110%) y coeficientes de variación aceptables para precisión intermedia (3%). El tratamiento de las muestras es relativamente sencillo como se observa en la tabla 2 que resume este aspecto. La duración de los gradientes cromatográficos no va más allá de 10 minutos, la resolución y simetría de picos observadas en las figuras 1,2,3 y 4 son adecuadas para la cuantificación. El gradiente más largo corresponde a la mezcla paracetamol/cafeína, la razón radica en el sistema cromatográfico convencional utilizado en este desarrollo, (presión máxima 400 bar, con tamaño de partícula de 5 micrómetros en el empaque de la columna) (Milenković et al., 2021,), sin embargo, se logró un tiempo de corrida máximo de 10 minutos dada la corta longitud de 50 mm de la columna. Los métodos desarrollados han sido utilizados con éxito para la cuantificación de productos y para muestras provenientes de estudios de disolución. Es importante señalar que, en los casos de muestras de disolución, dado el carácter ionizable de varias de las moléculas, es importante revisar el estado de ionización del analito. Las muestras de disolución realizadas en soluciones amortiguadoras a pH neutro a básico deben ser ajustadas antes de inyectar al cromatógrafo, por el riesgo de una mezcla de estado ionizado/no ionizado, con una fase móvil de pH ácido.

Conclusiones

Los métodos en sistemas de gradiente de mezclas ternarias desarrollados presentan parámetros cromatográficos aceptables, cumplen con criterios de validación, con un tratamiento sencillo de la muestra y una corrida analítica no mayor a 10 minutos.

Agradecimientos

A la Q.F.B. Yéssica Paola Torres Morales, a la Q.F.B. Claudia Alejandra García Zúñiga yal Q.F.B. Esteban Rodríguez Gallegos por el apoyo en el desarrollo experimental del proyecto.

Referencias

Altman R, D. (2004) A rationale for combining acetaminophen and NSAIDs for mild-to moderate pain. Clinical and Experimental Rheumatology, 22, 110-117.

Encarnação T∗, Aguiar A., Palito C., País A.A.C.C., Campos M.G., Sobral A.F.N., HughD. Burrows H.D. (2020). Development and validation of a RP-HPLC method for the simultaneous analysis of paracetamol, ibuprofen, olanzapine, and simvastatin during microalgae bioremediation. MethodsX 7,1-12.

Kučera J., Sochor J., Klimes J., Dohnal. (2005). Use of the zirconia-based stationary phase for separation of ibuprofen and its impurities. Journal Pharmaceutical and Biomedical analysis 38, 609-618.

McEvoy E., Donegan S., Power J., Altrial K. (2007). Optimisation and validation of a rapid and efficient microemulsion liquid chromatographic (MELC) method for the determination of paracetamol (acetaminophen) content in a suppository formulation. Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 44,137-143.

Milenković M., Rašević M., Otašević B., Zečević M., Malenović A., Protić A.. (2021). Generic approach in a gradient elution HPLC method development that enables troubleshooting free method transfer. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis ,207,1-13.

Miranda H.F., Puig M. M., Prieto J.C., Pinardi G.,(2006). Synergism between paracetamol and nonsteroidal anti-inflammatory drugs in experimental acute pain. Pain, 121,22-28.

Nováková L., Matysov´a L., Solich P.,(2006). Advantages of application of UPLC in pharmaceutical analysis. Talanta 68, 908–918.

Polo Diez L.M. (2015) Fundamentos de Cromatografía. 1° Ed. Dextra,Editorial S.L. p 264-295.

Sanchaniya P.M.,. Mehta F.A., Uchadadiya N.B. (2013). Development and Validation of an RP-HPLC Method for Estimation of Chlorpheniramine Maleate, Ibuprofen, and Phenylephrine Hydrochloride in Combined Pharmaceutical Dosage Form. Chromatography Research International 12/14, 1-13.

Shariq A. S.,Kamimori S.G., Kelly W.,Natalie D. Eddington N.D,(2005). Multiple dose pharmacokinetics of caffeine administered in chewing gum to normal healthy volunteers. Biopharmaceutics & Drug Disposition,26, 403-409.

Vanovaa J., Malinak D., Andrys R., Kubat M. , Mikyseka T., Erika Rousarovaa E., Musilek K., Rousar T., Ceslaa P. (2022).Optimization of gradient reversed phase high performance liquid chromatography analysis of acetaminophen oxidation metabolites using linear and non-linear retention model. Journal of Chromatography A 1669, 1-13.

Whelan M.R, Ford J.L.,Powell M.W., (2005). Simultaneous determination of ibuprofen and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) using HPLC and evaporative light scattering detection. Journal Pharmaceutical and Biomedical analysis 30,1355-1359.

Síntesis de nuevos análogos de amantadina, rimantadina y olsetamivir como posibles profármacos con actividad antiviral

Vázquez Miranda Juan Rolando, Martínez Trujillo Enrique, Villanueva Pérez Daniela

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Circuito Exterior S/N, Coyoacan, Cd. Universitaria, Ciudad de Mexico, C.P. 04510. Mexico.

*Autor para correspondencia: correolabs3e3f@quimica.unam.mx

Recibido:
10/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Amantadina, rimantadina, olsetamivir.

Keywords:
Amantadine, rimantadine, olsetamivir

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis, análisis y caracterización de moléculas análogas de amantadina, rimantadina y olsetamivir, como resultado de la búsqueda y desarrollo de nuevas moléculas con actividad antiviral para el tratamiento de enfermedades respiratorias causadas por virus. Se logró sintetizar cuatro análogos de los antivirales descritos los cuales incluyen en su estructura al acido cinámico, molécula que se ha reportado que tiene actividad antibacterial, antiviral y anticancer. Para la síntesis se emplearon los fármacos correspondientes como materia prima y cloruro de cinamoílo como modificador estructural. Las reacciones de síntesis de los análogos fueron seguidas empleando técnicas instrumentales como cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC) y diversas técnicas espectroscópicas como FTIR y RMN ^{1}H y ^{13}C, fueron empleadas para la caracterización de las moléculas obtenidas.

ABSTRACT

The synthesis of amantadine, rimantadine and olsetamivir analogs is reported, as part of continuous search and development of new antiviral drugs, for treatment of respiratory infections caused by viruses. The synthesis of four new molecules was achieved, new molecules include a cinnamoyl group added to their primary structure. Cinnamic acid derivatives have been reported to have diverse biological activities such as antibacterial, antiviral and anticancer activities. In order to obtain each new molecule, amantadine, rimantadine and olsetamivir commercial drugs were used as raw material and cinnamoyl chloride was used as the drug structure modifier. All reactions in process controls were followed by chromatography instrumental techniques such as HPLC. Final molecules were characterized by FTIR and NMR ^{1}H y ^{13}C spectroscopic techniques.

Introducción

La influenza, comúnmente llamada gripe, es una de las principales causas de enfermedad y muerte en todo el mundo. Los brotes de gripe ocurren estacionalmente o en forma de pandemia durante el invierno y principios de la primavera, y se pueden desarrollar enfermedades graves en personas vulnerables (Olsen, 2006).

La pandemia de la gripe española, según la historia registrada, es el brote global más devastador entre todas las enfermedades infecciosas. Esta pandemia se cobró la vida de más de 50 millones de personas, una cifra superior al número de muertes asociadas a la segunda guerra mundial. (Pumarola & Anton, 2018).

Una pandemia de gripe podría cobrarse millones de vidas y perturbar por completo todas las actividades sociales en todo el mundo (Stiver, 2004).

Las pandemias de enfermedades respiratorias son raras, pero pueden ocasionar uno de los desastres naturales más devastadores, como el que acaba de ocurrir con la pandemia del COVID-19, la cual ha causado más de 6,297,253 muertes en todo el mundo. (Recuperado en 2022 https://news.google.com/covid19/map?hl=es-419&mid=%2Fm%2F02j71&gl=US&ceid=US%3Aes-419).

De los fármacos antivirales más importantes hoy en día está el Oseltamivir, el cual es un inhibidor de la neuroaminidasa y es uno de los más recomendados por la OMS, se trata de un profármaco que para ejercer su actividad biológica requiere hidrolizarse dentro del organismo. (Normile, 2006).

La 1-adamantilamina (amantadina) y la (α-metil-1-adamantil) metilamina (rimantadina) tienen actividad profiláctica y terapéutica en las infecciones por el virus de la influenza tipo A, e inhiben la replicación del virus en concentraciones micromolares. Su actividad se debe a que inhiben la replicación del virus al bloquear el canal iónico de la proteína M2 de la membrana del virus pequeño. (Zoidis et al., 2006).

El ácido transcinámico se presenta de forma natural en la naturaleza y es el precursor de flavonoides. Tiene un gran potencial terapéutico, ya que tiene actividad antimicrobiana, antifúngica y antitumoral (Rastogi et al., 1998; Said et al., 2004; Neves et al., 2005; Qian et al., 2010).

Se han realizado diversas investigaciones respecto a la utilidad de usar infusiones de canela, que contiene diversos derivados del trans-cinamaldehído, como posibles coadyuvantes en el tratamiento de infecciones por COVID-19. Dichas infusiones también fueron utilizadas en la medicina tradicional persa, para el tratamiento de enfermedades respiratorias (Yakhchali et al., 2021)

En el presente trabajo se sintetizaron 4 nuevas moléculas que contienen en su estructura los fármacos descritos en las figuras 1 y 2, y a los cuales se les adicionó un grupo cinamoilo para obtener el análogo sintético correspondiente.

En este caso se aprovechó el grupo amino que contienen las moléculas de partida siendo este altamente reactivo en las reacciones de sustitución nucleofílica.

Existen varias publicaciones de la síntesis de los análogos de estos fármacos, sin embargo, no se han encontrado reportados a la fecha, análogos que incluyan un grupo cinamoilo como parte de su estructura. Debido a la importancia farmacológica de los derivados del ácido cinámico se propone como modificador estructural en esta investigación (Ruwizhi & Aderibigbe, 2020).

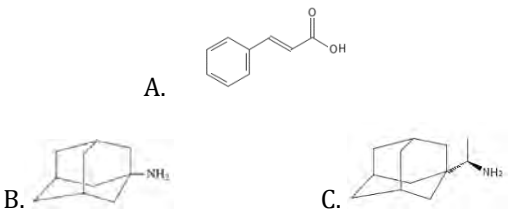


Figura 1. A. estructura del ácido cinámico, B. estructura de la amantadina, C. estructura de la rimantadina.

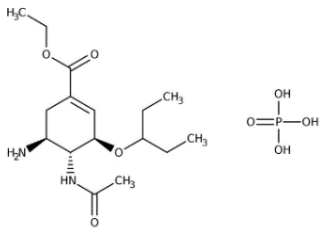


Figura 2. Estructura de fosfato de oseltamivir.

Metodología

Los fármacos empleados se aislaron de tabletas comerciales de las marcas PK-Merz (amantadina), Gabirol (rimantadina) y Alpharma (olsetamivir).

Se emplearon trietilamina (TEA) (Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich), ácido acético (J.T. Baker) bicarbonato de sodio (J.T. Baker), diclorometano (Sigma Aldrich), metanol (Sigma Aldrich), acetato de etilo (Mallinckrodt), fosfato de potasio (J.T. Baker), sulfato de sodio (Sigma Aldrich), cloruro de cinamoilo

(Sigma Aldrich) de grado R.A., así como cloroformo y DMSO deuterados (Sigma Aldrich).

Equipo instrumental

Para el seguimiento de las reacciones se empleó un cromatógrafo de líquidos de alto desempeño marca Agilent, modelo 1220 Infinity II LC, equipado con una columna ODS Hypersil de 150 x 4.6 mm, 5 µm y un detector UV de onda variable.

Los controles de proceso de reacción para los compuestos **1** y **2** se registraron realizando inyecciones de 20 µL de una dilución 1:10 de la mezcla de reacción en metanol, en el cromatógrafo de líquidos. Se utilizó una fase móvil compuesta por una fase acuosa de ácido acético al 1% mezclada con metanol. La corrida inicia con un 35% metanol, se incrementa hasta 80% metanol en 20 minutos y regresa a 35% en un tiempo de análisis de 30 minutos; con un flujo de columna de 1 mL/min y una longitud de onda del detector de 255 nm.

Los cromatogramas de los productos finales (**1,2,3** y **4**) se obtuvieron inyectando los compuestos a una concentración de 1 mg/mL en metanol: agua 90:10.

Los controles de proceso y productos **3** y **4** se analizaron con el mismo método descrito anteriormente, pero en este caso se usó como fase acuosa un buffer de fosfatos 10 mM pH= 2.5 con 0.1% de TEA.

La caracterización estructural se realizó con un espectrofotómetro FTIR marca Agilent, modelo Cary 630, equipado con ATR y un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian de 400 MHz.

Método general para la síntesis de los compuestos 1,2,3 y 4

La síntesis de los compuestos se realizó sometiendo los fármacos previamente aislados a una reacción con cloruro de cinamoilo en diclorometano y empleando una base a baja temperatura, llevándose a cabo una sustitución nucleofílica para obtener el producto de adición del grupo cinamoilo en la molécula de fármaco original. (Figura 3).

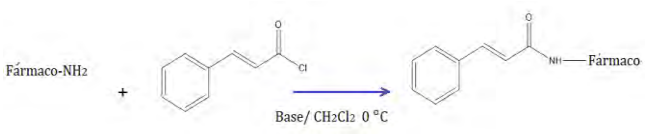


Figura 3. Diagrama de reacción general para obtener los compuestos análogos. **1** (R = oseltamivir), **3**(R = amantadina), **4** (R = rimantadina).

Síntesis del compuesto 1

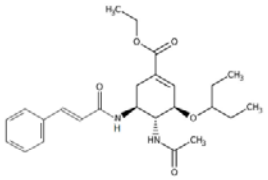


Figura 4. Estructura del compuesto **1.**

El compuesto **1** (figura 4) se preparó colocando en un matraz bola de 50 mL, 75 mg de fosfato de oseltamivir, en diclorometano, se agitó para disolver y se enfrió en un baño de hielo con agitación magnética y una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 4 equivalentes de TEA y 1.2 equivalentes de cloruro de cinamoilo y se dejaron en agitación durante 4 horas hasta llegar a temperatura ambiente.

Se tomaron muestras para verificar el avance de reacción y se analizaron por cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC); y se trabajó la reacción una vez que esta había concluido.

Para la purificación de este producto se realizaron extracciones con diclorometano y agua con $NaHCO_3$, posterior a la extracción se conserva la fase de diclorometano (3x50mL) y se lava con agua para quitarle el posible exceso de $NaHCO_3$. La fase orgánica obtenida se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente, y se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento 73%.

Síntesis del compuesto 2

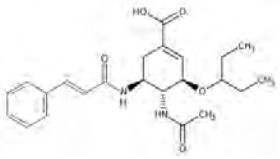


Figura 5. Estructura del compuesto **2.**

El compuesto **2** (figura 5) se preparó colocando en un matraz bola de 50 mL, 50 mg de compuesto **1**, en etanol:agua 80:20, se agitó para disolver y se enfrió en baño de hielo con agitación magnética y atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 5 equivalentes de hidróxido de sodio a partir de una disolución $1 molL^{-1}$ y se dejó en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente.

Se tomaron muestras para verificar el avance de reacción, mismas que se analizaron por HPLC y se trabajó la reacción una vez que esta había concluido.

Para la extracción de producto obtenido se utilizó acetato de etilo y agua, con el pH previamente ajustado a 2 en la fase acuosa con ácido fosfórico diluido. Se realizaron 2 extracciones con acetato de etilo, que posteriormente se secaron con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento 30%.

Síntesis del compuesto 3

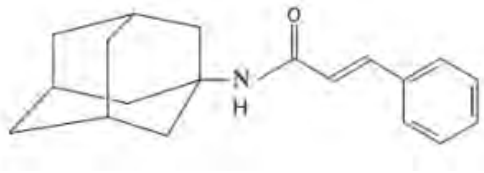


Figura 6. Estructura del compuesto **3.**

El compuesto **3** (figura 6) se preparó colocando en un matraz bola de 50 mL, 100 mg de sulfato de amantadina, en diclorometano, se agitó para disolver y se enfrió en baño de hielo con agitación magnética y atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 3.2 equivalentes de TEA y se dejó en refrigeración durante 10 horas a 5 °C.

Se tomaron muestras para verificar el avance de reacción que se analizaron por HLPC, y se trabajó la reacción una vez que esta había concluido.

La purificación del producto se realizó con 3 extracciones con agua a la que se adicionó $NaHCO_3$, posterior a la extracción se conserva la fase orgánica (3x50mL) y se lava con agua para quitarle el posible exceso de $NaHCO_3$. La fase de diclorometano obtenida se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente, y se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento 60%

Síntesis del compuesto 4

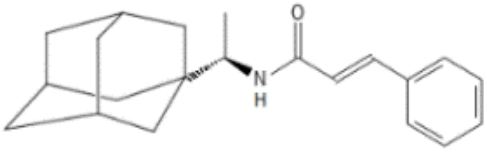


Figura 7. Estructura del compuesto **4.**

El compuesto **4** (figura 7) se preparó colocando en un matraz bola de 50 mL, 100 mg de rimantadina, en forma de clorhidrato en diclorometano, se agitó para disolver y se enfrió en un baño de hielo con agitación magnética y atmósfera de nitrógeno.

Posteriormente se adicionaron 3.2 equivalentes de TEA y se dejó en agitación durante 10 horas hasta que llegó a temperatura ambiente. Se tomaron muestras para verificar el avance de reacción que se analizaron por HPLC, y se trabajó la reacción una vez que esta había concluido. La purificación del producto se realizó con 3 extracciones con agua a la cual se le adiciono $NaHCO_3$; posterior a la extracción se conserva la fase de diclorometano (3x50mL) y se lava con agua para quitarle el posible exceso de $NaHCO_3$. La fase de diclorometano obtenida se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente, y se obtiene un sólido blanco. Rendimiento 65%.

Resultados y discusión

Resultados del análisis cromatográfico de los compuestos

Controles de reacción

En la figura 8 se muestran los cromatogramas de la mezcla de reacción para obtener el compuesto **1**, se puede observar que la reacción es casi instantánea ya que desde el primer control de la reacción queda sólo una pequeña cantidad de la materia prima que es el oseltamivir con un tiempo de retención de 13.9 min. El producto de reacción, compuesto **1** se observa en 17.06 min.

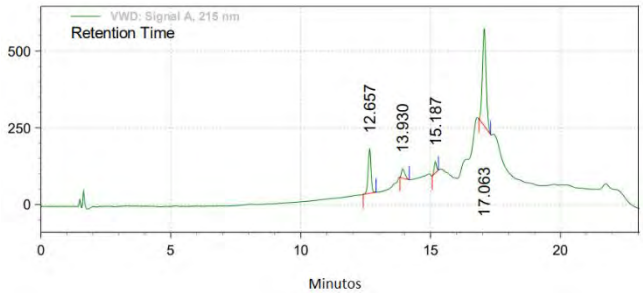


Figura 8. Cromatograma de avance de reacción para la obtención del compuesto **1**.

En general, las tres reacciones de sustitución nucleofílica mostraron ser significativamente rápidas y sólo un poco de materia prima quedó sin reaccionar, misma que equivale a un 11 % de área relativa al área del producto.

En la figura 9 se muestra el cromatograma del control del proceso para obtener el compuesto **3**, en este caso la amantadina no absorbe en la región UV, sin embargo, se puede observar los picos de la formación del producto (18.6 min), así como de la materia prima (16.57min) y el producto de hidrólisis del cloruro de cinamoilo (14.8min). Al término de la reacción ya no se observa incremento del área del pico del compuesto **3**.

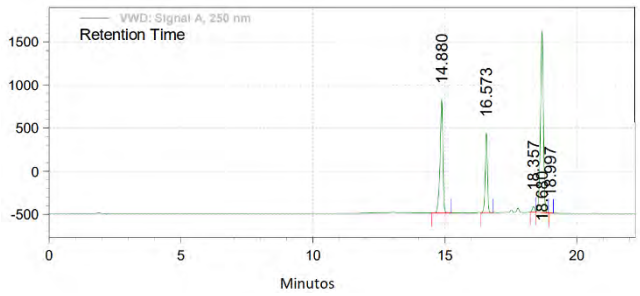


Figura 9. Cromatograma del avance de reacción para la obtención del compuesto **3**, tiempo de retención 18.68 min, el ácido cinámico se observa en 14.88 min y posiblemente el cloruro de cinamoilo o su éster metílico en 16.57 min.

Cromatogramas de los productos finales

Los cromatogramas que se presentan en la figura 10 se obtuvieron de los productos aislados y la pureza cromatográfica se calculó por estandarización de las áreas. Ver tabla 1.

Tabla 1. Tiempos de retención y puntos de fusión determinados en un equipo Fisher-Jones de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Pureza Cromatográfica (%)	Punto de fusión °C
1	17.0	99	218
2	14.8	98	300[d]
3	19.5	99	201
4	18.6	95	167

[d] Se descompone.

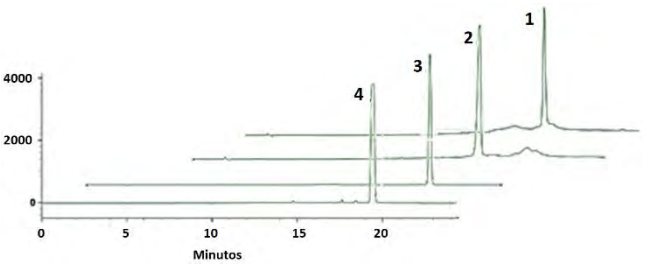


Figura 10. Cromatogramas de los productos finales, compuestos **1**,**2**,**3** y **4**.

Caracterización de los compuestos obtenidos

Compuesto 1

(3R,4R,5S)-4-acetamido-5-cinamamido-3-(pentan-3-iloxi)ciclohex-1-ene-1-carboxilato de etilo. ($C_{25}H_{34}O_5N_2$ M=442.55 $gmol^{-1}$).

FTIR (cm^{-1}), 3265 (N-H), 3100 (=CH), 3060 (=CH), 2967 (C-H), 1714 y 1647 (C=O), 1054 (C-O).

RMN ^{1}H, DMSO-D6: Tripletes (9H) 0.74 ppm, 0.82 ppm y 1.2 ppm, multiplete (4H) 1.3 ppm, singulete (3H) 1.71 ppm, doble de dobles (1H) 2.25 ppm, doble de dobles (1H) 2.60 ppm, multiplete (1H) 3.39 ppm, multiplete (1H) 3.82 ppm, multiplete (1H) 4.04 ppm, multiplete (3H) 4.11ppm, doblete (1H) 6.55ppm, singulete (1H) 6.65 ppm, multiplete (4H) 7.38 ppm, multiplete (2H) 7.52 ppm, doblete (1H) 7.81 ppm, doblete (1H) 7.95 ppm.

El espectro de RMN ^{1}H muestra desplazamientos químicos que integran para 34 protones, información que concuerda con la estructura del compuesto, observándose 2 dobletes en 7.8 y 7.9 ppm los cuales corresponden a los protones de los grupos amida, también se observan 3 tripletes en 0.8, 1.2 y 1.3 ppm que están presentes en la molécula y una señal sencilla que integra para 3 protones y que corresponde al grupo metilo unido a un carbonilo.

Finalmente, los protones que se encuentran en la fracción de ciclohexeno, aparecen como señales dobles de dobles debido a acoplamientos geminales y vecinales.

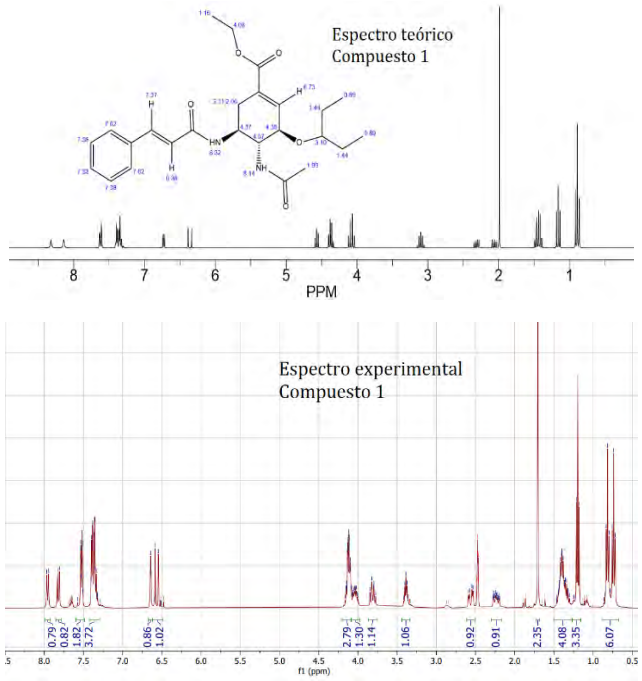


Figura 11. Espectros teórico y experimental del compuesto **1**.

En la figura 11 se realiza la comparación de los espectros de RMN ^{1}H teórico y experimental del compuesto **1**, observándose solo ligeras diferencias en los valores de desplazamiento químico y la obtención de 2 tripletes en diferente valor de desplazamiento químico para los dos metilos ubicados en 0.74 y 0.82 ppm.

Compuesto 2

Ácido (3R,4R,5S)-4-acetamido-5-cinamamido-3-(pentan-3-iloxi)cyclohex-1-ene-1-carboxilico. ($C_{23}H_{30}O_5N_2$, M=414.49 $gmol^{-1}$)

FTIR (cm^{-1}), 3268 (N-H), 3071 (=CH), 2967 (C-H), 1692, 1647 y 1625 (C=O), 1100 (C-O).

RMN ^{1}H, DMSO-D6: Tripletes (6H) 0.74 ppm 0.81 ppm, multiplete (4H) 1.42 ppm, singulete (3H) 1.70 ppm, doble de dobles (1H) 2.20 ppm, doble de dobles (1H) 2.50 ppm, multiplete (1H) 3.38 ppm, multiplete (1H) 3.81 ppm, multiplete (1H) 4.01 ppm, multiplete (1H) 4.08ppm, multiplete (2H) 6.60 ppm, multiplete (4H) 7.34 ppm, multiplete (2H) 7.50 ppm, doblete (1H) 7.80 ppm, doblete (1H) 7.95 ppm, singulete ancho (1H) 12.5 ppm.

El espectro de RMN ^{1}H muestra desplazamientos químicos que integran para 30 protones, información que se correlaciona con la estructura del compuesto ya que durante la hidrólisis del compuesto **1** hay una pérdida de un grupo etilo (5 protones).

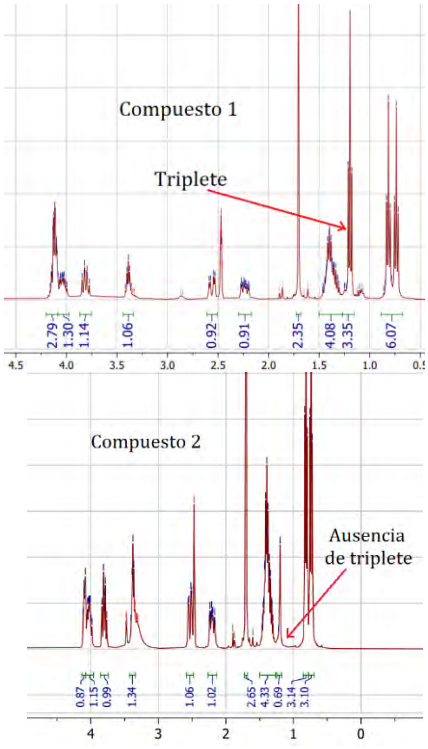


Figura 12. (A) porción del espectro de ^{1}H del compuesto **1**, (B) porción del espectro del compuesto **2**, se observa la ausencia del triplete debido a la pérdida del grupo etilo en el compuesto **1.**

El espectro del compuesto **2** (figura 12) solo presenta ligeras diferencias respecto al espectro del compuesto **1** debido a la pérdida del grupo etilo. También se observa una disminución en el área del desplazamiento químico que aparece en 4.11 ppm en el espectro B) de la Figura 12 y en 12.5 ppm aparece el protón de ácido carboxílico.

Compuesto 3

N-((3s,5s,7s)-adamantan-1-il)cinamamida. ($C_{19}H_{23}ON$ M=281.39 $gmol^{-1}$)

FTIR (cm^{-1}), 3317 (N-H), 3058 (=CH), 3024 (=CH), 2901 y 2849 (C-H), 1615(C=O), 1654 y 1543 (C=C), 1220 (C-N).

RMN ^{1}H, $CDCl_3$: singulete ancho (6H) 1.86 ppm, singulete ancho (9H) 2.07 ppm, singulete (1H) 5.49 ppm, doblete (1H) 6.32 ppm, multiplete (3H) 7.30 ppm, multiplete (2H) 7.40 ppm, doblete (1H) 7.50 ppm.

En el espectro se observan desplazamientos químicos que integran para 23 protones información que concuerda con la estructura del compuesto, observándose 2 señales simples y anchas en 1.86 y 2.07 ppm que corresponden a los protones de la estructura de adamantanoilo. También se observa un singulete ancho en 5.49 ppm el cual corresponde al protón de la amida, en 6.32 y 7.50 ppm se observan los dos protones olefínicos del grupo cinamoilo y también se aprecian los 5 protones del anillo aromático en 7.30 y 7.40 ppm.

Compuesto 4

N-(1-((3r,5r,7r)-adamantan-1-il) etil)cinamamida ($C_{21}H_{27}ON$, M=309.44 $gmol^{-1}$)

FTIR (cm^{-1}), 3317 (N-H), 3058 (=CH), 3024 (=CH), 2967, 2899 y 2847 (C-H), 1621(C=O), 1651 y 1528 (C=C), 1211 (C-N).

RMN ^{1}H, $CDCl_3$: doblete (3H) 1.05 ppm, multiplete (12H) 1.50 ppm, singulete ancho (3H) 1.95 ppm, multiplete (1H) 3.87 ppm, singulete ancho (1H) 5.80 ppm, doblete (1H) 6.49ppm, multiplete (3H) 7.23 ppm, multiplete (2H) 7.45 ppm, doblete (1H) 7.59 ppm.

En el espectro se observan desplazamientos químicos que integran para 27 protones información que se correlaciona con la estructura del compuesto, observándose un doblete en 1.05 ppm y un multiplete en 3.87 ppm señales que corresponden los sustituyentes metilo y metino presentes en la molécula. Se observan igualmente un multiplete y un singulete en 1.50 y 1.95 ppm que corresponden a las señales de los protones de la estructura de la amantadina, también se observa un singulete ancho en 5.80 ppm el cual corresponde al protón del grupo amida, en 6.49 y 7.59 ppm se observan los dos protones olefínicos del grupo cinamoilo y

también se observan los 5 protones del anillo aromático en 7.30 y 7.40 ppm.

Se registró el espectro de RMN ^{13}C para cada uno de los compuestos sintetizados, los cuales se correlacionan con las estructuras propuestas. Esta información ya no se discute en este trabajo, sin embargo, se puede consultar con el autor.

Conclusiones

El principal objetivo que se planteó en el presente trabajo fue la obtencion y caracterización de nuevos análogos de los fármacos empleados, en este caso adicionando una subestructura de ácido cinámico al fármaco original, objetivo que se cumplió. Los compuestos se obtuvieron en general con una pureza aceptable sin requerir mayor purificación que el aislamiento por extracción con disolventes. También los resultados espectroscópicos fueron los esperados ya que la caracterización y asignación de las estructuras fue relativamente directa.

Se pretende continuar con el estudio de las moléculas desarrolladas para determinar si podrán funcionar como profármacos y si la adición del grupo cinamoilo tiene una repercución en su actividad antiviral.

Como se revisó en este trabajo, existen reportes sobre la actividad in-vitro del ácido cinámico comparados con otros fármacos comerciales, además de que esta molécula no se ha reportado que tenga efectos tóxicos lo que la hace idónea para continuar con su uso en el desarrollo de nuevas moléculas con posible actividad farmacológica.

Agradecimientos

Se agradece al jefe del Departamento de Química Analítica, Facultad de Química UNAM, Dr. José de Jesús García Valdés† por el apoyo brindado para la realización del presente proyecto y al Dr. Francisco Hernández Luis, Facultad de Química UNAM, por su apoyo para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear.

Referencias

Neves, F.M., Kawano, C.Y. & Said, S. (2005). Effect of benzene compounds from plants on the growth and hyphal morphology in Neurospora crassa. *Brazilian Journal of Microbiology.* 36: 190–195.

Normile D. (2006) Avian influenza: WHO proposes plan to stop pandemic in its tracks. *Science (Wash DC).* 311: 315–316.

Olsen B., Munster V.J., Wallensten A., Waldenstrom J, Osterhaus A.D., & Fouchier R.A. (2006). Global patterns of influenza a virus in wild birds. *Science (Wash DC).* 312: 384 –388

Pumarola, T. & Anton A. (2018). La Pandemia de gripe de 1918. Una incógnita 100 años después. *Rev Enf Emerg*. 17(2): 63-66.

Qian, Y., Zhang, H.J., Zhang, H., Xu, C., Zhao, J. & Zhu, H.L. (2010). Synthesis, molecularmodeling, and biological evaluation of cinnamic acid metronidazole esterderivatives as novel anticancer agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 18: 4991–4996

Rastogi, N., Goh, K.S., Lionel Horgen, L. & Barrow, W.W., (1998). Synergistic activities of antituberculous drugs with cerulenin and trans-cinnamic acid against Mycobacterium tuberculosis. *FEMS Immunology and Medical Microbiology*. 21: 149–157.

Ruwizhi N. & Aderibigbe B.A.. (2020). Cinnamic Acid Derivatives and Their Biological Efficacy. *International Journal of Molecular Sciences*. 21, p.5712.

Said, S., Neves, F.M., Griffths &A.J.F., (2004). Cinnamic acid inhibits the growth of the fungus Neurospora crassa, but is eliminated as acetophenone. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 54: 1–6.

Stiver H.G. (2004) The threat and prospects for control of an influenza pandemic. *Expert Rev Vaccines*. 3: 35– 42.

Yakhchali M., Taghipour Z., Ardakani M. M., Vaghasloo M. A., Vazirian M. & Sadrai S. (2021). Cinnamon and its possible impact on COVID-19: The viewpoint of traditional and conventional medicine. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 143, 1122221.

Zoidis G, Fytas C., Papanastasiou l., Foscolos G.B., Fytas G., Padalko E., Clercq E., Naesens L., Neytsb J. & Kolocourisa N. (2006). Heterocyclic rimantadine analogues with antiviral activity. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 14: 3341-3348.

Página web:

Los datos y estadísticas sobre COVID-19, provienen de ministerios de salud de los Gobiernos, The New York Times y otras fuentes autorizadas, según cómo se asignen.

https://news.google.com/covid19/map?hl=es-419&mid=%2Fm%2F02j71&gl=US&ceid=US%3Aes-419

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Comparación biosensors electroquímico de ADN basados en matriz de grafito y SPE

Alarcón Angeles Georgina, Tapia Espitia Diana, Gómez Hernández Martín, Hurtado Y de la Peña Marcela

Universidad Autonoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biologicos. Calzada del Hueso 1100 colonia Villa Quietud, Alcaldí aCoyoacan Ciudad de Mexico C.P. 04960 Mexico.

*Autor para correspondencia: galarcon@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-3275-432X

Recibido:
12/junio/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Biosensor,
ADN,
electroquí mica,

Keywords:
Biosensor,
DNA,
electrochemistry

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de biosensores electroquímicos de ADN y se evalúa la reproducibilidad y estabilidad del ADN inmovilizado sobre el sustrato, mediante voltamperometría diferencial de pulso. Se describe el diseño, construcción de los biosensores en electrodos impresos y electrodos de grafito, empleando inmovilización por adsorción física y matriz de grafito, se reporta la evaluación diferentes técnicas de inmovilización empleadas. Los resultados muestran que los biosensores basados en matriz de grafito presentan una mejora en la señal del ADN, mientras que en electrodos impresos se observa inactivación electroquímica del ADN, por lo que se sugieren como electrodos portátiles de un sólo uso. Los resultados mostraron la mejor inmovilización del ADN es en biosensores de matriz de grafito, mostrando reproducibilidad y repetibilidad menor al 10%, la estabilidad de los biosensores muestra que la señal del ADN disminuye en un 18% respecto a la señal de inicio, en un periodo de 4 semanas.

ABSTRACT

In this work, the development of electrochemical DNA biosensors is presented and the reproducibility and stability of DNA immobilized on the substrate is evaluated by differential pulse voltammetry. The design, construction of the biosensors in screen printed electrodes and graphite, using immobilization by physical adsorption and graphite matrix, is described, the evaluation of different immobilization techniques used is reported. The results show that biosensors based on graphite matrix present an improvement in the DNA signal, while electrochemical inactivation of DNA is observed in screen printed electrodes, which is why they are suggested as single-use portable electrodes. The results showed that the best immobilization of DNA is in graphite matrix biosensors, showing reproducibility and repeatability of less than 10%, the stability of the biosensors shows that the DNA signal decreases by 18% compared to start signal, in a period of 4 weeks.

Introducción

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es el portador de la información genética de la herencia biológica, son secuencias de ácido nucleico las cuales son diferentes para cada organismo vivo, sea un virus o patógeno, que ayudan al reconocimiento y diferenciación de distintas enfermedades (Liu et al., 2012).

Por otra parte, en el desarrollo de nuevos fármacos resulta de vital importancia realizar estudios sobre la interacción de los fármacos con el ADN ya que es una característica importante de la farmacología y juega un papel fundamental en la determinación de los mecanismos de acción y el diseño de fármacos más eficaces y específicamente dirigidos con menos efectos secundarios.

En este sentido, los investigadores se han dado a la tarea, de buscar alternativas prometedoras que permitan explorar los eventos de reconocimiento relacionado con ADN, por lo que los biosensores son herramientas que permiten comprender con más detalle los aspectos fundamentales de estas reacciones biológicamente importantes (tipo de interacción o bien el daño a ADN), y que además son confiables, asequibles y de bajo costo. El uso de biosensores es viable para el análisis *in vitro* (De la Cruz, 2019) permitiendo un seguimiento simple a un menor costo en comparación con un análisis *in vivo*.

Un biosensor es un dispositivo analítico que incorpora un elemento de reconocimiento biológico a un transductor, para producir una señal utilizada para la detección de un analito o bien para medir su concentración (Lei et al., 2006).

La búsqueda de herramientas alternativas más generales, para el estudio de interacciones de fármaco-ADN, ha conducido al desarrollo de biosensores electroquímicos basados en ADN, ya que, a partir de cambios en la señal electroquímica como los desplazamientos de potencial o cambios en la corriente, es posible asociar el tipo de interacción.

Los biosensores basados en ADN proporcionan una detección rápida, simple, económica, sensible y selectiva de la interacción fármaco-ADN (Sohrabi et al., 2016).

Por otra parte, las estrategias de inmovilización del ADN y el mecanismo de detección electroquímica son dos de los aspectos más importantes que deben considerarse antes de desarrollar un sensor de ADN electroquímico, y se espera que sean altamente selectivos y sensibles (Rashid & Yusof, 2017).Por lo que, en este trabajo se presenta la comparación entre biosensores de ADN, aplicando diferentes métodos de inmovilización (física y electroquímica) de ADN para la construcción de biosensores electroquímicos, se evalúa la inclusión de nanopartículas de oro, así como la inmovilización de ADN en una matriz de grafito. Se evaluó la reproducibilidad y la estabilidad del biosensor. La evaluación de los biosensores se realiza por la técnica electroquímica voltamperometría diferencial de pulso (VDP).

Metodología

Reactivos e instrumentos

Sales de fosfato, NaCl, NaOH, HCl,. Se usó ADN de cadena simple de esperma de salmón (ADNss) disponible comercialmente. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico de la marca Sigma aldrich. Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura con una resistividad de 18.2 MΩ·cm, sistema miliQ.

Construcción de biosensores ADN por adsorción física

Para la construcción de los biosensores, bajo el esquema electrodos impresos (SPE), se realizaron diluciones de ADN (single stranded (ADNss) from salmon testes), se preparó una solución pesando 5 mg de ADN por 1 mililitro de buffer de fosfatos pH 7.5, la solución fue homogeneizada en un agitador térmico para microtubos Thermo-Shaker TS-100 Biosan®. Siendo 5 mg/ml la concentración al 100% de ADN, se prepararon sistemas de concentración del 60, 80, 120 y 140% de ADN. Todas las soluciones se mantuvieron a una temperatura constante de refrigeración a 4° C.

Inmovilización de ADN sobre SPE por adsorción física

La inmovilización del ADN se llevó a cabo colocando 10 µl de la solución de ADN, a la concentración correspondiente, sobre la superficie del electrodo de trabajo del SPE. Se dejó secar y se lavó antes de cada medición.

Inmovilización de ADN sobre SPE por electrodeposición

Se coloco 1 gota (10 µL) de solución de ADN [5 mg/mL] y se leyó con un tiempo y potencial de deposición de 100 s y +0.5 V, respectivamente, un intervalo de tiempo de 0.5 s y aplicando un potencial de +1.4 V utilizando el software Dropview 8400®.

Inmovilización en matriz de grafito

Se utilizó el mismo procedimiento de preparación de ADN, y se pesó en una balanza analítica 250 mg de polvo de grafito grado microcristal (partículas de 5-20 um de diámetro) con un conglomerante como el nujol (aceite mineral) en proporción 1:1, para la preparación de cada

biosensor se pesaron 10, 20, 30 mg de una solución de ADN [100 mg/mL]. Los biosensores con nanopartículas de oro (AuNPs) se realizaron de la misma manera, a reserva de adicionar 25 uL de una solución de AuNPs (20 nm). Todo lo anterior se mezcló homogéneamente hasta formar una pasta de trabajo semi sólido, posteriormente se empaquetó en un tubo plástico de 3 mm de diámetro y se colocó un conector eléctrico, para su evaluación en una celda típica de tres electrodos con un potenciostato Autolab PGSTAT302N.

Resultados y discusión

Evaluación biosensor de ADN SPE

La señal de los biosensores de ADN fue obtenida por la técnica electroquímica VDP, en la Figura 1 se observa el voltamperograma que se llevó a cabo con un barrido de potencial mostrando el primer pico definido correspondiente a la guanina en +0.85V para una concentración de 3 mg/mL (60%) donde se puede observar el aumento de pico de intensidad de corriente en función de la concentración de las soluciones evaluadas, seguido del pico correspondiente a la adenina a un potencial de +1.12 V. Como se observa en la figura, los incrementos en la señal en función de la concentración son muy pequeños, teniendo una sensibilidad de 0.037 y 0.12 uA/[mg/ml], para guanina y adenina respectivamente.

Este tipo de biosensor muestra una desventaja al evaluar la repetibilidad ya que al limpiar la superficie del electrodo con agua destilada y volver a hacer la lectura, estos ya no muestran señal bajo las mismas condiciones de temperatura y pH, por lo que se puede señalar que el biosensor SPE es de 1 solo uso.

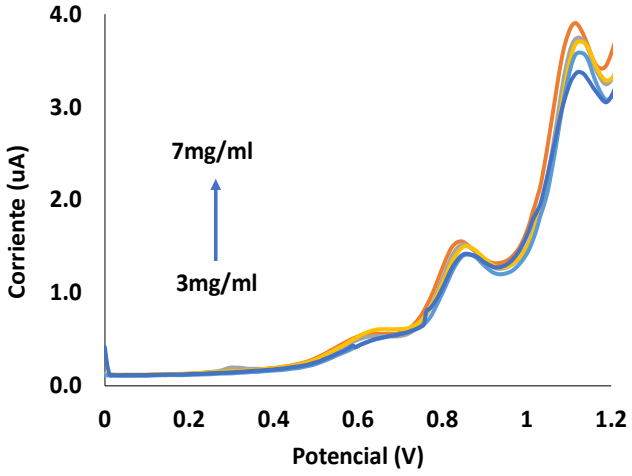


Figura 1. Voltamperograma diferencial de pulso de ADN en concentraciones de 60 a 100% electrodo impreso, en buffer de acetatos pH 4.5.

Evaluación biosensor de ADN sobre SPE por electrodeposición

De acuerdo con Moser (1997), una estrategia para mejorar la adsorción de los biosensores electroquímicos consiste en electrodepositar el ADN sobre la superficie del electrodo, para ello se aplica un sobrepotencial durante un tiempo establecido, lo que permite realizar una deposición selectiva; para la inmovilización de ADN por electrodeposición sorbe SPE se colocó 1 gota (10 µL) de solución de ADN [5 mg/mL] y se aplicó un tiempo de deposición de 100 s, a un potencial aplicando de +1.4 V, el biosensor fue evaluado con la respuesta analítica y como resultado se obtuvo el voltamperograma mostrado en la Figura 2.

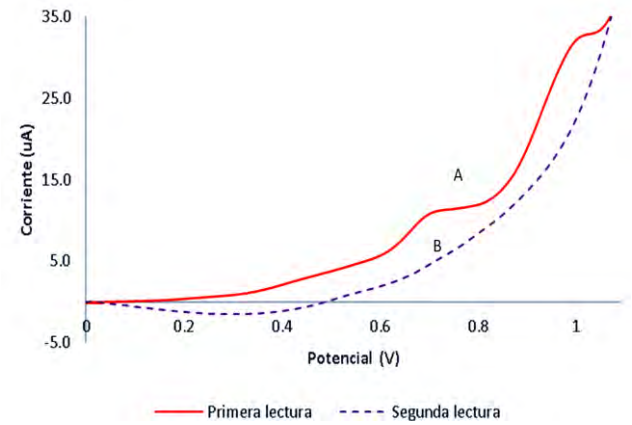


Figura 2. Respuesta de la señal del biosensor de ADN por electrodeposición sobre SPE en buffer de acetatos pH 4.5**.**

La estrategia de inmovilización con electrodeposición, mostró un aumento significativo sobre la corriente de lectura de ADN (Figura 2A) en comparación con la adsorción pasiva de la Figura 1, esto se debe a que se logró la electrodeposición aumentando el tamaño de los picos anódicos del ADN que corresponden a la guanina y adenina en +0.72 V y +1.02 V respectivamente. Sin embargo, al finalizar la primera lectura con el biosensor y realizar un lavado con agua destilada para volver a obtener la lectura del ADN, el sensor no mostró señal alguna, Figura 2B, por lo que se considera que el ADN se pasiva después de la primera lectura y por tanto se puede considerar que es de un sólo uso.

Evaluación biosensor de ADN matriz de grafito

El comportamiento redox del ADN inmovilizado en el electrodo de grafito mostró dos picos de oxidación de los residuos de guanina y de adenina que, de acuerdo con

Brett, A., et al., la oxidación de guanina ocurre a un potencial de +0.84 V ya que es la base más fácil de oxidar de todas las bases de ADN y en los siguientes picos se deben a la oxidación de la adenina a +1.16 V. En el voltamperograma registrado de ADN [1.8 mg/mL] (Figura 3a) se visualiza e identifica los picos anódicos correspondientes a la oxidación de las bases, que por los datos obtenidos en el voltamperograma y lo citado, se puede afirmar que corresponden a guanina y adenina respectivamente. Y debido a que no fue posible observar las señales de otras bases bajo estas condiciones experimentales, el análisis se realizó siguiendo las bases púricas. La ventaja de este biosensor es que permite regenerar la superficie por lo que la señal del ADN permanece después de cada limpieza, lo que permite el multi-análisis (Figura 3linea punteada azul).

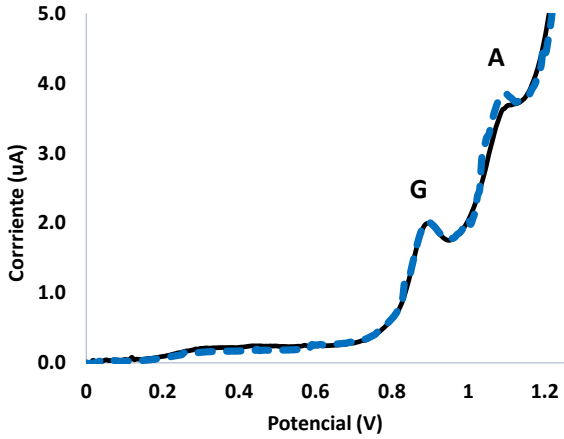


Figura 3. VDP del biosensor de ADN basado en un electrodo de grafito con ADN (línea negra) de concentración de 1.8 mg/cm^3 mostrando los picos anódicos en +0.8 V y +1.1 V correspondientes a guanina y adenina respectivamente. Señal del Biosensor de ADN después de la limpieza (línea azul)

Para verificar si la señal del ADN a través de las bases púricas es lineal en función de la concentración, se prepararon biosensores a 3 diferentes concentraciones: 0.9, 1.81 y 2.72 mg/cm^3. Usualmente la mejor forma de cuantificar ADN es a través de los residuos de las bases púricas; en este caso para adenina, el intervalo de concentraciones que se tiene de residuos de adenina se encuentra entre 150 y 250 µg/ml con base al estándar de adenina, siendo un intervalo lineal con r^2 =0.98 (Figura 4, inserto).

La señal del biosensor mostró mayor sensibilidad en la señal de adenina (+1.16 V), mientras que la señal de guanina permaneció sin cambios significativos (Figura 4). Los resultados sugieren que esta estrategia de inmovilización tiene algunas limitaciones.

Para la mejora de la sensibilidad en la detección y de amplificación de la señal, el uso de nanomateriales brinda más oportunidades en la construcción de sensores electroquímicos basados en ADN, se sabe que las nanopartículas de oro pueden aumentar la tasa de transferencia de electrones mejorando su sensibilidad, por lo que la siguiente estrategia en la inmovilización fue incluir en el biosensor nanopartículas de oro. En la Figura 5, se presenta una comparación de la señal de ADN bajo las mismas condiciones experimentales y la misma concentración de ADN.

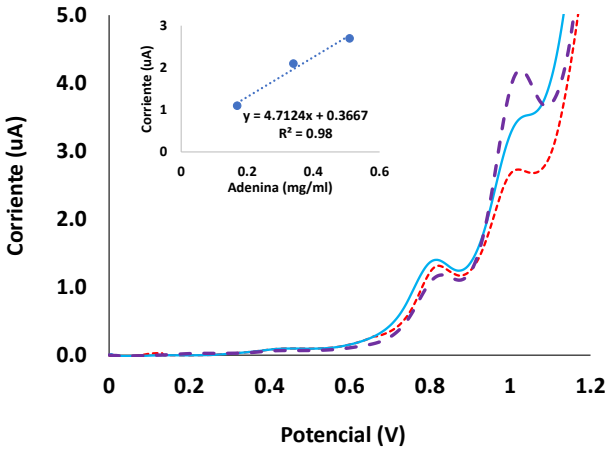


Figura 4. VDP de ADN en concentraciones de 0.9 (rojo), 1.81 (azul) y 2.72mg/cm^3 (morado), en buffer de acetatos pH 4.5. Inserto: Curva de calibración de adenina después de tratamiento matemático para restar la contribución de la señal de guanina y el blanco a la señal de adenina.

La comparación con el electrodo tratado solo con ADN, el electrodo ADN+AuNPs el pico en potencial +0.8 V corresponde a guanina una señal bien definida, en cuanto a la señal de adenina la señal es mayor sin AuNPs, por lo que las AuNPs no amplifican la señal de ADN en estos biosensores, por el contrario, cuando se evaluó el mismo sensor con una cantidad mayor, se encontró interferencia entre la señal de las bases púricas y la señal de la AuNPs ya en concordancia con Ivanova et al, (2010) las AuNPs presentan una señal en un potencial de +0.8 V, interfiriendo con la guanina.

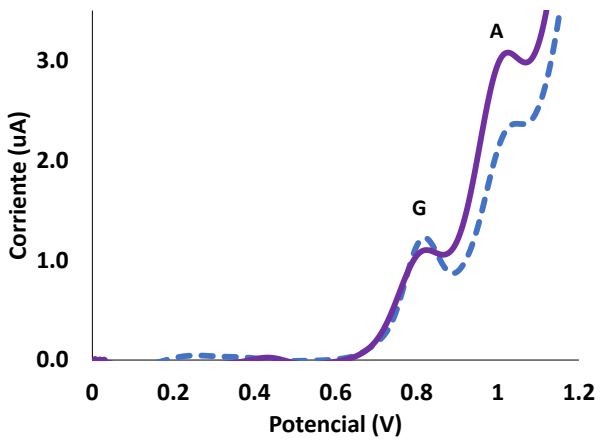


Figura 5. VDP de ADN (1.81 mg/ml) con AuNPs (línea punteada azul) de ADN (línea morada), en buffer de acetatos a pH 4.45.

A partir de los resultados obtenidos se encontró que la mejor estrategia es el biosensor de matriz grafito, por lo que se evaluó la repetibilidad de las mediciones de un mismo electrodo, Tabla 1. Ya que se encontró que las mediciones presentan una desviación estándar relativa (DSR) en la corriente menor al 10%. Por otra parte, la reproducibilidad de 3 electrodos con 3 mediciones arrojo una DSR del 12%. La evaluación de la estabilidad de los biosensores mostro que después de 4 semanas de almacenamiento la señal del ADN pierde entre el 15 y 20%, Tabla 2.

Tabla1. Repetibilidad de la señan del biosensor de ADN matriz de grafito (mismo electrodo, ADN 0.9 mg/ml).

Repetición	Guanina (uA)	Adenina (uA)
R1	1.89	3.31
R2	2.00	3.69
R3	1.81	3.51
R4	1.91	3.28
R5	2.01	3.85
R6	1.77	3.86
Promedio	1.90	3.58
DE	0.10	0.26
DSR	5.20	7.23

Tabla 2. Estabilidad de los biosensores (ADN 1.81 mg/ml).

Estabilidad 4 semanas				
Biosensor	Guanina		Adenina	
	Corriente /µA	% señal	Corriente /µA	% señal
B1	1.76	78.72	5.015	97.37
B2	1.84	84.96	5.237	83.69
B3	1.46	79.87	4.65	93.44
Promedio	1.68	81.18	4.97	91.50
DE	0.20	3.32	0.30	7.04
DSR	12.02	4.09	5.97	7.69

Conclusiones

De acuerdo con los resultados se encontró que los biosensores basados en métodos como adsorción física y electrodeposición permiten inmovilizar al ADN, sin embargo, son biosensores desechables (de un solo 1 uso); en el caso de la inmovilización por electrodeposición el evento de unión del ADN en la superficie del electrodo es debido al flujo de electrones, por lo que el biosensor se pasiva una vez que ya no hay flujo, por lo que, se requiere de una reactivación, así que, su uso continuo no es viable por lo tanto, se considera un biosensor desechable, barato, reproducible, sensible y convirtiéndolo en un dispositivo portátil que puede ser adaptado a aplicaciones concretas. Mientras que los biosensores de matriz de grafito son una alternativa nueva, que entre sus características se encontró buena reproducibilidad, repetibilidad y estabilidad. Por los materiales usados para su construcción, este biosensor es de fácil construcción, fácil manejo y de bajo costo, además es apto para su uso como herramienta analítica en campos como la farmacología.

Agradecimientos

GAA desea expresar su agradecimiento al CONACyT por el reconocimiento y apoyo como SIN-1.

Referencias

De la Cruz Morales K., Alarcón-Angeles G., Merkoçi A. (2019). Nanomaterial-based sensors for the study of DNA interaction with drugs. *Electroanal.* 31: 1845-1867.

Huang, Y., Yao, Y., Wang, Y., Chen, L.; Zeng, Y.; Li, L.; Guo, L. (2022) Strategies for Enhancing the Sensitivity of Electrochemiluminescence *Biosensors. Biosensors,* 12: 750.

Ivanova, O. S., & Zamborini, F. P. (2010). Electrochemical size discrimination of gold nanoparticles attached to glass/indium– tin-oxide electrodes by oxidation in bromide-containing electrolyte. *Anal. Chem*. 82: 5844–5850

Lei Y., Chen W., Mulchandani A. (2006); Microbial biosensors. *Anal. Chim Acta.* 568:200–210.

Liu A., Wang K., Weng S., Lei Y., Lin L., Chen W., (2012) Development of electrochemical DNA biosensors. *TrAC Trends Anal. Chem.* 37: 101–111.

Moser I., Schalkhammer T., Pittner F., Urbana G. (1997). Surface techniques for an electrochemical DNA biosensor. *Biosen. Bioelectronics.* 12: 729-737

Sohrabi N., Alireza Valizadeh A., Farkhani M. S., & Akbarzadeh A., (2016); Basics of DNA biosensors and cancer diagnosis. *Artificial Cells, Nanomed. Biotech..* 44: 654-663.

Rashid J. I. A., Yusof N. A. (2017); The strategies of DNA immobilization and hybridization detection mechanism in the construction of electrochemical DNA sensor: A review. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 16: 19-31.

Química de Productos Naturales

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022
http://revistatediq.azc.uam.mx

Año 8
Número 8

Crecimiento de Fusarium sp. en presencia de aceite esencial de *Citrus sinensis (L.)*

Santiago Santiago Martha Angelica, Molina González María Graciela

Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Laboratorio de Investigacion Científica II y V y Laboratorio de Coleccion de Cultivos Bacterianos. Av. De los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de Mexico, C.P. 02200. Mexico.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx ORCID :0000-0003-0876-7428

Recibido:
12/julio/2022

Aceptado:
27/enero/2022

Palabras clave:
Aceite esencial,
Citrus sinenesis,
Fusarium sp.

Keywords:
Esencial oil,
Citrus sinensis,
Fusarium sp.

RESUMEN

Los aceites esenciales de *Citrus sinensis* presentan propiedades antimicrobianas que dependen del método de extracción y el origen de la planta. El objetivo fue extraer el aceite esencial de *Citrus sinensis* obtenida en la CDMX, mediante arrastre de vapor para evaluar su efecto en *Fusarium* sp, así como determinar los compuestos químicos por pruebas fitoquímicas cualitativas. Se estimó el crecimiento micelial de *Fusarium* sp, al medir el diámetro. El rendimiento del aceite esencial fue de 0.06%. Las pruebas cualitativas indicaron la presencia de terpenos, de aldehídos y cetonas. La concentración de aceite esencial de 3.5% inhibió el crecimiento de *Fusarium* sp, mientras que las concentraciones de 1 y 2.5% promovieron su crecimiento. *Fusarium* sp utilizó el aceite esencial como sustrato a bajas concentraciones, y a los tres días la concentración más alta inhibió el crecimiento.

ABSTRACT

Citrus sinensis essential oils have antimicrobial properties, they depend on the extraction method and the origin of the plant. The objective was to get the essential oil of *Citrus sinensis* bought in Mexico City, by steam dragging and to evaluate its effect on *Fusarium sp.*, as well as to determine the chemical compounds by qualitative phytochemical tests. *Fusarium* mycelial growth was evaluated by measuring the diameter. A 0.06% yield of the essential oil was obtained. Qualitative tests indicated the presence of terpenes, aldehydes, and ketones. The essential oil concentration of 3.5% inhibited the growth of *Fusarium* sp, while the concentrations of 1 and 2.5% promoted its growth. *Fusarium* sp essential oil was used as a substrate at low concentrations, and after three days the highest concentration inhibited growth.

Introducción

Las plantas producen diversos compuestos que utilizan como mecanismos de defensa contra el daño ocasionado por microorganismos, un ejemplo son los aceites esenciales (León et al., 2015; Camacho-Escobar et al., 2020). El aceite esencial es una sustancia líquida, oleosa, volátil, generalmente insaponificable, sensible a la luz y a la temperatura extrema (Cabrera, 2004; Denkova-Ksotova et al., 2020; Perczak et al., 2019). Se localizan en reservorios especiales dentro de la planta; hojas, raíces, tallos, semilla, corteza, en las flores y frutos. Son mezclas complejas de cetonas, aldehídos aromáticos, alcoholes y ésteres, fenoles e hidrocarburos como; terpenos y sesquiterpenos (Liu et al., 2019). Los terpenos que incluyen en mayor proporción al limoneno, β-linalol, β-pineno y otros componentes minoritarios, son un grupo de moléculas cíclicas insaturadas, denominados monoterpenos hidrocarbonados, se encuentran en los aceites naturales, localizados en los frutos cítricos provenientes del flavedo del limón y la naranja obtenidos mediante destilación presentan actividad biológica (Denkova-Ksotova et al., 2020).

Los aceites esenciales se utilizan en la industria de alimentos perfumería, bebidas, cosméticos, licores, fármacos, como preservadores de comida, insecticidas y fungicidas, (Torres-Alvarez, 2017) dado que tienen una gran variedad de propiedades: antioxidante, antibacterial, bacteriostático, antiinflamatorio, insecticida y antifúngico (Liu et al., 2019; Denkova-Ksotova et al., 2020). Los aceites esenciales por su naturaleza lipofílica y bajo peso molecular, causan daño estructural en los microrganismos, además de inhibir algunas de sus enzimas, o presentar cambios en el intercambio de electrones (Guédez et al., 2014; Perczak et al., 2019). A estas características se le atribuyen el efecto inhibitorio sobre hongos postcosecha como *Aspergillus, Penicillium y Fusarium* (Martínez et al, 2015; Mozón y Rodríguez, 2010).

Los hongos del género *Fusarium* producen metabolitos tóxicos que ocasionan problemas de salud en los seres humanos y en los animales, además son patógenos importantes durante el transporte, almacenamiento, la comercialización, y en la pudrición postcosecha de frutas y hortalizas causando perdidas económicas (Martínez et al, 2014; Mozón y Rodríguez, 2010; Perczak et al., 2019). Actualmente para el control de *Fusarium* se ha propuesto el uso de compuestos extraídos de las plantas con acción antifúngica que pueden ser efectivos e inocuos, además que permitan preservar alimentos o bebidas, o que puedan tener aplicación en diferentes áreas industriales o en el manejo de residuos orgánicos.

Es necesario contar con métodos eficientes para la producción de aceites esenciales en pequeña y gran escala, probándolas en diferentes cepas fúngicas. Por lo tanto, la validación tanto del tipo de aparato para extraer aceites esenciales, así como la respuesta del microorganismo probado, puede indicar la concentración y el equipo que se utilice en laboratorio para su obtención (Denkova-Ksotova et al., 2020).

El método de extracción utilizado para obtener el aceite esencial cambia su composición química y sus propiedades y pueden influir en la actividad biológica del mismo. Otros factores que afectan el contenido de los aceites esenciales son las diferencias genéticas entre variedades y especies de plantas, el tipo de suelo del cultivo, el estado de madurez del fruto y el ambiente en donde se desarrollan los árboles (Torres-Alvarez et al., 2020; Perczak et al., 2019; Liu et al., 2019 y Denkova-Ksotova et al., 2020). Es importante la exploración de recursos vegetales nativos y tolerados de cada país, en este caso México.

La naranja es el cítrico que más se produce y comercializa a nivel mundial, es parte importante de la dieta de los mexicanos, además genera empleos e ingresos para el país (www. gob.mx). Los trabajos realizados sobre la extracción de aceite esencial del pericarpio de la naranja han sido evaluados en países como Venezuela, Colombia, China, España, Estados Unidos, en el caso de México la información sobre aceites esenciales está enfocada en bacterias de interés clínico humano y animal, uno de los estudios es el de Ramírez et al., 2019 quienes estudiaron el efecto inhibitorio de los aceites esenciales de *Citrus sinensis* en *Streptococcus mutans* y *Staphylococcus epidermidis*, estos autores mencionan dos trabajos realizados con aceites esenciales en bacterias, pero falta evaluar el efecto de estos aceites en hongos como *Fusarium*, cabe resaltar el hecho que el cambio del ambiente en donde se desarrolla la planta promueve diferencias en los compuestos químicos de las naranjas mexicanas.

La pregunta de investigación fue ¿El aceite esencial del pericarpio o flavedo de *Citrus sinensis* L., obtenida de un mercado local de la CDMX tendrá efecto en el crecimiento de *Fusarium* sp? Por lo que el objetivo de investigación fue extraer el aceite esencial de naranja mediante arrastre de vapor y evaluar el efecto del aceite esencial de *C. sinensis* en el crecimiento de *Fusarium* sp, así como determinar los compuestos presentes en el aceite mediante pruebas cualitativas.

Metodología

Rendimiento del fruto

Se adquirió *C. sinensis* de expendios de verduras en la Ciudad de México, se eligieron los frutos con menor madurez de gran tamaño, con una coloración amarillo verdosa, y que preferentemente estuvieran ambientes congelados, estas se lavaron y se cortó el pericarpio en fragmentos para obtener el aceite esencial utilizando 237 g del flavedo del fruto mediante arrastre de vapor con un equipo construido y adaptado en la Facultad de Estudios Superiores Iztacala. El flavedo obtenido se pesó en una balanza digital antes de colocarlo en el equipo de arrastre de vapor, para posteriormente obtener el rendimiento de la planta, mediante la siguiente formula (Liu *et al*., 2019).

$$\%\ Rendimiento\ de\ la\ \text{extracción} = \frac{Masa\ en\ gramos\ (g)\ del\ aceite\ esencial\ obtenido}{Peso\ en\ gramos\ (g)del\ material\ fresco\ (flavedo)}\ X\ 100$$

Pruebas fitoquímicas cualitativas

Se realizaron dos pruebas fitoquímicas cualitativas para determinar los metabolitos que constituyen el aceite esencial obtenido: la prueba de Baeyer para detectar insaturaciones y dobles enlaces, y la prueba para aldehídos y cetonas mediante el reactivo de Brady (Ngan, 2022; Grande 2013).

Evaluación del crecimiento micelial

Se evaluó el efecto del aceite esencial de naranja en el crecimiento micelial de *Fusarium in vitro*, a través de la medición del diámetro del crecimiento radial. La cepa de *Fusarium* sp fue donada por el laboratorio de Biogeoquímica de la UBIPRO de la FES Iztacala UNAM. La actividad antifúngica del aceite esencial se probó usando la técnica de crecimiento radial, se tomó un volumen determinado de aceite esencial para obtener diferentes concentraciones de 1.0, 2.5, y 3.5 %, que se adicionaron al medio de crecimiento PDA, inmediatamente después se vertieron en placas Petri de 9 cm de diámetro, a temperatura ambiente. Cada concentración tuvo 5 réplicas, más las placas de PDA sin aceite esencial. Los discos con micelio de 0.5 cm de diámetro de *Fusarium* sp., se tomaron de un cultivo de 7 días de un medio con BHI, se transfirieron al centro de la placa Petri. Los tratamientos se incubaron a 30 ° C y se evaluaron por 7 días. El diámetro del crecimiento de la colonia se midió cada tercer día con un vernier digital, obteniéndose 3 lecturas, una de ellas con un día de diferencia (Guédez et al., 2014; Tapia y Amaro, 2014).

Resultados y discusión

Se obtuvo un 0.06% de rendimiento del aceite esencial a partir de 237 g de flavedo de naranja, en comparación León et al., 2015 obtuvo un mayor porcentaje de aceite esencial de naranja de Cartagena Colombia con 0.42 % a partir de 500 g mediante hidrodestilación por arrastre de vapor, mientras que Guédez et al., 2014 obtuvieron un rendimiento de 0.53 %, con 500 g de tejido fresco de naranja cultivada en los Andes Venezuela, utilizando la técnica de hidrodestilación asistida por microondas. Así que la diferencia con nuestros resultados puede deberse a los cambios ambientales donde se desarrolla el fruto, el tiempo de almacenamiento del fruto, la etapa fenológica de recolecta del fruto y la técnica de extracción utilizada que pueden modificar la composición química, entre otros factores.

Componentes de aceite esencial

Las propiedades químicas del aceite esencial están relacionadas con la presencia de alcoholes aldehídos, ésteres, cetonas y terpenos que le proporciona propiedades antifúngicas (Tepe *et al*., 2005). El aceite esencial de *Citrus sinensis* obtenido por hidrodestilación, mostró mediante la prueba de Baeyer la presencia de insaturaciones en los compuestos presentes en el aceite como el ácido linoleico y oleico, adicionalmente se obtuvo un precipitado amarillo-naranja indicativo de la presencia de aldehídos y cetonas (Fig. 1), quizá esté presente hexanal y carvona como otros autores han descrito que están presentes en el aceite esencial de naranja. León et al., 2015 y Liu et al., 2019 mencionan que en este aceite hay mayor proporción de monoterpenos como limoneno, β mirceno y α pineno obtenidos mediante hidrodestilación por arrastre de vapor, a estos monoterpenos se les ha atribuido la propiedad antimicrobiana (Torres-Álvarez et al., 2020). Las pruebas cualitativas, fueron de utilidad para conocer de manera rápida la presencia o ausencia de los tres analitos, lo que sustento el ejercicio del bioensayo de inhibición.

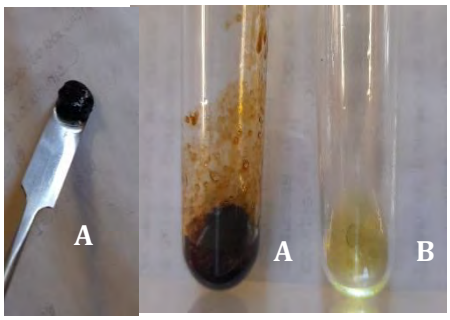


Figura 1. Presencia de insaturaciones (A) aldehído y cetonas (B), en el aceite esencial del pericarpio de *Citrus sinensis.*

Con la finalidad de saber las concentraciones de terpenos, aldehídos y cetonas causantes del efecto en el comportamiento del crecimiento de *Fusarium* sp, es importante considerar la cuantificación de estas biomoléculas. Solo se tiene que considerar que, para ello, es necesario contar con un espectro de infrarrojo y otros recursos especializados. Sirva este señalamiento para resaltar la importancia de este trabajo para ejecutar experimentos en docencia o laboratorios con recursos limitados.

Crecimiento de *fusarium* sp en presencia de *Citrus sinensis*

El efecto del aceite esencial de *Citrus sinensis* (AEsCitsin) en el crecimiento de *Fusarium* sp se monitoreo durante 7 días, con intervalos de 3 y 6. La Figura 2, da crédito del crecimiento del hongo a los 3 días de exposición, el crecimiento radial del micelio se ve disminuido a la mayor concentración (3.5%). El crecimiento micelial de *Fusarium* sp tuvo un comportamiento atípico, las concentraciones más bajas de AEsCitsin promovieron el crecimiento no habiendo diferencias, esto basado en el error estadístico. A los tres días de iniciado el tratamiento, no hubo diferencias entre el crecimiento del micelio del grupo control y el expuesto a 1 y 2.5%, pero si con el 3.5% (Fig. 3).



Figura 2. Crecimiento micelial de *Fusarium sp.* después de tres días de contacto con aceites esenciales de *Citrus sinensis* al 1, 2.5 y 3.5% y control. La tercera línea de placas, de arriba hacia abajo, muestra el crecimiento micelial a la concentración más alta.

Es evidente que el tiempo y la concentración de AEsCitsin, influyeron en el crecimiento, lo que concuerda con Perczak et al., 2019; Palfi, Konjevoda, y Vrandečić, 2019, quienes mencionan que la inhibición del crecimiento micelial depende de la concentración utilizada de aceite esencial y el tiempo de contacto.

Los resultados concuerdan con el trabajo de Denkova-Ksotova et al., 2020, quienes reportan que los aceites esenciales del género *Citrus lemon,* no inhibieron el crecimiento micelial de *Fusarium oxysporum.* Liu et al., 2019 mencionan que en el aceite de naranja hay mayor proporción de monoterpenos como limoneno, β mirceno y α pineno obtenidos mediante hidrodestilación por arrastre de vapor, a estos monoterpenos se les ha atribuido la propiedad antimicrobiana. El estudio de los compuestos específicos de los aceites obtenidos en este trabajo, es una labor pendiente.

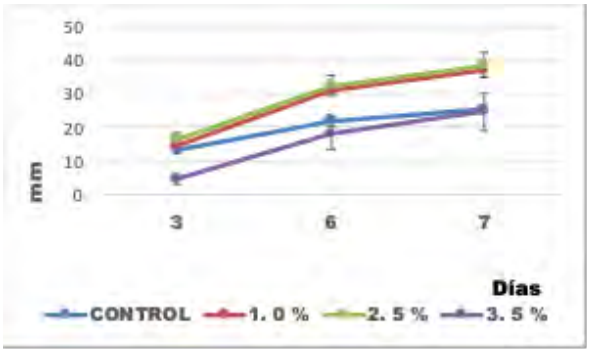


Figura 3. Crecimiento radial de *Fusarium sp*. A través del tiempo en diferentes concentraciones de aceite esencia *Citrus sinensis.* Promedio de cinco repeticiones con el error estándar.

Otra variable que influye en los bioensayos de inhibición con aceites esenciales, es la técnica microbiológica usada para incorporar los aceites al medio de cultivo, en el presente estudio se utilizó la de dilución en agar. Esta técnica presentó resultados satisfactorios en la inhibición del 100% sobre *Penicillum digitatum*, aislado de *Citrus sinensis,* usando una mal denominada concentración de 1000 µL de cuatro de 10 aceites probados (Gandarilla-Pacheco et al., 2020), la discordancia con nuestros resultados, quizá se debió a los volúmenes utilizados del aceite y diluyente, el origen de la fruta, el estado de madurez fisiológica y de poscosecha (El Khetabi et al., 2021). Resultados similares se han reportado en diferentes trabajos, dentro de los estudios de inhibición de los aceites esenciales cuyo origen es el de frutas, en particular *Citrus sinensis* estudios *in vit*ro (Narváez et al., 2016; Quintana-Obregón et al., 2017; Simas et al., 2017; Cerna-Chávez et al., 2019; Peralta et al., 2021; Salvatore et al., 2022).

Es importante mencionar que se desconoce el mecanismo específico de acción sobre el funcionamiento de los extractos y aceites esenciales en los diferentes microorganismos sensibles, hay dos propuestas; una de ellas es que alteran las rutas metabólicas, como la síntesis de proteínas; metabolismo de cofactores y vitaminas; rutas metabólicas principales y producción de energía (Kisova et al., 2020), la otra explicación tiene que ver con la permeabilidad. *"Los aceites esenciales son lipofílicos y esta propiedad les permite pasar de una fase acuosa por la membrana de los hongos. Esta acción conduce a la*

expansión de la membrana, el aumento de la fluidez y la permeabilidad, los cambios de las proteínas de membrana, el control de la tasa de respiración, el intercambio del transporte de iones en los hongos y la pérdida de contenido celular inducido" (Khan et al., 2010; Khorram et al., 2018 citados por Gandarilla-Pacheco et al., 2020). Este supuesto no aplicó para *Fusarium* sp, ya que encontramos que AEsCitsin estimularon el crecimiento de *Fusarium* sp. La capacidad lipofílica de hongos ha sido bien documentada (Rocha et al., 2021; Wadia y Jain, 2020) pero pocos estudios se han enfocado al uso de aceites esenciales como sustrato.

Recientemente Kutyla et al (2022), reportaron que *Chrysosporium pannorum* biocataliza la esterificación del monoterpeno β-citronelol, aunque Cerna-Chávez et al., 2019 atribuyeron el mismo efecto inhibitorio del β-citronelol sobre *Fusarium oxysporum*. Mostramos de manera cualitativa que los AesCitsin contienen terpenos, lo que nos lleva suponer que pueden ser un sustrato para la cepa de *Fusarium* utilizada en este trabajo, en la producción de lipasas y por ende su importancia biotecnológica. Los esteres de terpenos son compuestos de alto valor económico y de importancia en la industria. Así mismo, otras investigaciones evidenciaron que *Fusarium solani* presentó la mayor actividad lipolitica y esterificación, entre 38 hongos filamentosos evaluado (Mendes et al., 2019).

El control del crecimiento de *Fusarium* sp, en el campo agrícola, se realiza principalmente con compuestos químicos como los triazoles, carbamatos y amidas. Esos compuestos tienen efectos en la salud animal, los fungicidas cuyo compuesto principal es la estrubilurina, no representan problemas en la salud animal y ambiental. Así que, con fines de investigación, sugerimos que se utilice algún derivado de la estribilurina, por ejemplo, azoxistrobina, como grupo control para continuar con la investigación.

Conclusiones

Se obtuvo 0.06% de rendimiento de aceites esenciales del pericarpio de *Citrus sinensis*, se observó la presencia de aldehídos y cetonas metabolitos secundarios presente generalmente en esta especie. concentraciones de 1 y 2.5% de aceites esenciales incorporados en el agar estimularon el crecimiento micelial de *Fusarium sp*., siendo uno de los pocos trabajos en los que se evidencia este fenómeno. La inhibición del crecimiento radial del hongo fue verificado al tercer día de la inoculación. Como perspectivas futuras se puede comprobar la presencia de limoneno, β mirceno y α pineno mediante cromatografía en capa fina o HPLC (por sus siglas en inglés) o medir la concentración de estos compuestos por espectrofotometría, adicionalmente se podrían utilizar una mayor concentración de aceite esencial de naranja para evaluar el efecto en el crecimiento de *Fusarium* sp, además de utilizar naranjas de otros partes de la República Mexicana y diferentes especies de *Fusarium*.

Agradecimientos

Al proyecto, PAPIME PE-204721, DGAPA de la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala.

Al Laboratorio de biogeoquímica y fisiología vegetal de la UBIRO de la FES Iztacala por la cepa de *Fusarium* sp donada y las instalaciones usadas.

A profesores y alumnos de la asignatura de Laboratorio de Investigación Científica II y V.

Referencias

Cabrera S. M.E. (2004). Análisis de pureza del aceite esencial de naranja. Tesis licenciatura. UNAM. México, D.F.

Cerna-Chávez E., Alejando-Rojas G., Ochoa-Fuentes Y.M., Aguirre-Uribe L., Landeros-Flores J., Hernández-Batrista O. (2019). Evaluación in vitro de principios activos de origen botánico para el control de hongos fitopatógenos. *Scientia Fungonarum*, 49,1-6. http://www.scielo.org.mx/pdf/sf/v49/2594-1321-sf-49-e1245.pdf.

Coy, B. C.A., Parra, J., Cuca S. L. E. (2014). Caracterización química del aceite esencial e identificación preliminar de metaboitos secundarios en hojas de la especie *Raputia heptaphylla* (rutaceae). *Rev Elem*, 4,31-39.

Denkova-Ksotova R., Teneva D., Tomova T, Goranov B., Denkova Z., Shopsa V., Slavchev S., Hristova-Ivanova Y. (2020). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity of essential oils from tanngerine (*Citrus reticulata L.*), grapefruit (*Citrus paradidi L.*), lemon (*citrus lemon L.*) and cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum Blume*). *Z Naturforsc*, 76(5-6), 175-185.

El Khetabi, A., Ezrari, S., El Ghadraoui, L., Tahiri, A., Ait Haddou, L., Belabess, Z., ... & Lahlali, R. (2021). *In Vitro* and *In Vivo* Antifungal Activities of Nine Commercial Essential Oils against Brown Rot in Apples. *Horticulturae*, *7*(12), 545

Fernández C. O., Ojito C. E., Pérez A. L. (2002). Obtención de flavonoides a partir del cultivo en suspensión de células vegetales de *Matricaria recutita* L. *Rev Univ EAFIT*, 127, 65-71.

Gandarilla-Pacheco F.I., Torres-Caraballo S., Luna-Santillana E.J., Quintero-Zapata I., Arroyo-González N. 2020. Efecto Inhibitorio de aceites esenciales en el crecimiento micelial de *Penicillium digitatum* (PERS.) SACC. aislado de naranja dulce (*Citrus sinensis* OSBECK). *Agrociencia*, 54(2),209-225 https://agrocienciacolpos.mx/index.php/agrociencia/article/download/1902/1899/1889.

Grande T. C. D. (2013). Manual de practices de Química Orgánica Aplicada. Editorial Bonaveturina. Cali Colombia. 47-57 pp.

Guédez C., Cañizañez L., Avendaño L., Scorza J., Castillo C., Olivar R., Méndez Y., Sánchez L. (2014). Actividad antifúngica del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis L.*) sobre hongos postcosecha. *Rev Soc Ven Microbiol*, 34(2),81-85.

Kisová, Z., Šoltýsová, A., Bučková, M., Beke, G., Puškárová, A., & Pangallo, D. (2020). Studying the gene expression of *Penicillium rubens* under the effect of eight essential oils. *Antibiotics*, *9*(6), 343.

Kutyła, M., Trytek, M., Buczek, K., Tomaszewska, E., & Muszyński, S. (2022). Biomass of a psychrophilic fungus as a biocatalyst for efficient direct esterification of citronellol. *Bio Energy Research*, *15*(1), 399-411.

León M. G. Osorio F. M. del R., Martínez U. R. (2015). Comparación de dos métodos de extracción del aceite esencial de *Citrus sinensis* L. *Rev Cub Farm*, 49(4),742-750.

Liu K., Deng W., Hu W., Cao S., Zhong B., Chun J. (2019). Extraction of "Gannanzao" orange peel essential oil by response Surface methodology and its effect on cancer cell proliferation and migration. *Mol,* 24(3), 499; doi:10.3390/molecules24030499.

Martinez M. R., Ortega C. M. E., Herrera H. J. G., Kawas G. J. R., Zarate R. J., Robles S. R. (2015). Uso de aceites esenciales en animales de granja. *Interciencia*, 40(11), 744-750.

Mendes, D. B., Da Silva, F. F., Guarda, P. M., Almeida, A. F. D., de Oliveira, D. P., Morais, P. B. D., & Guarda, E. A. (2019). Lipolytic enzymes with hydrolytic and esterification activities produced by filamentous fungi isolated from decomposition leaves in an aquatic environment. *Enzyme research*, 1-13.

Monzón A. y Rodriguez T. J. L. (2022). Infecciones causadas por el género *Fusarium*. Consultado el 09 de junio del 2022 de https://seimc.org/contenidos/ccs/revisionestematicas/micologia/fusarium.pdf

Narváez, F., Barzola, S., Fon-Fay, F. M., Martínez, M., & Rojas-Vera, J. (2016). Efecto de los aceites esenciales de *Citrus sinensis y Citrus reticulata* x *Citrus sinensis* sobre la inhibición del crecimiento de *Rhizopus stolonifer* y *Colletotrichum gloeosporioides*: Effect of the essential oils from *Citrus sinensis* and *Citrus reticulata* x *Citrus sinensis* on the growth inhibition of *Rhizopus stolonifer* and *Colletotrichum gloeosporioides*. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, *26*(3), 66-71.

Ngan, T. T. K., Hien, T. T., Phat, D. T., Minh, L. T. N., Long, H. B., & Le, X. T. (2022). Pomelo (*Citrus grandis L.*) Essential Oil Extraction: A Comparison between Hydrodistillation and Microwave Assisted Hydrodistillation. In *Materials Science Forum*, 1048, 485-492.

Palfi, M., Konjevoda, P., & Vrandečić, K. (2019). Antifungal activity of essential oils on mycelial growth of Fusarium oxysporum and Bortytis cinerea. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 31(17),544-554.

Peralta, V. L. P., Apaza, S. A., Quiróz, E. U. H., & Anccota, R. A. (2021). Efecto inhibitorio in vitro del aceite esencial de eucalipto (*eucalyptus globulus labill.*) y cáscara de naranja (*citrus sinensis linn.* osbeck.) sobre fusarium spp. En Puno. *Dominio de las Ciencias*, *7*(1), 268-284.

Quintana-Obregón, E. A., Sánchez-Mariñez, R. I., Cortez-Rocha, M. O., & González-Aguilar, G. A. (2017). Actividad antifúngica in vitro de mezcla de terpenos de naranja contra *Alternaria tenuissima*. *Revista mexicana de micología*, *45*, 7-12.

Ramírez P y P. G. A., Rosales I. V., Escalante V. A., Espíritu G. G., Martínez S. M. I., Molina G. M. G. (2019). Efecto inhibitorio de los aceites esenciales de *Citrus sinensis* sobre *Streptococcus mutans* y *Staphylococcus* epidermidis. *Rev Ten Doc Inv Quím*, 5(5), 686-692.

Rocha, A. C. P., Costa, T. P., Schmiele, M., dos Santos, S. L. B., Roa, J. P. B., Nelson, D. L., & Benassi, V. M. (2021). Isolation of potential lipolytic filamentous fungi from Macauba samples for applications in biotechnological processes. *Brazilian Journal of Development*, *7*(5), 49426-49442.

Salvatore, M. M., Nicoletti, R., & Andolfi, A. (2022). Essential Oils in Citrus Fruit Ripening and Postharvest Quality. *Horticulturae*, *8*(5), 396.

Simas, D. L., de Amorim, S. H., Goulart, F. R., Alviano, C. S., Alviano, D. S., & da Silva, A. J. R. (2017). *Citrus* species essential oils and their components can inhibit or stimulate fungal growth in fruit. *Industrial Crops and Products*, *98*, 108-115.

Tapia C., Amaro J. (2014). Género *Fusarium*. Retrato Microbiológico. Rev Chil Infectol, 31(1),85-86.

Tepe B., Daferera, D., Sokmen A., Sokmen M. y Polissiou M. (2005). Antimicrobial and antioxidant activities of esencial oil and various extracts of Salvia tomentosa Miller (*Lamiaceae*). *Food Chemistry*, 90, 333-340.

Torres-Alvarez C., Núñez G. A., Rodríguez J., Castillo, S., Leo-Rivas C., Báez- G. (2017). Chemical composition, antimicrobial, and antioxidant activities of orange essential oil and its concentrated oils. *Journal of Foods*., 15(1),192-135.

Torres-Alvarez C., Placencia S., Castillo S., Treviño M., Gallardo C., Baez J. G. (2020). Caracterización biológica de aceites esenciales de toronja y limón y sus fracciones concentradas. *Invest Des Cien Tecnol Alim*, 5, 103-107.

Wadia, T., & Jain, S. K. (2020). Selection of suitable basal medium formulation for extracellular lipase production and growth of five lipolytic fungi. *Journal of Advanced Scientific Research*, 11(Suppl 6),80-84.

www. gob.mx. 2022. Producción de cítricos en México. Biblioteca de Publicaciones Oficiales del Gobierno de la República. Consultado el 01 de diciembre del 2022 de https://www.gob.mx/publicaciones/articulos/produccion-de-citricos-en-mexico.

Modelado de la interacción entre la proteína cinasa B, y el flavonoide 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona a través de cálculos de acoplamiento molecular y energía de unión

Carrasco Sánchez Luis Angel[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[2*], Millán Pacheco César[3], Miranda-Núñez Jhovan Eduardo[**1], Fortis-Barrera Ángeles[1*], Blancas Flores Gerardo[1*].

[1]Universidad Autónoma Metrópolitana, Departamentó de Ciencias Biológicas y de la Salud. Avenida Ferrócarril San Rafael Atlixcó Nó. 186. Cólónia Leyes de Refórma 1 A Sección, Alcaldí a Iztapalapa, Ciudad de Mexicó. CP 09310.

[2]Universidad Autónoma Metrópólitana-Iztapalapa, Departamentó de Quí mica. Avenida Ferrócarril San Rafael Atlixcó Nó. 186. Cólónia Leyes de Refórma 1 A Sección, Alcaldí a Iztapalapa, Ciudad de Mexicó. CP 09310.

[3]Universidad Autónoma del Estadó de Mórelós, Facultad de Farmacia, Avenida Universidad Numeró 1001, Chamilpa 62209, Cuernavaca Mórelós, Mexicó.

*Autór para córrespóndencia: gera@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9597-1181

Recibido:
29/mayo/2022

Aceptado:
22/enero/2023

Palabras clave:
AKT2, flavónóides, diabetes.

Keywords:
AKT2, flavónóids, diabetes.

RESUMEN

La vía de señalización PI3K/AKT está relacionada a la sensibilidad a la insulina y la traslocación de los transportadores de glucosa tipo 4; donde la proteína cinasa B (PKB o AKT), particularmente la isoforma AKT2, presenta un papel importante. Esta en su forma activa presenta fosforilaciones en los dominios Thr-308 y Ser-473, mientras que en la resistencia a la insulina en la diabetes tipo 2 (DT2), estas son ausentes. Por otra parte, los flavonoides han mostrado mejorar la sensibilidad a la insulina, por lo que este trabajo evaluó la energía de unión entre AKT2 fosforilada y no fosforilada con el Flav 1. En la forma fosforilada, la unión fue más afín, gobernada por interacciones coulómbicas y no electrostáticas, mientras que la forma no fosforilada tuvo menor afinidad; perdiendo interacciones electrostáticas. Este trabajo abrirá más campos de estudio para proponer el uso del Flav 1 como un terapéutico en DT2.

ABSTRACT

The PIK3K/AKT signaling pathway is associated with insulin sensibility and the GLUT 4 translocation. Therefore, protein kinase B (PKB or AKT) and the AKT2 isoform are essential. In its active form, this protein is phosphorylated in the Thr-308 and Ser-473 while in insulin resistance in type 2 diabetes (T2D). On the other hand, it has been observed that flavonoids improve insulin sensitivity. Therefore, this work evaluated the binding energy between AKT2 in its phosphorylated and not-phosphorylated conformations with the flavonoid FLAV 1. In its phosphorylated form, the binding had a higher affinity, governed by coulombic and not electrostatic interactions, whereas its non-phosphorylated form had less affinity, losing non-electrostatic interactions. This work will open more fields of study to propose the use of Flav1 as a therapeutic in T2D.

Introducción

La diabetes mellitus tipo 2 (DT2) es un desorden metabólico caracterizado por una hiperglucemia crónica generada por defectos en la secreción de la insulina o por la resistencia a la insulina. Esta última, involucra la afectación en dos vías de señalización principales: la vía de la fosfatidilinositol-3-cinasa PI3K/AKT, y la vía de las cinasas activadas por mitógeno/Ras (MAPK/Ras). Esta afectación a su vez produce un desequilibrio en el metabolismo de lípidos y carbohidratos puesto que estas vías están asociadas a acciones metabólicas, la expresión genética, y efectos mitogénicos asociados a la insulina (García-Torres et al., 2020).

En la vía de señalización (PI3K/AKT), existen tres isoformas de la proteína cinasa B (PKB o AKT), donde la AKT2 está relacionada a la sensibilidad a la insulina y la traslocación de los transportadores de glucosa tipo 4 (GLUT 4) principalmente en el músculo esquelético (Miranda-Núñez, 2021).

La proteína AKT2 está formada por 335 aminoácidos, los cuales fórman 7 regiónes α-hélice, 10 hebras beta y 23 asas (Figura 1).

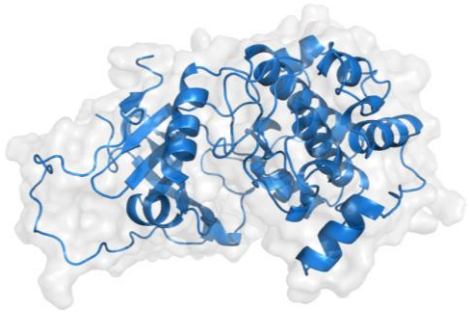


Figura 1. Estructura del modelo 1 de AKT2 fosforilada (ID PDB 3D0E) (Dirk et al, 2008). Imagen 3D obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015).

Asimismo (Figura 1), esta proteína en su forma activa requiere de una fosforilación en los dominios Thr-308 y Ser-473 (McCarthy y Elmendorf, 2007), teniendo un sitio de unión principalmente en los aminoácidos alanina 232 (Ala 232) y ácido glutámico (Glu 236), y de forma secundaria en la fenilalanina 294 (Phe 294) y el ácido glutámico 200 (Glu 200) (Dirk et al., 2008). Para este trabajo se tomó como referencia la estructura AKT2 fosforilada acomplejada con el ligando G93 (3D0E.pdb), para la identificación de los aminoácidos que participan en el sitio de unión (Figura 2). Cabe mencionar que para este trabajo se realizaron modelos de la proteína AKT2 fosforilada para poder realizar el correcto acoplamiento molecular; donde la numeración de los aminoácidos del sitio de unión cambió a Ala 87, Glu 91, Phe 149 y Glu 55. La forma no fosforilada de la proteína mantuvo la numeración inicial de los aminoácidos.

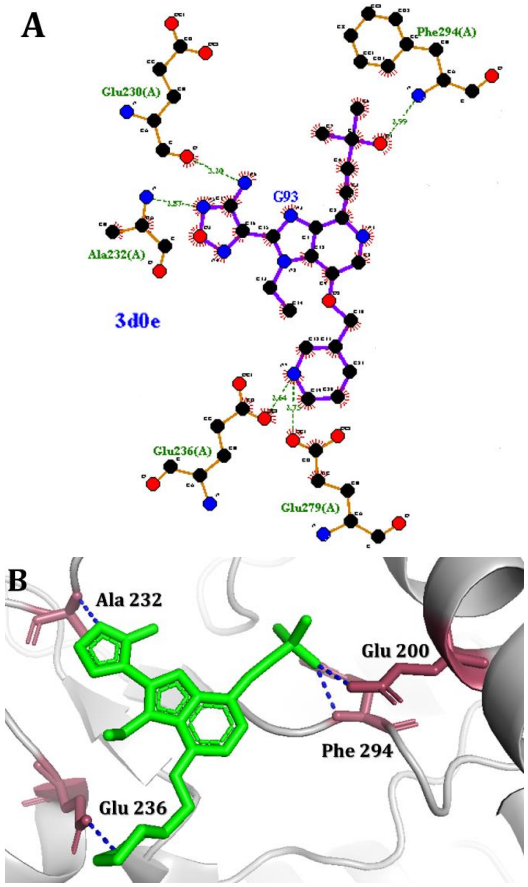


Figura 2. Mapa de interacción de AKT2/G93. (ID PDB 3D0E) (Dirk et al, 2008) A) Mapa de interacción 2D obtenida por el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D donde se resaltan en rojo los aminoácidos que conforman el sitio de unión (Ala 232, Glu 236, Phe 294 y Glu 200) obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015).

Por otra parte, la estructura inactiva de AKT2 (Figura 3), no va a presentar las fosforilaciones en los dominios Thr-308 y Ser-473. Esta forma inactiva va a modificar su estado conformacional, impidiendo así que el sitio activo de la enzima se encuentre disponible (Yang et al., 2002).

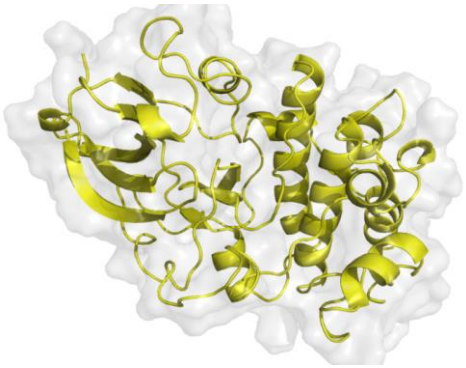


Figura 3. Estructura de AKT2 no fosforilada (ID PDB 1GZO) (Yang et al., 2002). Imagen 3D obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015).

Ahora bien, AKT2 en su forma fosforilada y no fosforilada tienen una estructura similar, sin embargo, las diferencias entre ellas son decisivas al momento de interaccionar con otras moléculas. La principal diferencia en su estructura, como se pueden ver en la Figura 4, radica en la posición de los aminoácidos Phe 294, Gly 295 y Leu 296; donde el Phe 294 es parte del sitio de unión en la forma activa. Sin embargo, en la forma inactiva de la proteína, va a propiciar la formación de nuevas interacciones hidrofóbicas entre el Phe 294 con otros aminoácidos del sitio de unión, impidiendo que el ligando interaccione con el sitio de unión como es el caso de AKT2 fosforilada (Yang et al., 2002).

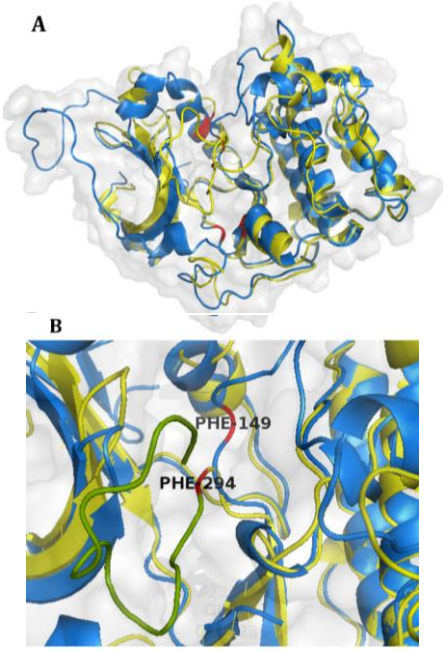


Figura 4. Estructuras traslapadas de AKT 2 no fosforilada en color amarillo (ID PDB 1GZO) y AKT2 fosforilada en color azul (ID PDB 3D0E) (Dirk et al, 2008. Yang et al., 2002). Imágenes 3D obtenidas por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015). A) Vista general del traslape de las estructuras de AKT2 fosforilada y no fosforilada donde están marcados en rojo los aminoácidos participantes en el sitio de unión (Ala 232, Glu 236, Phe 294 y Glu 200). B) Zoom a la diferencia estructural más importante entre la forma fosforilada y no fosforilada de la proteína, donde se observa que el asa de la estructura no fosforilada, se encuentra el aminoácido Phe 294 (rojo) y los aminoácidos contiguos (verde) en diferente posición al asa de la forma fosforilada (azul) y el Phe 149 (rojo).

Por otra parte, la DT2, en México representa una de las principales enfermedades crónico-degenerativas (INEGI, 2021), por lo que la investigación en esta área se ha dedicado a la búsqueda de nuevos tratamientos o medicamentos que ayuden a la terapéutica de la diabetes. Los flavonoides son compuestos fenólicos que provienen de metabolitos secundarios de las plantas, y por sus características presentan acciones farmacológicas tienen un gran potencial en la terapéutica de la DT2. Estos compuestos principalmente poseen un efecto antioxidante, antimutagénico y pueden inhibir ciertas actividades enzimáticas. En la fitoterapia estos son utilizados por su acción antiinflamatoria, diurética entre otros (López 2002).

Por su parte, en años recientes, se ha visto que flavonoides, como la teoflavina, mejora la sensibilidad de la insulina (Tong et al., 2018).

Para fines de este artículo, se usará la estructura química de la teoflavina, 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona (Flav 1), descrita por Miranda-Núñez y colaboradores (2021) presente en *Tillandsia usneoides*; puesto que se presume que Flav 1 incrementa la traslocación de GLUT 4 y por lo cual podría actuar sobre la vía de señalización de PI3K/AKT, mejorando la sensibilidad a la insulina.

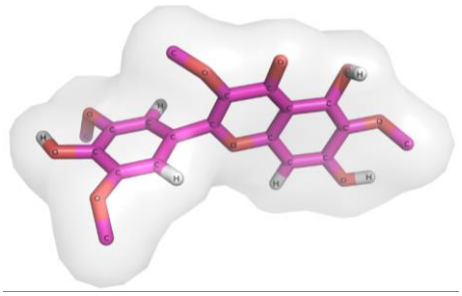


Figura 5. Estructura química-tridimensional del Flav 1. La estructura fue construida en el programa Gaussian (Frisch et al., 2016) y minimizada en Avogadro (Hanwell et al., 2012).

Asimismo, en este trabajo se estudió la energía de unión del Flav 1 con AKT2 fosforilada y AKT2 no fosforilada para comprobar que existe una interacción entre la proteína y el flavonoide. De igual forma, se estudió actividad de la proteína, AKT2, evaluando la estabilidad

de las interacciones en su forma fosforilada y no fosforilada.

Por su parte, este trabajo abrirá más campos de estudio para proponer el uso del Flav 1 como un terapéutico en DT2.

Metodología

Preparación de estructuras

Flavonoide

Partiendo de la información sobre la identificación química del compuesto Flav 1 por Miranda-Núñez (2021), se realizó la construcción del ligando Flav 1 por medio del programa Gaussian (Frisch et al., 2016) y posteriormente se minimizó en el programa Avogadro (Hanwell et al., 2012)).

Modelos de la proteína AKT2

En el Protein Data Bank (PDB) se encuentra cristalizada la estructura de humano de la AKT fosforilada (ID PDB 3D0E) (Dirk et al, 2008). Sin embargo, se tuvo que realizar modelado por homología usando como base la estructura 3D0E, debido a que esta estructura tiene un asa incompleta entre los aminoácidos 453 a 466, para poder minimizar los archivos antes de realizar el acoplamiento molecular. Para ello, se realizaron modelados por homología mediante la herramienta Model/Refine Loops incluida en el programa Chimera 1.17 alpha (Pettersen et al., 2004); donde fueron agregadas también las fosforilaciones correspondientes a la proteína. Esta herramienta presentó tres posibles estructuras para el asa faltante, las cuales se minimizaron utilizando el software CHARMM 42b2 (Jo et al., 2008). Asimismo, los parámetros y topología para los modelos fueron asignados por medio del servidor charmm-gui (https://www.charmm-gui.org/) y minimizados *in situ* con 100 pasos de steepest descent. Cabe resaltar que estos modelos fueron fosforilados en los aminoácidos 164 y 306 antes de ser minimizados, que es como se encontrarían en su forma nativa.

Para el caso de la estructura AKT sin fosforilar se utilizó la estructura (ID PDB 1GZO) (Yang et al., 2002), la cual también fue minimizada en el servidor charmm-gui (https://www.charmm-gui.org/).

Acoplamiento molecular de los complejos AKT2 fosforilada/Flav 1 y AKT2 no fosforilada/Flav 1

La realización del acoplamiento molecular para cada estructura se llevó a cabo en el programa PyMOL; donde inicialmente se realizó una validación de los aminoácidos del sitio de unión tomando en cuenta al ligando cristal, G93, con la estructura cristalográfica (ID PDB 3D03) (Dirk et al., 2008) para luego correr las mismas condiciones del acoplamiento molecular con la AKT2 no fosforilada y los modelos de la AKT2 fosforilada.

Hecho esto, se obtuvieron más de 100 confórmeros, en los cuales se tomaron en cuenta aquellos en los que los aminoácidos del sitio de unión (Ala 232, Glu 236, Phe 294 Glu 200) estuvieron presentes tanto para la proteína AKT2 fosforilada como para la no fosforilada. Es importante recordar que, solo en los modelos de la AKT2 fosforilada cambió la numeración de los aminoácidos del sitio de unión, por lo que para estos se consideró a Ala 87, Glu 91, Phe 149 y Glu 55.

Posteriormente, se eligieron los confórmeros más favorables de la AKT2 no fosforilada y de cada modelo de la AKT2 fosforilada; teniendo a aquellos que mostraron una interacción al menos un aminoácido del sitio de unión.

Preparación de las estructuras para los cálculos de la energía para los confórmeros AKT2 fosforilada/Flav 1 y AKT2 no fosforilada/Flav 1

Los mejores confórmeros obtenidos del acoplamiento molecular de cada estructura fueron enviados al servidor PDB2PQR (Dolinsky et al., 2004) para prepararlos para los cálculos electrostáticos. Esto dio como resultado archivos con extensión .pqr, los cuales ahora incluyen las cargas y radios de los átomos de las moléculas para poder determinar los componentes electrostáticos y no electrostáticos a la energía de unión.

Cálculos de Energía libre de unión

Para los cálculos de energía de unión (ΔG_u) entre los complejos de las proteínas AKT fosforilada/Flav 1 y AKT no fosforilada/Flav 1 se utilizó la metodología descrita por Baker (2001); la cual está determinada por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G_u = \Delta G_{elec} + \Delta G_{no-elec} \quad \text{Ec.1}$$

y

$$\Delta G_{elec} = \Delta G_{coul} + \Delta G_{solv} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde la energía de unión (ΔG_u) se va a encontrar en función de la energía electrostática (ΔG_{elec}) y no electrostática ($\Delta G_{no\text{-}elec}$). Por lo tanto, esto se puede ver como una sola ecuación de la forma:

$$\Delta G_u = \Delta G_{coul} + \Delta G_{solv} + \Delta G_{no-elec} \quad \text{Ec. 3}$$

Puesto que la ΔG_{elec} se encuentra en función de la energía coulómbica (ΔG_{coul}) y la energía de solvatación (ΔG_{solv}). Estas contribuciones son determinadas a través del

programa Adaptative Poisson-Boltzmann Solver (APBS) (Baker et al., 2001) el cual resuelve la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Contribución no electrostática a la energía libre de unión para AKT2 no fosforilada/Flav 1 y AKT2/Flav 1

Respecto a la contribución no electrostática ($\Delta G_{no-elec}$) al ΔG_u, se determinó mediante la ecuación:

$$\Delta G_{no-elec} = \gamma\,(\Delta ASA_{complejo} - \Delta ASA_{prot} - \Delta ASA_{lig})$$

Ec. 4

La cual está dada por el área accesible al solvente (ASA), que se puede ver como la energía requerida para eliminar el solvente, en este caso agua, del medio para que se forme el complejo proteína-ligando; donde también se consideró el parámetro de tensión superficial (γ) para el agua con valor de 0.021 kJ $mol^{-1}Å^{-2}$ (Friedman y Honing, 1995). Para esto se utilizó el programa Visual Molecular Dynamics (VMD) (Humphrey et al., 1996) a partir de los complejos en archivo PDB y las moléculas en su forma libre; teniendo en cuenta la ecuación 4.

Entonces, con los resultados obtenidos a partir de esta ecuación, se calculó el valor de la energía libre de unión en la ecuación 1.

Resultados y discusión

Mapas de interacción de los modelos con el ligando cristal de AKT2 y el Flav 1

Para el análisis de las interacciones del acoplamiento molecular, se tomó como control al ligando G93, puesto que forma parte de la estructura cristalográfica de AKT2 fosforilada. A continuación, en la figura 6, se muestra el mapa de interacción del mejor confórmero entre los modelos AKT2 fosforilada/G93. En ella se puede observar que se establece la interacción entre el Glu 91, aminoácido del sitio de unión, con el ligando G93. Cabe resaltar que también participa en la unión el Asp 148, aminoácido que se encuentra seguido al Phe 149, que es parte del sitio de unión; lo cual indica una mayor estabilidad en la interacción de este sitio con G93; sin mencionar a otros aminoácidos que participan en la unión que no pertenecen al sitio de reconocimiento.

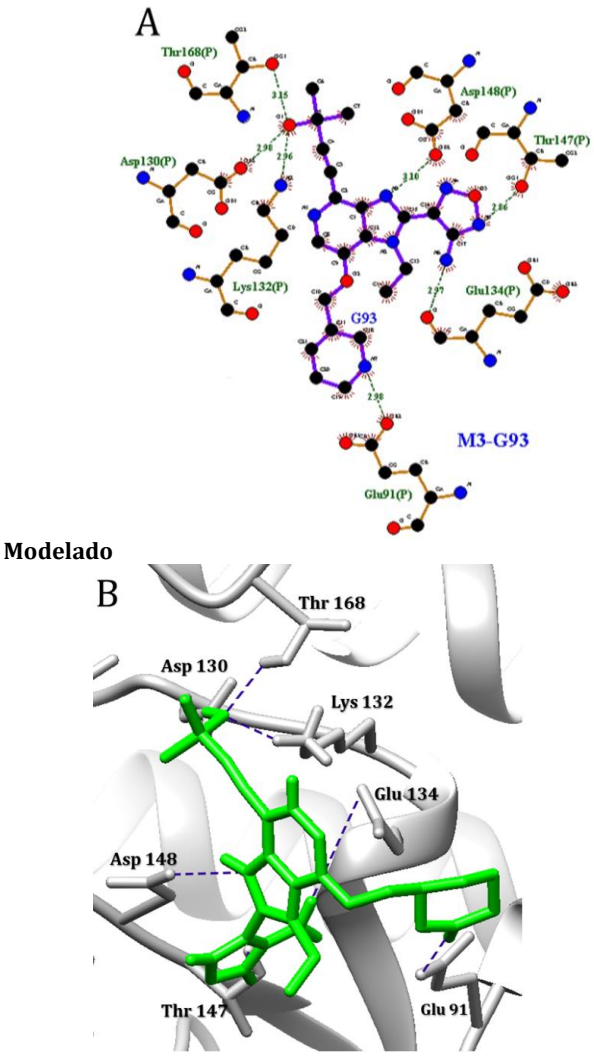


Figura 6. Mapa de interacción resultante del mejor acoplamiento molecular entre los modelos de AKT2 fosforilada con G93. A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en Chimera 1.17 alpha (Pettersen et al., 2004).

En la figura 7 se muestra el mapa de interacción del mejor confórmero entre los modelos de AKT2 fosforilada/Flav 1. En ella se observa la participación del aminoácido principal del sitio de unión, la Ala 87, indicando una mayor afinidad con la proteína en contraste con el G93 (Figura 6). Asimismo, de manera indirecta se encuentra el Glu 91, aminoácido del sitio de unión, y otro aminoácido cerca del sitio de unión, el Asp 148.

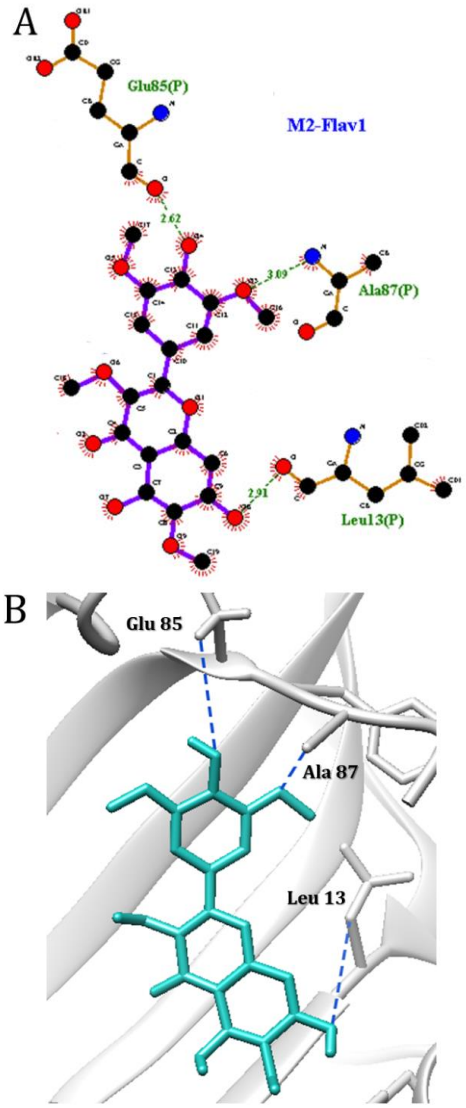


Figura 7. Mapa de interacción resultante del mejor acoplamiento molecular entre los modelos de AKT2 fosforilada con Flav1. A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en Chimera 1.17 alpha (Pettersen et al., 2004).

Por otra parte, para el análisis de las interacciones con la estructura no fosforilada de AKT2 se utilizó como control el ligando G93. En la figura 8, se muestran los mapas de interacción de los confórmeros AKT2 no fosforilada/G93. En ella se observa la participación de Glu 236, perteneciente al sitio de unión, en la interacción con el ligando. Asimismo, disminuyó el número de interacciones con otros aminoácidos en contraste con lo visto en la figura 6.

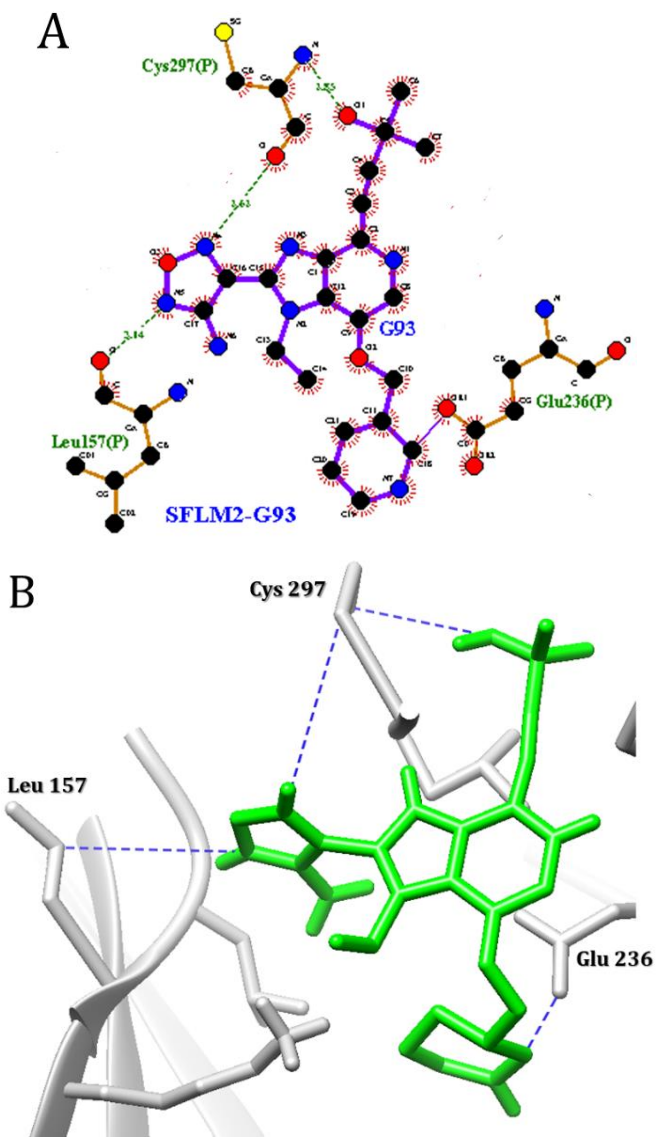


Figura 8. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre AKT2 no fosforilada con G93. A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en Chimera 1.17 alpha (Pettersen et al., 2004).

En la figura 9 se muestra el mapa de interacción entre la AKT2 no fosforilada con Flav 1. En ella se observa la interacción del aminácido Glu 236, perteneciente al sitio de unión. Asimismo, y similiar a lo observado en la figura 8, presenta un menor número de interacciones con otros aminoácidos en comparación con la figura 7.

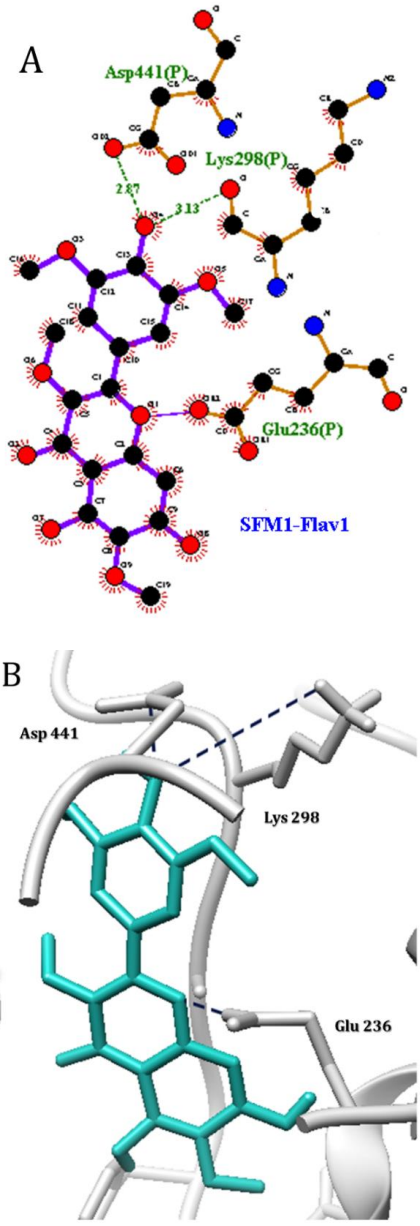


Figura 9. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre AKT2 no fosforilada con Flav 1. A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en Chimera 1.17 alpha (Pettersen et al., 2004).

Con base a lo anterior, se observó que el reconocimiento molecular es más estable en AKT2 cuando se encuentra fosforilada a diferencia de AKT2 no fosforilada; a pesar de que esta última haya presentado interacción con G93 y el Flav 1. Esto debido a que, como se menciona en la literatura por Yang et al (2002), hay un cambio conformacional en un asa de la estructura AKT2 no fosforilada; lo cual impide que el ligando pueda interaccionar con facilidad con el sitio de unión.

Cálculos de energía de unión (ΔG_u)

A continuación, en la tabla 1, se muestran los resultados de la energía de unión entre los modelos de AKT2/G93, donde se observa una interacción estable dada por la energía no electrostática y coulómbica.

Tabla 1. Energía de unión entre los modelos de AKT2 y el ligando (G93). Las energías se determinaron con los programas de APBS (Baker et al., 2001) y VMD (Humphrey et al., 1996).

Sistema	ΔG_{coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{no\text{-}elec}$ (kJ/mol)	$^*\Delta G_u$ (kJ/mol)
Modelo 1-G93	-17	-20	-37
Modelo 2- G93	-19	-19	-38
Modelo 3- G93	-25	-19	-44

$^*\Delta G_u = \Delta G_{coul} + \Delta G_{no\text{-}elec}$

En la tabla 1 se observa que el ΔG_u es favorable para los sistemas de los modelos AKT2/G93. Asimismo, los componentes coulómbicos y no electrostáticos se encuentran equilibrados; de modo que, al observar el valor de ΔG_u, se tiene es favorable, puesto que hay interacciones no polares y electrostáticas entre el sitio de unión y G93. Esto concordando con lo mencionado por Dirk et al (2008) en cuanto a las interacciones presentes en el reconocimiento molecular.

Cabe resaltar que el término de solvatación en todos los sistemas presentados en este trabajo fue positivo, puesto que es un indicativo de que se requiere energía para poder solvatar el sistema.

Ahora, en la tabla 2, se muestran los resultados de la energía de unión entre los modelos de AKT2 y el Flav 1, donde se observa una mayor estabilidad en la interacción en el sitio de unión en contraste con los datos de la tabla 1. De igual manera, esto está dado por la energía coulómbica y no electrostática.

Tabla 2. Energía de unión entre los modelos de AKT2 y el Flav1. Las energías se determinaron con los programas de APBS (Baker et al., 2001) y VMD (Humphrey et al., 1996).

Sistema	ΔG_{coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{no\text{-}elec}$ (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
Modelo 1-Flav 1	-35	-17	-52
Modelo 2-Flav 1	-37	-16	-53
Modelo 3-Flav 1	-25	-17	-42

$^*\Delta G_u = \Delta G_{coul} + \Delta G_{no\text{-}elec}$

Como se observa en la tabla 2, se tiene un valor en ΔG_u más favorable, sin embargo, a diferencia de la tabla 1, la interacción entre AKT2 y el Flav 1 va a estar conducida en mayor parte por los componentes coulómbicos; aunque los no electrostáticos también estarán presentes en menor proporción.

Contrastando los datos de las tablas 1 y 2, se observa que en ambos casos las interacciones de AKT2 con G93 y Flav 1, son favorables debido a los componentes coulómbicos y no electrostáticos. Donde, además, las interacciones de AKT2 fosforilada/Flav 1 están del mismo orden respecto a AKT2; por lo que el Flav 1 se vuelve buen candidato para seguir estudiando su efecto en la vía de señalización de la insulina.

De igual forma, estos resultados ayudarán al diseño de nuevos fármacos a partir de flavonoides, así como su uso en la industria alimenticia (Hernández et al,, 2019).

En cuanto a la tabla 3, se muestran los mejores dos resultados de la energía de unión entre la AKT2 no fosforilada con G93 y Flav 1; donde se observa una menor estabilidad en la interacción entre ambos sistemas, en comparación con los sistemas de AKT2 fosforilada.

Tabla 3. Energía de unión entre la AKT2 no fosforilada con el ligando (G93) y el Flav 1. Las energías se determinaron con los programas de APBS (Baker et al., 2001) y VMD (Humphrey et al., 1996).

Sistema	ΔG_{coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{no\text{-}elec}$ (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
1GZO-G93	-11	-16	-27
1GZO-G93	9	-17	-7
1GZO - Flav 1	-2	-15	-16
1GZO - Flav 1	-9	-15	-23

*$\Delta G_u = \Delta G_{coul} + \Delta G_{no\text{-}elec}$

En la tabla 3, se observa que el ΔG_u es menos negativo cómparadó cón lós ΔG_u de las tablas 1 y 2, así como también hay una disminución en la contribución electrostática y no electrostática; siendo la contribución electrostática menor. Tomando en cuenta esto, se mostró en las figuras 8 y 9, que las interacciones se establecen con otros aminoácidos que no pertenecen al sitio de unión a excepción del Glu 236. Esto se atribuye al cambio conformacional de la forma no fosforilada de la proteína descrito por Yang y colaboradores (2002), puesto que el sitio de unión se encuentra, en cierta forma, bloqueado.

Estos resultados indican que la proteína AKT2 tiene una buena afinidad a Flav 1. Además, tiene una estabilidad en la interacción considerablemente mayor en su sitio de unión cuando esta se encuentra fosforilada.

Ahora, dado que los flavonoides ya han sido probados y han mostrado efecto en la traslocación de GLUT 4 y la homeostasis de la glucosa, esto deja el camino abierto a futuras investigaciones en el efecto del Flav 1 en la vía se señalización de la insulina.

Cabe señalar que estos resultados dan un panorama favorable para el estudio del Flav 1 de forma experimental para validar su interacción en la vía de señalización de la insulina y en la traslocación de GLUT 4.

Conclusiones

Los resultados anteriores mostraron que existe una fuerte interacción entre la AKT2 fosforilada y el Flav 1, a diferencia de AKT2 no fosforilada.

Asimismo, la contribución de los componentes electrostáticos y no electrostáticos en el ΔG_u son importantes, puesto que evalúan la estabilidad de la unión entre la proteína y el ligando. Además fungió para determinar que la fosforilación de AKT2 es importante para que exista una unión estable entre esta y los ligandos utilizados (G93 y Flav 1).

Aún no se sabe con certeza el efecto de Flav 1 en la sensibilidad de la insulina, sin embargo, estos resultados abren áreas de investigación a futuro ya sea de forma computacional como experimental.

Agradecimientos

LACS agradece al laboratorio de Farmacología (UAM-I), a los colaboradores de este trabajo, y al equipo iGEM UAM por la introducción a herramientas computacionales para la investigación.

Referencias

Baker Nathan. A., Sept David, Joseph Simpson, Holst Michael J., McCammon J. Andrew. (2001). Electrostatics of Nanosystems: Application to Microtubules and the Ribosome. *Proc Natl Acad Sci,* 98 10037–10041, https://doi.org/10.1073/pnas.181342398.

Dirk A. Heerding, Nelson Rhodes, Jack D. Leber, Tammy J. Clark, Richard M. Keenan, Louis V. Lafrance, Mei Li, Igor G. Safonov, Dennis T. Takata, Joseph W. Venslavsky, Dennis S. Yamashita, Anthony E. Choudhry, Robert A. Copeland, Zhihong Lai, Michael D. Schaber, Peter J. Tummino, Susan L. Strum, Edgar R. Wood, Derek R. Duckett, Derek Eberwein, Victoria B. Knick, Timothy J. Lansing, Randy T. McConnell, ShuYun Zhang, Elisabeth A. Minthorn, Nestor O. Concha, Gregory L. Warren, and Rakesh Kumar. (2008). Identification of 4-(2-(4-amino-

1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1-ethyl-7-{[(3S)-3-piperidinylmethyl]oxy}-1H-imidazo[4,5-c]pyridin-4-yl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (GSK690693), a novel inhibitor of AKT kinase. *Journal of Medicinal Chemistry,* 51 (18), 5663-5679 DOI: 10.1021/jm8004527

Dolinsky T. J., Nielsen J. E., McCammon J. A., Baker N. A. (2004). PDB2PQR: An Automated Pipeline for the Setup of Poisson-Boltzmann Electrostatics Calculations. *Nucleic Acids Res*., 32: W665–667.

Friedman R. A., Honig B. A. (1995). Free Energy Analysis of Nucleic Acid Base Stacking in Aqueous Solution. *Biophysical Journal*., 69:1528-1535.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016). Gaussian 16 Revision C.01.

García-Torres D, Sánchez-Bouza M, Sánchez-Sánchez P, Sánchez-Frenes P, Naranjo-Hernández L. (2020). Bases moleculares de la diabetes mellitus y su relación con la glicosilación no enzimática y el estrés oxidativo. *Revista Finlay*, 10(3), 10 p.

Hanwell Marcus D, Curtis Donald E, Lonie David C, Vandermeersch Tim, Zurek Eva, Hutchison Geoffrey R. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics.* 4(17).

Hernández Guiance, Sabrina Noemí, Marino, L., Isern, D. M., Coria, I. D., Irurzun, Isabel María. (2019). Flavonoides: aplicaciones medicinales e industriales. *Invenio*, 22(40), 11-27.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996). VMD: Visual molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*., 14: 27-28, 33-38.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (12 de noviembre de 2021). Estadísticas a propósito del día mundial de la diabetes. Comunicado de prensa Núm. 645/21. https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/aproposito/2021/EAP_Diabetes2021.pdf

Jo S, Kim T, Iyer VG y Im W. (2008). CHARMM-GUI: A Web-based Graphical User Interface for CHARMM. *J. Comput*. Chem. 29:1859-1865.

López Luengo Mª Tránsito. (2002). Flavonoides. *Offarm – Elsevier*, 21(4), 108-113.

Miranda-Núñez Jhovan Eduardo. (2021). Análisis químico de *Tillandsia usneoides* Linneo y su participación en el metabolismo de glucosa en células C2C12 y hepatocitos primarios. [Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana]. http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=17399&docs=UAMI17399.pdf

Schrödinger, LLC. Nueva York, NY. (2015). El Sistema de Gráficos Moleculares PyMOL. Versión 1.8

Tong Tuantuan, Ren Ning, Park Soomi, Jiafan Wu, Na Guo, Hyunuk Kang, Eunhye Kim, Yuanyuan Wu, Puming He, Youying Tu, and Bo Li. (2018). Theaflavins Improve Insulin Sensitivity through Regulating Mitochondrial Biosynthesis in Palmitic Acid-Induced HepG2 Cells. *Molecules*. 23(12), 3382. doi:10.3390/molecules23123382

Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, Ferrin TE. (2004). UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis. *J Comput Chem*. (13):1605-12.

Wallace A.C., Laskowski R.A and Thornton J.M. (1996). Derivation of 3D coordinate templates for searching structural databases: application to Ser-His-Asp catalytic triads in the serine proteinases and lipases., 5: 1001-1013.

Yang, J., Cron, P., Thompson, V., Good, V., Hess, D., Hemmings, B.A., Barford, D. (2002). Molecular Mechanism for the Regulation of Protein Kinase B/Akt by Hydrophobic Motif Phosphorylation. *Mol Cell,* 9(6), 1227-1240. DOI: 10.1016/s1097-2765(02)00550-6

ÍNDICE DE AUTORES

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022

Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco

A

Aburto Alcudia Alfredo · 92
Acevedo Monroy Salvador Eduardo · 728
Acuña Nicolás Jessica · 515
Aguirre Jones Martha Patricia · 116, 125
Ahumada Cota Ricardo Ernesto · 728
Alarcón Angeles Georgina · 735, 748
Alcántara Garduño Martha Elena · 145, 157
Aldaya Garde Iván Aritz · 383
Alekséevna Shlyákhova Marina · 556
Alfaro Fuentes Ricardo · 92, 96
Almaraz Girón Marco Antonio · 41, 570
Alonso Gómez Alejandro Rafael · 473
Altamirano Torres Alejandro · 480, 486
Álvarez Romero Giaan Arturo · 435, 522
Ángeles Beltrán Deyanira · 352, 367, 375, 447
Antonio de la Cruz Mireya · 655
Arellanes Lozada Paulina · 418, 427
Arriaga Frías Alberto · 712
Arriola Morales Janette · 418
Arroyo Carranza Maribel · 272
Avendaño Gómez Juan Ramón · 290
Avila Avila Yessica Lizbeth · 82
Ayala Guzmán Ricardo · 277
Ayala López Zulema · 243

B

Badillo Camacho Jessica · 167
Ballesteros-Hernández Lidia Elena · 58
Barceló Quintal Icela Dagmar · 200, 225
Bárcenas Escobar Martín · 34
Barrera González Adail · 388
Barrón Romero Carlos · 508
Barrón Sierra Juan Felipe · 51
Bautista Barrera Jesús Manuel · 194
Becerril–Landero Luis Alberto · 359
Beltrán Rocha Julio César · 225
Beristain Montiel Erick · 243, 247, 277
Bernal Martínez Lina Agustina · 265
Blancas Flores Gerardo · 762

C

Caballero Dorantes Carlos Alberto · 655
Cabrera Nájera Leonardo Elías · 135
Cadena Nava Rubén Darío · 644
Cadena Ramírez Ángel · 599
Calderón Jaimes Ernesto · 570
Caltenco Guzmán Itzel Daniela · 388
Carrasco Sánchez Luis Angel · 762
Castañeda Briones María Teresa · 208
Castañeda Ovando Araceli · 435
Castañeda Ramírez Aldo Arturo · 662
Castañón Alonso Edith · 570
Castañón Alonso Sandra Luz · 41, 570, 719
Castillo Morales Maribel · 427
Castro Navarro Diana Stephanie · 296
Ceniceros Gómez Agueda Elena · 51, 75
Cervera-Castro Flor de María · 58

Ch

Chávez Flores Benito · 435
Chávez García María de Lourdes · 388, 395, 405
Chávez Martínez Margarita · 208, 492, 497, 562
Chavira Martínez Elizabeth · 388
Chimal Hernández Luis Ángel · 282
Chirino Galindo Gladys · 135

C

Contreras-Bárbara José Roberto · 58
Corona Sánchez Ricardo · 580, 586, 593
Cruz Colín María del Rocío · 208, 497
Cruz Gregorio Silvano · 621
Cruz Segundo Carlos Manuel · 265

D

De Ita de la Torre Antonio Silvio · 556
de la Cruz Gutiérrez Brenda Corina · 107
Delgado López Christian Axel · 63
Díaz Cervantes Erik · 570
Díaz Jiménez Víctor Miguel De Jesús · 418, 427
Díaz Rodea Sebastián · 200

E

Eslava Campos Carlos Alberto · 719, 728
Espejo Montes Fátima de los Ángeles · 200, 225
Espinosa Flores Rodrigo · 315, 324
Espinoza Castañeda Marisol · 208
Espinoza Vázquez Araceli · 441, 447
Espinoza-Tapia Julio César · 347, 359
Espitia Cabrera Alfonso · 181
Esquivel Cortés Bernardo Jair · 473
Estrada Flores Miriam · 324
Estrada Salinas Perla Raquel · 208

F

Fabela Bravo Ulises · 247
Falcony–Guajardo Ciro · 359
Fédorona Stepnova Anna · 550, 556
Fernández Sánchez Lilia · 70
Figueroa Estrada Juan Carlos · 706
Flores Bustamante Jesús Antonio · 534
Flores Martínez Marco Antonio · 466
Flores Rivera Frida Lissete · 383
Flores Valverde Erasmo · 235, 550
Flores-Tirado Citlalli · 698
Fortis-Barrera Ángeles · 762
Franco Guzmán Miriam · 435

G

Galán Vidal Carlos Andrés · 515
Galván Martínez Ricardo · 441
Garcés Patiño Luis Antonio · 13
García Cruz Raúl · 662
García Martínez Cirilo · 606, 611
García Mejía Tania Ariadna · 388, 395, 405
García Nicolás Patricia · 611, 632
García Robledo Jaime Francisco · 82
García Sánchez Miguel Ángel · 682
García-Pérez Teresa · 107
Garibay-Febles Vicente · 347
Garza-Ortiz Ariadna · 58
Gavilán García Irma · 243, 277
Gavilán García Irma Cruz · 63
Gómez Chávez Marina Violeta · 252, 258
Gómez Hernández Martín · 748
Gómez Núñez Jersaín · 200, 225
Gómez Salazar Sergio · 200
Gómez Sánchez Giselle Guadalupe · 418, 427
González Aguilar Luis Ángel · 435
González F · 682
González Neria Israel · 466
González Olvera Rodrigo · 441
González Pérez Adriana · 473
González Reyes Leonardo · 347, 359
González Sebastián Lucero · 302, 309
González Torres Julio César · 662
Goñi Cedeño Hermilo · 562
Gutiérrez Arzaluz Mirella · 352, 655
Gutiérrez Borjón Adrián · 352
Gutiérrez Carrillo Atilano · 302, 580, 586, 593
Guzmán Rangel Georgina · 172

H

Hernández Chiñas Ulises · 719, 728
Hernández Galván Miguel Ángel · 456
Hernández Girón José Martín · 272
Hernández Guerrero Maribel · 107
Hernández León Sergio · 435
Hernández Martínez Alfredo · 247
Hernández Martínez Leonardo · 70, 497, 562
Hernández Ochoa Beatriz · 41
Hernández Rojas María Elena · 41
Hernández-Chávez Macaria · 58
Hernández–Guerrero Maribel · 359
Hernández-Pérez Isaías · 347
Holguín Quiñones Saúl · 492, 550, 556
Hurtado Y de la Peña Marcela · 735, 748

I

Ibarra Ortega Israel · 522
Ibarra Ortega Israel Samuel · 515

J

Jiménez Aquino Nora Lilia · 586
Juárez Arce Jesús Bernardo · 540

L

Lara Corona Víctor Hugo · 309, 580, 586, 593
Leyva Cruz Edgar Oswaldo · 367
Lomas Romero Leticia · 302, 309, 586, 593
López Martínez Juan Pablo · 616
López Medina Ricardo · 335

López Rodríguez Josué · 418
López Santiago Norma Ruth · 51, 75
Lugo Hinojosa Jesús Eduardo · 186
Luna Sánchez Rosa María · 296, 473
Luviano Ponce Guillermo Daniel · 96

M

Magda Campillo Labrandero · 63
Maldonado Cuña María Guadalupe · 172
Mancilla Fontes Stephanie · 638
Mandujano-Piña Manuel · 698, 712
Manivel Chávez Ricardo Adolfo · 100
Manríquez-Ramírez María Elena · 315, 324
Márquez Bautista Andrea Lizet · 75
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 186, 194,
466 Martínez Flores Francisco Javier · 522
Martínez Jardines Luis Gerardo · 75
Martínez Salcedo Jeremías · 644
Martínez Trujillo Enrique · 741
Maubert Franco Ana Marisela · 662
May Lozano Marcos · 194, 335, 341
Medina López José Raúl · 735
Medina Velázquez Dulce Yolotzin · 13, 383
Meinguer Ledesma Jorge · 24
Meléndez Balbuena Lidia · 272
Meléndez Estrada Jorge · 208, 218
Melo-Máximo Dulce Viridiana · 347
Melo-Máximo Lizbeth · 347
Mena Calderón Laura · 335
Méndez Fregoso Héctor Gerardo · 395, 405
Mendoza Escamilla Víctor Xiunel · 466
Mendoza Hernández José Carlos · 427
Mendoza Silva Yurixy Merari · 606
Mendoza Téllez Jorge Luis · 527
Meza Gutiérrez Jenifer Lilian · 706
Millán Pacheco César · 762
Miranda-Núñez Jhovan Eduardo · 762
Molina González María Graciela · 755
Monroy Romano María Victoria · 540
Monter Espinosa Oscar Isidro · 534
Montes García María Monserrat · 282
Morales Hernández Daniel Medi · 157
Morales Hernández Gerardo · 480
Morales Saavedra Omar Gabriel · 41
Morales Sánchez Leticia Andrea · 550, 556 Moreno
Guerrero Silvia Selene · 719
Mugica-Álvarez Violeta · 655
Muñiz Pacheco Anel Alejandra · 540

N

Naranjo Castañeda Carlos · 492
Naranjo Castañeda Felix Antonio · 492, 497, 562
Naranjo Sánchez José de Jesús · 181
Navarrete López Alejandra Montserrat · 670
Negrón Silva Guillermo Enrique · 441, 606, 611, 616
Neri De la luz Itzel · 235
Niño Castellanos Marco Jared · 375

O

Ojeda Sandoval Carlos Alberto · 593
Olalde Ramírez Sarahí · 728
Oliva Uc Jorge Roberto · 13
Olivares Xometl Octavio · 418, 427
Olvera Neria Óscar · 662
Ordoñez Alejandro Kevin Jovanni · 96
Orozco Cruz Ricardo · 441, 447
Orozco Guareño Eulogio · 167
Ortiz Rodríguez Miguel Ángel · 375
Ortiz Romero Vargas María Elba · 252, 258
Ortiz-Islas Emma · 315, 324
Osorio Segundo Ivan Kiyoshi · 309

P

Padilla Ramírez Amando José · 534, 540
Páez Hernández María Elena · 515, 522
Palacios Sánchez María de Jesús · 167
Palomar Morales Martin · 135
Panamá Armendáriz Mauricio Iván · 534
Paredes Carrera Silvia Patricia · 290
Pérez Ávila Mónica · 395
Pérez León Antonia del Carmen · 34
Pérez Magaña Blanca Elisa · 692
Pérez Montoya Luz Mariana · 282
Pérez Sánchez Grethell Georgina · 383
Pérez Silva Irma · 515, 522

Q

Quintana Díaz MaríaBerenice · 181

R

Ramírez Domínguez Elsie · 606, 611, 626, 638
Ramírez Pacheco Arturo · 719
Ramírez Quirós Yara · 172
Regalado Ruíz Rubén Zamir · 194
Reséndiz Rivera Edgar Daniel · 96
Reyes Martínez Alejandro · 181
Rincón Guevara Mónica · 302, 580
Rincón Marín Andrea Marcela · 186
Ríos Tapia María Guadalupe · 70
Rivadeneyra Romero Gabriela · 194
Rivera Gómez Gema Paola · 218
Robles Cruz Marlene · 405
Rocha Ramírez Luz María · 570, 719

Rodríguez Estrada Diana Berenice · 626
Rodríguez García Carlos Eduardo · 13
Rodriguez Mendoza Ivan Alejandro · 456
Rojas García Elizabeth · 335
Romero Galarza Adolfo · 41
Romero Lozano Pamela · 309
Rosete Gómez Jean Paul · 447
Rubio Luna José Abel · 712
Ruiz García Jaime · 644
Ruiz Tagle Alejandro Cesar · 272

S

Salas Reyes Enrique Antonio · 82
Salcedo Luna María Cecilia · 492, 497, 562
Salinas Nájera Esmeralda Catalina · 367
Sánchez Alonso Ximena · 486
Sánchez Betancourt Carla Estefania · 441
Sánchez Eleuterio Alma · 599, 616, 621, 632
Sánchez Orozco Raymundo · 265
Santiago Santiago Martha Angelica · 755
Santillán Baca Rosa Luisa · 606, 611
Sarmiento García Elizabeth · 282
Segundo Gonzaga Lesly Nallely · 252
Serrano Hernández Eduardo · 706 Serratos
Álvarez Iris Natzielly · 527, 762
Solís Correa Hugo Eduardo · 200, 225
Solís Mendiola Dolores Silvia · 527
Soto Estrada Ana María · 527
Soto López Ismael · 272
Soto Pacheco Samantha Abigail · 145
Soto Téllez María de la Luz · 70, 497, 562

T

Tabares Flores Sebastián · 580
Tapia Espitia Diana · 748
Tello Solís Salvador Ramón · 677
Terrés Rojas Eduardo · 352
Timoteo Cruz Beatriz · 265
Tiscareño Ferrer Arisbeth · 621
Torres Hernández Yaret Gabriela · 480, 486
Torres-Rodríguez Miguel · 655
Trejo Valdez Martín · 315, 324
Trujillo-Hernández Antonia · 698, 712

U

Ulloa Ramírez Mario · 218

V

Valladares Rodríguez María Rita · 225, 235
Vázquez Arenas Jorge Gabriel · 296
Vázquez Miranda Juan Rolando · 741
Vergara Arenas Blanca Ivonne · 586, 593
Vicente Escobar Jonathan Osiris · 527, 682
Vigueras Carmona Sergio Esteban · 282
Vigueras–Ramírez Juan Gabriel · 107, 359
Villanueva Pérez Daniela · 741

Y

Yáñez Bringas Francisco Xavier · 194
Yáñez Varela Juan Antonio · 282

Z

Zarazúa Aguilar Yohuali · 290
Zaxárovich Káziev Garry · 550, 556
Zúñiga Hinojosa María Antonieta · 644

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco

UAM-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128 Alcaldía Azcapotzalco, CDMX
Tel: (52) 55-5318-9000, Tel:(52 55) 5318-9029, https://revistatediq.azc.uam.mx/