ISSN: En trámite

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 9, número 9, enero-diciembre 2023

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 9, Número 9, enero diciembre de 2023, 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 Editor Responsable: M. en C. I. María del Rocío Cruz Colín, Dirección electrónica: ccmr@azc.uam.mx, Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2022- 090716580800-102, , 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 2023. Tamaño del archivo 37.2 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

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

EDITORIAL

La ***Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*** es una publicación anual, propiedad 100% de la Universidad Autónoma Metropolitana.

El Comité Editorial de la Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, presenta el número 9, año 2023 con un total de 4 artículos de divulgación y 92 artículos de investigación divididos en 4 temáticas: 8 de Educación Química, 13 de Química Ambiental, 57 en Química de Materiales y 14 más en Química de la Vida, los cuales fueron oportunamente evaluados por pares que conforman un Comité Científico Evaluador.

En el índice del Contenido, se presenta la clasificación de los artículos por subtemáticas.

Entre ellos podemos mencionar uno en el campo de la Educación Química: Herramientas didácticas para la enseñanza de la fisicoquímica con un enfoque de química ambiental, como un ejemplo de una Estrategia de Enseñanza Aprendizaje desarrollado en un laboratorio experimental de la Facultad de Química de la UNAM.

Otro artículo en la temática de Química Ambiental en Química del agua es Diseño de un sistema de humedales para remover la DBO del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México para obtener agua de riego que utilizará el parque Tarango, desarrollado por investigadores de la UAM Azcapotzalco y del IPN.

También se puede destacar el artículo en Química de Materiales, Síntesis de un biopolímero a partir de residuos de cáscara de papa con características plásticas, como propuesta de material para la generación de bolsas compostables, realizado por investigadores de la UAM Azcapotzalco, del IPN y del IMP.

En Química de Medicamentos y Salud se presenta el artículo: Potencial actividad antigiardiásica y tricomonicida de dos nitro-benzimidazoles, que inhiben a las enzimas glucosa-6-fosfato deshidrogenasa::6-fosfogluconolactonasa y triosafosfato isomerasa, realizado por investigadores del Instituto Nacional de Pediatría, del Hospital Infantil de México, Federico Gómez y de la ENCB del IPN.

Aprovechamos para manifestar nuestro agradecimiento a los autores y coautores por su contribución y la confianza para que esta Revista sea el medio para difundir resultados de sus investigaciones.

Atentamente

Comité editorial

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

No.	Nombre	Institución	País
1	Alfaro Fuentes Ricardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2	Alarcón Ángeles Georgina	Universidad Autónoma Metropolitana	México
3	Aguirre Suárez José Florentino	Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.S. de C.V.	México
4	Alpízar Ramos María del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
5	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	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	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, Chihuahua	México
10	Bernabé Pineda Margarita	Universidad de la Cañada, Oaxaca	México
11	Camacho Díaz Brenda Hildeliza	Instituto Politécnico Nacional	México
12	Camacho González Johanna Patricia	Universidad de Chile	Chile
13	Cardeña Pérez Gilberto G.	Universidad Hispano	México
14	Castilla Hernández Patricia	Universidad Autónoma Metropolitana	México
15	Castro Arellano José Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
16	Colmenares Landín Fernando	Universidad Autónoma Nacional de México	México
17	Contreras Bello Olga	GBC Scientific Equipment de México, S.A. de C.V.	México
18	Corono Álvarez Gumercinda	Instituto Politécnico Nacional	México
19	Corona Becerril David	Universidad Autónoma del Estado de México	México
20	Cosío Castañeda Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
21	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
22	Cruz Olivares Julián	Universidad Autónoma del Estado de México	México
23	Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio	Universidad de los Andes	Venezuela
24	Ezeta Mejía Araceli	Instituto Politécnico Nacional	México
25	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
26	Flores Rodríguez Gregoria	Universidad Nacional Autónoma de México	México

27	Franco Mora Omar	Universidad Autónoma del Estado de México	México
28	Fresán Orozco María Cristina	Universidad Autónoma Metropolitana	México
29	Galindo Pérez Moisés Job	Universidad Nacional Autónoma de México	México
30	García de Alba Magos Mayela Alhelí	Instituto Politécnico Nacional	México
31	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Nacional Autónoma de México	México
32	García Mejía Tania Ariadna	Universidad Nacional Autónoma de México	México
33	García Ortega Héctor	Universidad Nacional Autónoma de México	México
34	García Ramos Juan Carlos	Universidad Autónoma de Baja California	México
35	Gerlach Barrera Luis Ernesto	Universidad de Sonora	México
36	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
37	González Chávez José Luz	Universidad Nacional Autónoma de México	México
38	Guillén Guillén Marilia	Universidad de Los Andes	Venezuela
39	Gutiérrez Aguilar Manuel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
40	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
41	Hernández Vázquez Liliana	Universidad Autónoma Metropolitana	México
42	Leal Lozano Libertad	Universidad Autónoma de Nuevo León	México
43	Leal Silva Rosalba	Universidad Nacional Autónoma de México	México
44	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
45	Leyte Lugo Martha Adriana	Universidad Autónoma Metropolitana	México
46	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
47	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
48	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
49	Martínez Silva Ana Valeria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
50	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
51	Morales Morales Jimmy Alexander	Universidad Santiago de Cali,	Colombia
52	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México
53	Oviedo Pereira Dumas	Instituto Politécnico Nacional	México
54	Palacios Espinosa Juan Francisco	Universidad Autónoma Metropolitana	
55	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
56	Pavón Romero Sergio Humberto	Universidad Autónoma del Estado de México	México
57	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
58	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México

59	Radilla Chávez Juan	Universidad Politécnica del Valle de México	México
60	Ramírez Serrano Armando	Universidad Autónoma del Estado de México	México
61	Raviolo Andrés	Universidad Nacional de Río Negro, Bariloche	Argentina
62	Reyes Cruz Víctor Esteban	Universidad Autónoma Del Estado De Hidalgo	México
63	Reyes Trejo Lino Joel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
64	Robinson Fuentes Virginia Ángeles	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo	México
65	Rodríguez García Tomás	Instituto Politécnico Nacional	México
66	Romero Hernández Adrián	Instituto Politécnico Nacional	México
67	Ruiz Ruiz Víctor Fabián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
68	Salas Reyes Antonio Enrique	Universidad Nacional Autónoma de México	México
69	Sandoval Flores Lidia	Universidad Autónoma del Estado de México	México
70	Seijas Ruiz Luis Eduardo	Universidad de Los Andes, Mérida	Venezuela
71	Soledad Farré Andrea	Universidad Nacional de Río Negro	Argentina
72	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
73	Silva León Isabel del Socorro	Universidad Autónoma De Campeche	México
74	Suárez García María Andrea	Universidad Nacional Autónoma de México	México
75	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
76	Torres Hernández Ana Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
77	Vázquez Martínez José Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
78	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional	México
79	Voutssas Lara Juan	Universidad Nacional Autónoma de México	México
80	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
81	Zumalacárregui Lourdes M.	Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echevarría	Cuba

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Educación Química

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

Sección 2. Química Ambiental

Química analítica
Química del agua
Química verde

Sección 3. Química de Materiales

Catálisis
Cerámicos
Electroquímica
Fisicoquímica
Ingeniería química
Metalurgia
Microscopía
Mineralogía
Nanoquímica
Polímeros
Química inorgánica
Química orgánica
Química de superficies
Química teórica

Sección 4. Química de la Vida

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

CONTENIDO

CONTENIDO x
ARTÍCULOS DE DIVULGACIÓN 15
Selección de simuladores en línea de libre acceso para impartir algunos conceptos de Química 16
Introducción de la tecnología digital en los laboratorios de Química Orgánica 21
Conocimientos teóricos-prácticos de química analítica aplicados a la caracterización de aguas residuales de sistemas de depuración no alcantarillados 27
Avance en el desarrollo de celdas solares con materiales tipo perovskita 33
ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN 43
EDUCACIÓN QUÍMICA 44
Ambientes de Aprendizaje 45
Taller "Una Hora Extra" en línea como estrategia para regularización de conocimientos previos de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN 46
Determinación y comparación de la permeabilidad del aire entre un solenoide comercial y otro elaborado en el laboratorio 55
Evaluación integral de un movimiento amortiguado-forzado 60
Desarrollo y Modelos Curriculares 65
Elaboración de recursos y objetos virtuales de aprendizaje (OVAs) como material educativo en diferentes unidades de enseñanza-aprendizaje de la UAM-I 66
Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje 75
Diseño y validación del caso de estudio "Determinación de sustancias ilícitas" para la enseñanza-aprendizaje de la Química Analítica 76
Herramientas didácticas para la enseñanza de la fisicoquímica con un enfoque de química ambiental 83
Procesos de Evaluación Educativa 88
Creencias de lo que significa ser excelente profesor de laboratorio de química en ESIQIE - IPN 89
Incorporación de *e*-portafolio y las plataformas educativas gratuitas para modernizar la entrega y su evaluación, en una materia humanística, en la carrera de ingeniería química. Caso ESIQIE – IPN 96
QUÍMICA AMBIENTAL 106
Aplicación de la metodología TRIZ+DS para el modelado de un fotobiorreactor de microalgas 107
Química Analítica 114
Caracterización de ácidos húmicos (*AHs*) y su evaluación de agregación en presencia de aluminio 115
Análisis de residuos orgánicos de tintes permanentes para cabello 125
Química del Agua 130
Diseño de un sistema de humedales para remover la DBO del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México 131
Modelación del transporte de DBO, Coliformes fecales y SST en el arroyo Río Puerta Grande 140

Comparación de la remoción de un colorante catiónico mediante carbón activado obtenido de residuos agrícolas y carbón activado comercial 149

Estudio Teórico de los Complejos de Puente de Hidrógeno entre el Paracetamol y el Agua 154

Efecto del arreglo ánodo-cátodo de los electro deflectores equipados en un reactor electroquímico diseñado para la reducción de Cr(VI) 163

Compósito MCM-41-PVC para la remoción de iones Cu (II) de efluentes acuosos 169

Remoción de lincomicina utilizando HDL Mg/Al, Cu/Al y Zn/Al 174

Química Verde 182

Aplicación de la norma ASTM D5526-12 como tratamiento biológico anaeróbico para una muestra de plástico biodegradable utilizado en la agricultura protegida 183

Ruta Verde: Biocatálisis de hidrólisis de ésteres en Química Orgánica 189

Fotodegradación del colorante Alizarina Azul Negro B 193

QUÍMICA DE MATERIALES 199

Catálisis 200

Estudio fotocatalítico de la degradación de tintes textiles utilizando un catalizador a base de Ag/TiO_2, modificado con extracto de *Beta vulgaris* 201

Decoloración del Amarillo-5 utilizando Fenton heterogéneo 206

Síntesis de propargilaminas catalizadas por HDL Cu/Al con cobre depositado 214

Fotodegradación de contaminantes farmacéuticos con CeO_2 y M/CeO_2 (M = Fe, W) 222

Cerámicos 229

Espectroscopia Raman y luminiscente de amplificadores ópticos en vidrios de fosfato de zinc dopados con Er^{3+}-Yb^{3+} 230

Fabricación aditiva por impresión 3D de materiales cerámicos, polímeros y materiales compuestos 236

Síntesis de geopolímeros en bulto y porosos de escoria de alto horno con residuo de perlita activados con NaOH 247

Intercalación de partículas de Fe_2O_3 en arcilla para la obtención de un pigmento rojo 258

Síntesis y caracterización de soluciones sólidas $Ta_2O_{5(2-x)}$ $Nb_2O_{5(X)}(MnO, FeO)_{(y = 1.0)}$ 269

Electroquímica 279

Evaluación de Loratadina como inhibidor de corrosión para acero X65 en solución de HCl mediante espectroscopia de impedancia electroquímica 280

Triazol derivado de carbohidrato en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M 289

Efecto de la concentración de la D-maltosa en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en NaCl 3% 294

Desarrollo e implementación de una metodología voltamperométrica basada en una red neuronal artificial para la cuantificación de diclofenaco sódico 300

Estudio electroquímico del imidazol -2,6 di fluor como inhibidor de la corrosión en HCl para el acero API X-120 308

Evaluación electroquímica de *Capsicum* como inhibidor de la corrosión en un acero en medio ácido 312

Estudio de la interacción entre la enzima ChOx y colesterol a través de cálculos de acoplamiento molecular y voltamperometría cíclica, para su aplicación a biosensores electroquímicos 317

Fisicoquímica ... 324

Modelado de la formación de los hidratos de gas en mezclas binarias de hidrocarburos ligeros y gas natural ... 325

Ingeniería Química ... 335

Correlación de la viscosidad de mezclas líquidas binarias no ideales a presión atmosférica empleando la teoría de Eyring ... 336

Uso de una red neuronal artificial para la predicción de viscosidades de líquidos iónicos a alta presión ... 347

Simulación y análisis de sensibilidad de la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante Aspen Plus ... 355

Evaluación hidrodinámica de deflectores tubulares mediante el uso de herramientas numérica en el desempeño de tanques agitados ... 361

Metalurgía ... 370

Estudio microestructural de un acero AISI/SAE 1018 sometido a carburización sólida utilizando endocarpio de coco calcinado como carburante ... 371

Microscopía ... 377

Formación de alótropos de carbono mediante descomposición térmica de acetil acetonato de Níquel: Efecto del fenómeno de cavitación ... 378

Mineralogía ... 383

Identificación de minerales fibrosos en residuos sólidos de una cantera en Mineral del Monte, Hidalgo ... 384

Nanoquímica ... 399

Nuevas nanoestructuras de mínimo potencial de Lennard Jones y Morse ... 400

Análisis fitoquímico de *Crataegus spp.* y *Punica granatum* para su uso potencial en la síntesis de nanopartículas metálicas ... 409

Nanoemulsiones O/W de aceite esencial de *Cymbopogon martini*: evaluación de su estabilidad y actividad antibacteriana ... 416

Adsorción de colorantes azoicos en una red metal orgánica de erbio ... 422

Efecto de la adsorción de solventes orgánicos en una red metal orgánica de erbio ... 430

Síntesis de Cu/SBA-15 utilizando la química Fenton ... 441

Material híbrido a base de MgAl-Cloxacilina para la inhibición de *Salmonella Typhi* ... 447

Liberación controlada del ácido sinápico mediante una hidrotalcita híbrida y su actividad antioxidante ... 453

Polímeros ... 459

Elaboración y caracterización de una membrana nanoestructurada de quitosano por electrohilado ... 460

Obtención de membranas de celulosa bacteriana con medios de cultivo estandarizados, no estandarizados y enriquecidos: análisis de rendimiento y características físicas ... 465

Desarrollo de cápsulas de calcio-alginato para la adsorción de zinc en sistemas acuosos ... 471

Formulación y caracterización de biopelículas de alginato con refuerzo lignocelulósico ... 477

Síntesis de un biopolímero a partir de residuos de cáscara de papa con características plásticas, como propuesta de material para la generación de bolsas compostables ... 483

PVC como recubrimiento anticorrosión salina del acero AISI-304 ... 495

Desarrollo de permeámetro para la evaluación de concretos poliméricos permeables 501
Desarrollo de postes de plástico reforzado con fibra de vidrio mediante proceso de embobinado .. 507
Química Inorgánica 516
Síntesis del hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio con fórmula $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]$ $\cdot 7H_2O$ 517
Síntesis de un heteropolicompuesto de Galio y trifenilfosfonio con estructura Perloff 522
Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de películas delgadas de MOF-5 modificadas con Eu, Ln y Tb 527
Química Orgánica 535
Síntesis de tetrapéptido-metilado-indólico con posible actividad biológica 536
Síntesis de un glicoconjugado tipo 1,2-*O*-isopropiliden-α-D-xilofuranosil- triazol-teofilina 544
Síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosil-triazol-estrona 551
Obtención del glicoconjugado ácido litocólico-triazol-alofuranosa 556
Preparación de 1,2,3 triazol 1,4 disustituido a partir de etinilestradiol y 3-azida 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa 561
Síntesis de híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas y su acoplamiento molecular con α-glucosidasa 566
Síntesis y estudio de docking de nuevos derivados de 1,2,3-bistriazoles simétricos con un fragmento carbohidrato 574
Obtención mecanoquímica de aminas secundarias vía la reducción de iminas 581
Química de Superficies 589
Incorporación del óxido de hierro en alúmina por el método de precipitación 590
Incorporación de Rutenio en alúmina por impregnación húmeda vs precipitación 597
Incorporación de hematita a una zeolita natural mexicana 603
Cinética de adsorción en la remoción de iones flúor con hidroxiapatita modificada con hierro 608
Química Teórica 615
Análisis teórico de los índices de reactividad de iminas N-sustituidas 616
Estudio teórico de la ruta de degradación del sulfametoxazol vía radicales hidroxilo utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad 622
QUÍMICA DE LA VIDA 627
Bioquímica 628
Caracterización morfológica y bioquímica de cepas fijadoras de nitrógeno de un consorcio degradador de hidrocarburos aislado de Tlaxcala 629
Efecto simultáneo de la temperatura y el pH en la actividad proteolítica de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* 637
Estudio de la interacción entre el *ácido* poli-gálico (*PGAL*) y el cristal de urato monosódico para la inhibición de la inflamación 643
Extracción, purificación y caracterización de la hidrofobina clase I a partir de *Agaricus bisporus* 650
Importancia de las interacciones electrostáticas en el loop DELSEED de un péptido proveniente de la subunidad β de la ATP-sintasa 655
Biotecnología 661

Caracterización molecular de cepas microbianas fijadoras de nitrógeno y eliminadoras de hidrocarburos 662

Propuesta de tres modelos cinéticos para producción de ácido D-láctico por el microorganismo *L. delbrueckii* 669

Microbiología 676

Efecto inhibidor del sobrenadante libre de células de *Lactobacillus casei* IMAU60214 en el crecimiento y la formación de biopelículas de *Escherichia coli* diarreagénica 677

Fenotipicación de bacterias fitopatógenas aisladas del árbol de *Punica granatum* y almacenadas a diferentes temperaturas 686

Características fenotípicas de *Bordetella bronchiseptica* bajo almacenamiento en refrigeración 693

Resistencia al mercurio de bacterias aisladas de suelo contaminado 699

Química de Medicamentos y Salud 705

Potencial actividad antigiardiásica y tricomonicida de dos nitro-bencimidazoles, que inhiben a las enzimas glucosa-6-fosfato deshidrogenasa::6-fosfogluconolactonasa y triosafosfato isomerasa 706

Química de Productos Naturales 716

Obtención de papel a partir de bagazo de caña para el aprovechamiento de residuos agroindustriales 717

Evaluación de la capacidad antioxidante de compuestos fenólicos presentes en cáscara de sandía. 726

ÍNDICE DE AUTORES 732

ARTÍCULOS DE DIVULGACIÓN

Selección de simuladores en línea de libre acceso para impartir algunos conceptos de Química

Pérez León Antonia del Carmen*, Velásquez Márquez Alfredo

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

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

Recibido:
24/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Química,
aprendizaje,
simuladores

Keywords:
Chemistry,
learning,
simulators

RESUMEN

En la actualidad, es cada vez más necesario que los docentes cuenten con herramientas de enseñanza digital que les permitan promover el interés de los estudiantes y exponer algunos temas o conceptos. La enseñanza de clases en línea basadas en la pandemia causada por COVID-19 dio lugar a la necesidad de utilizar estas herramientas para exponer algunos temas y/o llevar a cabo las prácticas de las materias de Química, cuyos conocimientos son de suma importancia para las ingenierías. En este trabajo se pretende describir el trabajo colaborativo realizado por las Academias de Química y de los Laboratorios de la DCB, FI-UNAM, para validar algunos simuladores para la impartición de algunos conceptos de Química.

ABSTRACT

Nowadays, it is increasingly necessary for teachers to have digital teaching tools that allow them to promote student interest and expose some topics or concepts. The teaching of online classes based on the pandemic caused by COVID-19 gave rise to the need to use these tools to expose some topics and/or carry out the practices of Chemistry courses, whose knowledge is of utmost importance in engineering. In this work we intend to describe the collaborative work carried out by the Academies of Chemistry and the Laboratories of the DCB, FI-UNAM, to validate some simulators for the teaching of some Chemistry concepts.

Introducción

En la actualidad, cada vez se vuelve más necesario que el profesorado cuente con herramientas didácticas digitales que le permitan exponer de manera sencilla y clara algún tema o concepto; aunado a esto, es importante que dichas herramientas también permitan fomentar el interés de los estudiantes por las asignaturas, y particularmente en el caso de las ciencias experimentales como la Química, las herramientas digitales deberán de incluir la posibilidad de experimentar asignando diferentes valores a las variables de un evento o fenómeno experimental.

La impartición de clases en línea a partir de la pandemia causada por COVID-19, dio origen a la necesidad del uso de estas herramientas para que el alumnado desde el trabajo en casa tuviera oportunidad de realizar las prácticas de asignaturas de Química, cuyo conocimiento experimental es de suma importancia.

Por lo anterior, de esta experiencia, se debe resaltar que los estudiantes de bachillerato y licenciatura pertenecen a la generación conocida como nativos digitales, quienes se caracterizan por el conocimiento del uso de herramientas de aprendizaje como los simuladores y su inclusión en las actividades diarias, facilitando su aprendizaje.

La simulación y el aprendizaje son dos conceptos muy unidos en el proceso educativo. Desde el punto de vista puramente instrumental, podemos decir que la mayoría de las actividades de aprendizaje siempre están basadas en entidades de simulación (Cabrero-Almenara, 2016).

El propósito de este trabajo es mostrar cómo se realizó el trabajo colaborativo realizado por las Academias de Química y de los Laboratorios de la DCB, FI-UNAM, para validar algunos simuladores para la impartición de algunos conceptos de la asignatura de Química.

Desarrollo

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

El uso de simuladores relacionados con el programa de estudios de Química puede facilitar el desarrollo de habilidades fundamentales específicas relacionadas con los procedimientos científicos, la resolución de problemas, el manejo y tratamiento de la información, y complementar la educación tradicional.

El estilo de enseñanza en ingeniería por lo general consiste en que el docente enseña una clase y los estudiantes intentan absorber el contenido de la clase y reproducirlo en los exámenes. Sin embargo, el trabajo del docente comienza por conocer a sus estudiantes para tratar de diversificar su clase sabiendo lo que ellos entienden y aprenden.

Por otro lado, se sabe que las Tecnologías del Aprendizaje y el Conocimiento (TACs) proporcionan herramientas importantes, como los multimedia interactivos (simuladores, en este caso), para que se pueda abordar la diversidad de los estudiantes en su significado del aprendizaje. Las TACs se pueden utilizar para estimular el aprendizaje de los estudiantes, ya que proporcionan un elemento sensorial y permiten el aprendizaje a través de la interacción.

Por tal motivo, se vio la necesidad de vincular la enseñanza tradicional con las TACs, buscando simuladores que permitieran abordar los temas de las asignaturas de Química, con el fin de que se puedan emplear eventualmente como material de apoyo en la comprensión de algunos conceptos propios de Química.

Este trabajo inició con una búsqueda exhaustiva en internet, de simuladores que:

- Tuvieran relación con algunos de los temas siguientes:
  - Estructura atómica
  - Enlaces y geometría molecular
  - Estequiometría
  - Equilibrio químico
  - Cinética química
  - Electroquímica
  - Propiedades de las sustancias
  - Gradiente de presión
  - Capacidades térmicas
  - Movimiento ondulatorio
- Fueran de libre acceso.
- Fueran de uso sencillo o amigable con el usuario.
- Permitieran modificar variables y predecir el comportamiento de un fenómeno.
- Permitieran ejemplificar cálculos, obtener tablas y modelos matemáticos.

Los simuladores que se encontraron más adecuados fueron de los sitios web gratuitos siguientes: Phet Interactive Simulations, Geogebra y Laboratorio Virtual.

La búsqueda y selección inicial se realizó por parte de los autores de este trabajo; todo ello, basado en la experiencia y conocimiento de haber impartido todas las asignaturas del Departamento de Química desde 1995, hasta la fecha.

En la tabla 1, se puede observar los temas de las asignaturas de Química y los simuladores asociados a estos que fueron elegidos.

Tabla 1. Simuladores asociados a los temas de la asignatura de Química.

Tema	Simulador
Estructura atómica	Experimento de Thomson 1 Experimento de Millikan Efecto fotoeléctrico 1 Efecto fotoeléctrico 3 Moléculas y luz Configuración electrónica
Periodicidad	Densidad 2
Enlaces Geometría molecular	Forma de las moléculas Polaridad de las moléculas
Estequiometría	Leyes de los gases Valoración ácido-base Curvas de valoración ácido base
Equilibrio químico	Equilibrio químico Principio de LeChatelier
Cinética química	Cinética química
Electroquímica	Celdas galvánicas 1 Celdas galvánicas 2 Celdas galvánicas 3 Celdas electrolíticas

Como siguiente paso, los responsables de la Academia de Química y de la Academia de los Laboratorios invitaron a los profesores de estas academias, a participar en la revisión y validación de los simuladores propuestos.

La invitación se realizó personalmente (durante la junta previa) y mediante correo electrónico. Dicha actividad se denominó **Validación de Simuladores para las Asignaturas de Química**, para lo cual, se les compartió a los profesores los siguientes archivos:

- Lista de los simuladores asignados para su validación
- Documento que incluye para cada simulador
  i. El nombre
  ii. Una imagen
  iii. Un link para acceder al sitio del simulador
  iv. Sus características
  v. Su posible utilidad (entre otras que pudiera tener)
  vi. Actividades propuestas (entre otras que se pudieran desarrollar)

En la figura 1 se muestra un ejemplo del contenido antes mencionado, donde con letras azules, se muestra una descripción y características del simulador; en letras negras, el para qué se puede emplear y en letras rojas, lo que se les puede solicitar para que se realice en una sesión de clase.

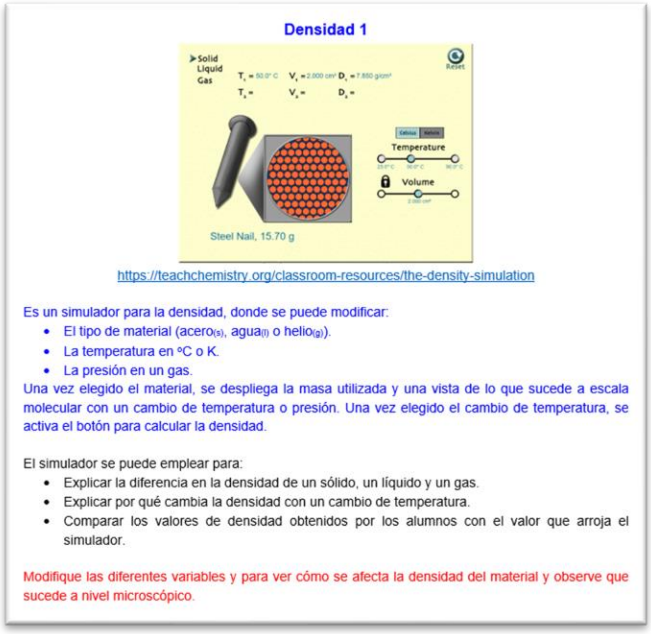


Figura 1. Ejemplo del documento de las partes que incluye cada simulador para su validación.

La actividad consistió en validar los simuladores asignados, independientemente del contenido del archivo que incluye sus características; el cual, es susceptible de ser mejorado como cualquier otro documento.

A cada profesor se le asignó la validación de 3 simuladores, como se muestra en la figura 2.

Profesor(a):	Simuladores a validar:		
1	Densidad 1	Valoración Ácido-Base	Efecto Fotoeléctrico 1
2	Densidad 2	Curvas de Valoración Ácido-Base	Efecto Fotoeléctrico 2
3	Experimento de Thomson 1	Molaridad	Efecto Fotoeléctrico 3
4	Experimento de Thomson 2	Equilibrio Químico	Moléculas yLuz
5	Experimento de Millikan	Principio de LeChatelier	Forma de las Moléculas
6	Efecto Fotoeléctrico 1	Cinética Química	Polaridad de las Moléculas
7	Efecto Fotoeléctrico 2	Celdas Galvánicas 1	Leyes de los Gases
8	Efecto Fotoeléctrico 3	Celdas Galvánicas 2	Valoración Ácido-Base
9	Configuración Electrónica	Celdas Galvánicas 3	Curvas de Valoración Ácido-Base
10	Moléculas y Luz	Celdas Electrolíticas	Molaridad
11	Forma de las Moléculas	Densidad 1	Equilibrio Químico
12	Polaridad de las Moléculas	Experimento de Thomson 1	Principio de LeChatelier
13	Leyes de los Gases	Experimento de Thomson 2	Cinética Química
14	Valoración Ácido-Base	Experimento de Millikan	Celdas Galvánicas 1
15	Curvas de Valoración Ácido-Base	Efecto Fotoeléctrico 1	Celdas Galvánicas 2
16	Molaridad	Efecto Fotoeléctrico 2	Celdas Galvánicas 3
17	Equilibrio Químico	Efecto Fotoeléctrico 3	Celdas Electrolíticas
18	Principio de LeChatelier	Configuración Electrónica	Experimento de Thomson 1
19	Cinética Química	Moléculas yLuz	Experimento de Thomson 2
20	Celdas Galvánicas 1	Forma de las Moléculas	Experimento de Millikan
21	Celdas Galvánicas 2	Polaridad de las Moléculas	Efecto Fotoeléctrico 1
22	Celdas Galvánicas 3	Leyes de los Gases	Efecto Fotoeléctrico 2
23	Celdas Electrolíticas	Valoración Ácido-Base	Efecto Fotoeléctrico 3
24	Densidad 1	Curvas de Valoración Ácido-Base	Moléculas yLuz
25	Densidad 2	Molaridad	Forma de las Moléculas
26	Experimento de Thomson 1	Equilibrio Químico	Polaridad de las Moléculas
27	Experimento de Thomson 2	Principio de LeChatelier	Leyes de los Gases
28	Experimento de Millikan	Cinética Química	Valoración Ácido-Base
29	Efecto Fotoeléctrico 1	Celdas Galvánicas 1	Curvas de Valoración Ácido-Base
30	Efecto Fotoeléctrico 2	Celdas Galvánicas 2	Equilibrio Químico
31	Efecto Fotoeléctrico 3	Celdas Galvánicas 3	Principio de LeChatelier
32	Configuración Electrónica	Celdas Electrolíticas	Cinética Química
33	Moléculas y Luz	Densidad 2	Celdas Galvánicas 1
34	Forma de las Moléculas	Experimento de Thomson 1	Celdas Galvánicas 2
35	Polaridad de las Moléculas	Experimento de Thomson 2	Celdas Galvánicas 3
36	Leyes de los Gases	Experimento de Millikan	Celdas Electrolíticas

Figura 2. Relación de simuladores asignados.

Dicha validación se realizó a través de un formulario de Google Forms, donde los profesores tenían que responder las preguntas que se muestran en la figura 3.

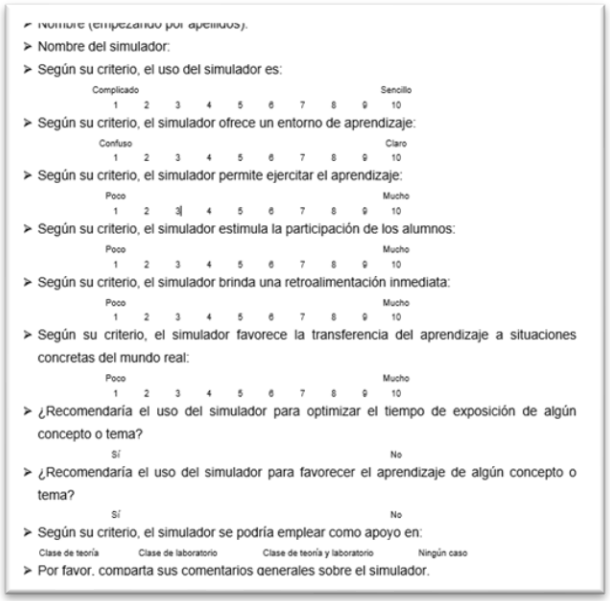


Figura 3. Preguntas incluidas en el formulario de Google Forms.

Una vez validados los simuladores asignados a los profesores de la academia, se obtuvieron los resultados siguientes, los cuales se muestra en la figura 4.

	Simulador:	Uso	Entorno	Ejercitar aprendizaje	Estimula participación	Retroalimentación	Transferencia de aprendizaje	Total	Optimiza	Recomienda
1	Celdas galvánicas 1	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	Si	Si
2	Densidad 2	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	Si	Si
3	Forma de las moléculas	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	Si	Si
4	Leyes de los gases	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	Si	Si
5	Moléculas y luz	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	Si	Si
6	Celdas electrolíticas	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	8.50	9.75	Si	Si
7	Principio de LeChatelier	9.67	9.67	9.33	9.00	10.00	9.00	9.44	Si	Si
8	Celdas galvánicas 3	9.50	9.50	9.50	9.50	9.00	8.50	9.25	Si	Si
9	Configuración electrónica	9.00	9.50	9.50	9.00	9.00	9.00	9.17	Si	Si
10	Polaridad de las moléculas	9.40	9.60	9.20	8.60	8.40	9.00	9.03	Si	Si
11	Curvas de valoración ácido base	9.00	9.00	9.00	9.00	7.50	8.50	8.67	Si	Si
12	Valoración ácido-base	9.33	9.33	9.33	8.67	6.33	8.67	8.61	Si	Si
13	Equilibrio químico	9.67	8.67	8.67	8.00	7.67	8.00	8.44	Si	Si
14	Cinética química	9.00	8.25	8.50	8.50	8.00	8.00	8.38	Si	Si
15	Efecto fotoeléctrico 1	8.33	9.00	9.33	9.00	6.67	6.67	8.17	Si	Si
16	Efecto fotoeléctrico 3	8.00	8.00	8.50	8.50	8.00	8.00	8.17	Si	Si
17	Celdas galvánicas 2	9.00	8.50	8.50	8.50	6.50	7.00	8.00	Si	Si
18	Experimento de Thomson 1	7.00	8.75	8.50	8.50	7.50	6.50	7.79	Si	Si
19	Efecto fotoeléctrico 2	5.00	7.50	8.50	5.00	7.00	6.50	6.58	Si	Si
20	Experimento de Thomson 2	7.40	6.80	6.40	6.20	6.20	6.00	6.50	Si	Si
21	Experimento de Millikan	4.50	4.50	5.50	5.50	5.00	4.00	4.83	No	No/Si

Figura 4. Resultados de las validaciones de los simuladores.

Estos resultados se presentaron a las y los profesores que asistieron a la primera junta de profesores de Química. En dicha junta se comentó la conveniencia de incluir los simuladores "Experimento de Thomson 1" y "Experimento de Millikan"; esto, con base en los comentarios de profesores que lo han utilizado en sus clases.

Tabla 2. Simuladores recomendados para la teoría y laboratorio.

Tema	Simulador	Recomendado para Teoría	Recomendado para Laboratorio
Estructura atómica	Experimento de Thomson 1	✓	✓
	Experimento de Millikan	✓	✓
	Efecto fotoeléctrico 1	✓	
	Efecto fotoeléctrico 3	✓	
	Moléculas y luz	✓	✓
	Configuración electrónica	✓	
Periodicidad	Densidad 2	✓	✓
Enlaces Geometría molecular	Forma de las moléculas	✓	✓
	Polaridad de las moléculas	✓	✓
Estequiometría	Leyes de los gases	✓	✓
	Valoración ácido-base	✓	✓
	Curvas de valoración ácido base	✓	✓
Equilibrio químico	Equilibrio químico	✓	✓
	Principio de LeChatelier	✓	✓
Cinética química	Cinética química	✓	✓
Electroquímica	Celdas galvánicas 1	✓	✓
	Celdas galvánicas 2	✓	✓
	Celdas galvánicas 3	✓	✓
	Celdas electrolíticas	✓	✓

Se tuvo un 50 % de participación por parte de los profesores, es decir, 18 de 36 profesores invitados a participar. Sin embargo, se obtuvo el 91% de los 21 simuladores evaluados de los 23 propuestos.

Con base en los resultados y lo acordado en la junta antes mencionada, se elaboró la tabla 2, que se subió a la Página web de Química para que alumnos y/o profesores puedan acceder a los simuladores. La dirección electrónica de dicha página es la siguiente:

https://dcb.ingenieria.unam.mx/index.php/coordinaciones/fisica-quimica/quimica/

Los simuladores como herramienta de apoyo para el aprendizaje, tiene sus ventajas, como el que los estudiantes pueden demostrar lo que han aprendido reproduciendo la experiencia una y otra vez, fomenta la creatividad, ahorra tiempo y facilita la instrucción individual.

Durante los semestres 2023-2 y 2024-1, se espera recopilar las opiniones de alumnos y profesores para valorar el uso de los simuladores propuestos y entonces, ver la pertinencia de mejorar la lista de simuladores propuestos.

Conclusiones

Estos simuladores, permiten ilustrar cuestionamientos normalmente planteados en el salón de clases contribuyendo a optimizar el aprendizaje. Es necesario admitir que estas herramientas virtuales facilitan las respuestas en el abordaje de situaciones problemáticas; sin embargo, el ejercicio en el manejo del recurso se transforma en una actividad lúdica que trae dispuesto un aprendizaje significativo.

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

Agradecimientos

Se agradece a los profesores de Química, por la colaboración académica para el desarrollo de esta actividad. Además, se les otorgó constancia de participación académica a los profesores que validaron dichos simuladores, tanto de la academia de Teoría como de laboratorio.

Referencias

Bentivenga, M., Giorgini, D., Bombelli, E. (2018). Uso de simuladores como recurso educativo para facilitar la enseñanza y aprendizaje de las leyes de Newton. Análisis descriptivo preliminar. *VI Jornadas Nacionales. IV Jornadas Latinoamericanas de Investigadores/as en Formación en Educación*. Facultad de Filosofía y Letras (UBA). Buenos Aires. Argentina.

Cabero-Almenara, J., & Costas, J. (2016). La utilización de simuladores para la formación de los alumnos. *Prisma social*, 17: 343-372.

Felder, R. M., Brent, R. (2005). Understanding Student Differences. *Journal of Engineering Education*, 94, 1, 1: 57-72.

Díaz Pinzón, J. E. (2018). Aprendizaje de las matemáticas con el uso de simulación. *Sophia*, 14, 1: 22-30.

Luque Rodríguez, F. J. (2016). Las TIC en educación: caminando hacia las TAC. *3C TIC: Cuadernos de desarrollo aplicados a las TIC*, 5, 4: 55-62.

Velasco Rodríguez, M. Á. (2017). Las TAC y los recursos para generar aprendizaje. *Revista Infancia, Educación y Aprendizaje*, 3, 2: 771-777.

Introducción de la tecnología digital en los laboratorios de Química Orgánica

Cruz Delgado Balú Adrián, Gavilán García Irma Cruz*, Rodríguez Bautista Angélica

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Gestión Ambiental, Edificio "A" Anexo de Laboratorio "D", Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacán. Ciudad de México, 04510, México.

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

Recibido:
27/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Diagramas ecológicos,
código QR,
tecnología digital

Keywords:
Ecological diagrams,
QR code,
digital technology

RESUMEN

En el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la UNAM, desde hace más de 20 años se ha implementado el uso de Diagramas Ecológicos como un complemento didáctico a cada procedimiento experimental. El objetivo de este trabajo es presentar la propuesta de Diagramas Ecológicos Digitales, como una herramienta digital de ágil consulta y acceso, que permita la descarga automática en un dispositivo inteligente mediante códigos QR, para obtener en tiempo real, la información sobre la peligrosidad de los reactivos a utilizar en su trabajo experimental, así como de los residuos que va a generar y el equipo de protección personal requerido. Nuestra propuesta logró minimizar el gasto de impresión y el uso del papel a diferencia del modelo anterior del diagrama ecológico.

ABSTRACT

In the Department of Organic Chemistry of the School of Chemistry at UNAM, the use of Ecological Diagrams has been implemented as a didactic complement to experimental procedure for more than 20 years. The aim of this work is to present the proposal of Digital Ecological Diagrams as a digital tool for agile consultation and easy access, which allows automatic download on a smart device using QR codes, to obtain real-time information about the hazard of the reagents in their experimental work, as well as the chemical waste that will be generated and the required personal protective equipment. Our proposal managed to minimize printing cost and paper use compared to the previous model of the ecological diagram.

Introducción

La Facultad de Química de la UNAM, ha demostrado ser pionera en la implementación de programas institucionales en beneficio de la sociedad mexicana, por tal motivo la responsabilidad de efectuar una gestión adecuada de los residuos peligrosos en los laboratorios es un compromiso moral, ético y legal.

En este contexto, en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química, desde hace más de 20 años se desarrollaron e implementaron el uso de Diagramas Ecológicos como un complemento didáctico a cada procedimiento experimental de las 11 asignaturas que imparte, el cual describe de manera resumida todos los pasos donde se generan los diferentes residuos derivados del experimento (Ávila, 2009).

Tradicionalmente, los diagramas se encuentran integrados en los manuales de cada asignatura; existe un formato físico tipo poster, los cuales se colocaban en cada laboratorio donde se imparte cada asignatura. Sin embargo, se presentan algunas limitantes que era necesario resolver, primeramente, los estudiantes ya no imprimen el manual de prácticas, debido a que es más fácil consultarlo de manera digital, el segundo punto es que el poster del diagrama ecológico muestra el procedimiento experimental, se limitaba a información básica los residuos generados y por lo general los estudiantes no ven la utilidad.

Con el fin de enfrentar el reto de que el diagrama ecológico sea una herramienta didáctica que genere en los estudiantes una conciencia real sobre los riesgos a la salud, seguridad y ambientes involucrados en su trabajo experimental, se pensó en renovar la estructura del diagrama ecológico mediante un formato digital e innovador que proporcione al alumno información útil y especifica acerca de la práctica que se realice y que integre nuevos elementos basados en normas vigentes que si bien, son utilizadas en el sector industrial estas también se pueden implementar en el área académica.

Al crear una herramienta digital, se introduce el uso de nuevas tecnologías en el proceso de enseñanza y aprendizaje, permitiendo el acceso mediante los dispositivos móviles para la consulta rápida y eficiente de diagramas ecológicos de cada experimento a realizar en los diferentes cursos mediante códigos QR que son detectados por las lentes de las cámaras.

La ventaja que ofrece el formato digital es que, al estar el código QR la actualización es permanente y en tiempo real. El diagrama es escaneado a través de un dispositivo inteligente y con acceso a la RIU (Red Inalámbrica Universitaria), que es un servicio que la UNAM ofrece sin costo y es exclusivo para sus estudiantes y trabajadores, de este modo se puede acceder en cualquier sitio del laboratorio.

Nuestra hipótesis sostiene que, si es posible introducir el uso de nuevas tecnologías en el proceso de enseñanza y aprendizaje, mediante dispositivos móviles para la consulta rápida y eficiente de diagramas ecológicos de cada experimento a realizar en los diferentes cursos de laboratorio.

El objetivo de este trabajo es presentar la propuesta de Diagramas Ecológicos Digitales, como una herramienta digital de ágil consulta y acceso, que permita la descarga automáticamente en un dispositivo inteligente, para obtener en tiempo real, la información sobre la peligrosidad de los reactivos a utilizar en su trabajo experimental, así como de los residuos que va a generar y el equipo de protección personal requerido.

Esta herramienta innovadora se aplicó en los cursos experimentales del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química, UNAM durante el semestre 2023-I y II.

Desarrollo

La metodología a seguir considera varias etapas y actividades, las cuales son:

Etapa 1

Se revisaron los cursos experimentales de Química Orgánica que son ofrecidos para las diferentes carreras, para los semestres 2023- I y II y se procedió a descargar los compendios de cada uno de ellos de la plataforma AMyD de la Facultad de Química:

- 11 cursos experimentales para semestre 2023-I
- 12 cursos experimentales para semestre 2023-II

A continuación, se presenta el acceso para la descarga de cada compendio de la plataforma AMyD, figura 1 y 2.

Figura 1. Plataforma digital del AMyD, Facultad de Química, UNAM.

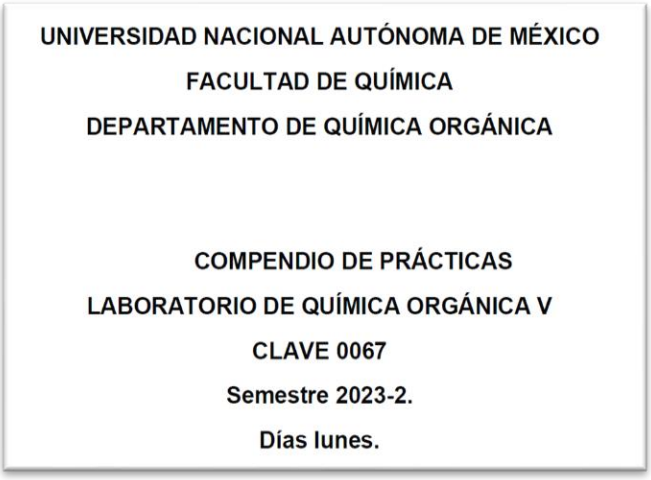


Figura 2. Presentación del compendio de prácticas, laboratorio de Química Orgánica *V.*

Etapa 2

Una vez que se descargaron los compendios, se procedió a revisar cada procedimiento experimental y a diseñar el diagrama de flujo de los pasos claves, identificando en cada caso, las propiedades de los reactivos, así como de los residuos generados.

Los respectivos pictogramas de cada reactivo y de cada residuo, así como el equipo de seguridad, fueron asignados tomando como base la normatividad vigente, NOM-018-STPS-2015 (SEGOB, 2015) y la NOM-052-SEMARNAT-2005 (SEMARNAT, 2006).

A continuación, se presenta el ejemplo para la "Práctica No. 8. Reacciones de azoles 1,3. Obtención de furoína", del curso de Química Orgánica III (clave 1521 y 1628) del semestre 2023-I, Tabla 1 y 2.

Tabla 1. Pictogramas para la identificación de riesgos de reactivos utilizados en la Reacciones de azoles.

NOM-018-STPS-2015	
Reactivo	**Pictograma de riesgo**
Clorhidrato de la tiamina (vitamina B_1)	
Etanol	
Furfural	
Hidróxido de sodio	

Tabla 2. Residuos generados en el procedimiento experimental.

NOM- 052-SEMARNAT-2005		
RESIDUO	**Características CRETI**	**Tratamiento**
D1: Solución alcalina con trazas de furfural	Corrosivo Tóxico	Filtrar y mandar a incineración. Neutralizar. En caso de presentar color decolorar con carbón activado y desechar al drenaje con abundante agua .
D2: EtOH con trazas de producto.	Tóxico	Filtrar si es necesario y recuperar el etanol por destilación al final del semestre. Solo si la cantidad de Etanol es considerable.

Para señalar los puntos de generación de residuos en el diagrama de ecológico, se diseño un rombo con contorno rojo y fondo blanco, con la finalidad de diferenciarlo de las materias primas y del producto final, como se muestra en la figura 3.

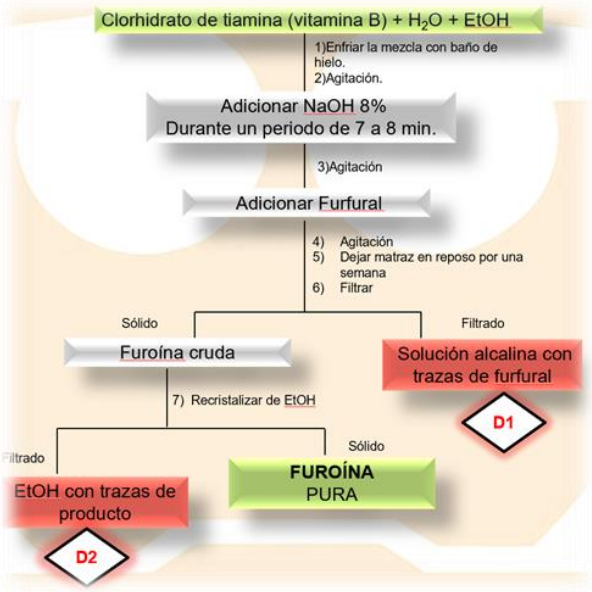


Figura 3. Identificación de los puntos de generación de residuos en el diagrama ecológico.

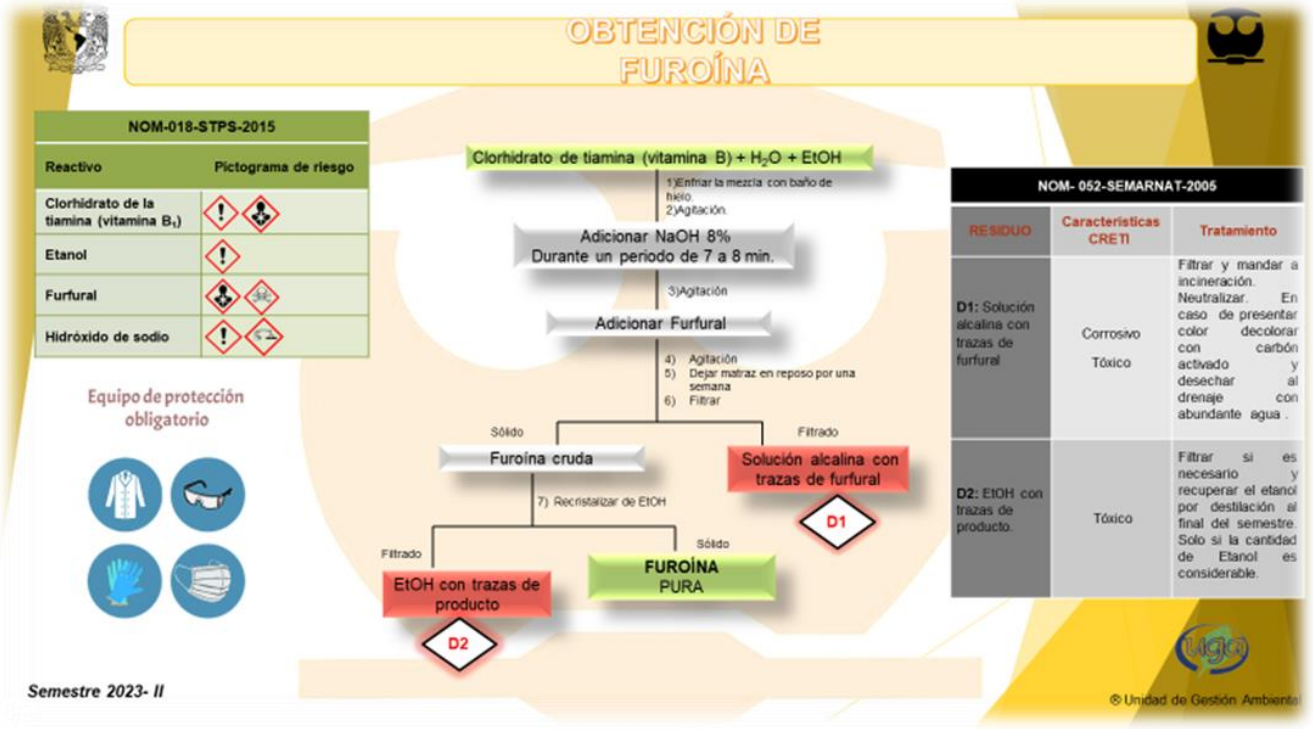


Figura 5. Propuesta actual para el diagrama ecológico digital.

En el diagrama ecológico digital, se adjuntaron los pictogramas del equipo de protección personal, el cual es de uso obligatorio para realizar todo trabajo experimental, tal como se observa en la figura 4.

Figura 4. Identificación del equipo de protección.

Los elementos descritos anteriormente, se integran en un la propuesta actual para el diagrama ecológico digital, como se presenta en la figura 5.

En total se diseñaron 70 diagramas ecológicos para todos los cursos experimentales de Química Orgánica para los semestres 2023-I y II.

Etapa 3

Ya que se disponía de los diagramas en el nuevo formato digital, se crearon los correspondientes códigos QR, con el cual los alumnos podrían acceder en tiempo real y desde sus dispositivos inteligentes durante la ejecución de sus prácticas de laboratorio, en la figura 6 se presenta uno de los códigos.

Figura 6. Código QR del diagrama ecológico digitalizado (0067) "Práctica No. 8. Reacciones de azoles 1,3. Obtención de furoína"

Conclusiones

Se logró diseñar una herramienta digital (Diagramas ecológicos) la cual es práctica de usar, contiene información sobre la peligrosidad de los reactivos y los residuos, así mismo el equipo de protección personal obligatorio. Permitiendo una ágil consulta y acceso, así como la descarga automática con ayuda de un dispositivo inteligente.

Quedó demostrada la integración de la tecnología digital a los laboratorios, lo que confirma nuestra hipótesis de fortalecer el proceso de enseñanza y aprendizaje, mediante el uso de dispositivos móviles para la consulta rápida y eficiente de diagramas ecológicos de cada experimento usando códigos QR.

Así mismo, con la opción del acceso digital mediante los códigos QR, se minimizó el gasto de impresión y el uso del papel a diferencia del modelo anterior del diagrama ecológico, aunado a que la actualización de la información fue muy rápida y en tiempo real.

La propuesta del diagrama ecológico digital ofrece un formato muy amigable para las nuevas generaciones de alumnos, ya que ellos están familiarizados con el uso de dispositivos electrónicos inteligentes como el uso de celulares y tabletas electrónicas., para todas las actividades que realizan a lo largo del día.

Referencias

Ávila, G., García, C., Gavilán, I., León, Méndez, J., Pérez, G., Rodríguez, M., Salazar, G., Sánchez, A., Santos, E., Soto, M. (2009). Química Orgánica experimentos con un enfoque ecológico. México: UNAM.

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica V, 0067. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=594

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica I, 1311. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=589

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica II, 1407. (2023) Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=713

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica II, 1411. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=423

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica II, 1412. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=561&section=2

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica II, 1413. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=503

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica III, 1506. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=691

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica III, 1521. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=493

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica IV, 1606. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=490

Compendio de prácticas laboratorio de química orgánica III, 1628. (2023). Departamento de química orgánica. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado en el sitio web: https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=480

SEGOB. (2015). Aclaración a la Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2015, Sistema armonizado para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo. Gobierno de México. Recuperado en el sitio web: https://catalogonacional.gob.mx/FichaRegulacion?regulacionId=90626

SEMARNAT. (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Gobierno de México. Recuperado en el sitio web: https://catalogonacional.gob.mx/FichaRegulacion?regulacionId=39917

Conocimientos teóricos-prácticos de química analítica aplicados a la caracterización de aguas residuales de sistemas de depuración no alcantarillados

López Santiago Norma Ruth*, Téllez Vega Yesenia Guadalupe

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

*Autor para correspondencia: nruthls@quimica.unam.mx ORCID *: 0000-0002-3198-5186

Recibido:
06/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Química analítica, conocimientos, habilidades

Keywords:
Analytical Chemistry, knowledge, skills

RESUMEN

La Química Analítica es una de las ramas más importantes de Química Moderna, con aplicaciones en el control de calidad de procesos y productos en ámbitos ambientales, médicos, etc. En este trabajo se hizo una revisión de los fundamentos analíticos de los estándares que remite el proyecto de norma para la caracterización de los efluentes de sistemas de saneamiento no alcantarillado, así como la identificación de habilidades y conocimientos de química analítica y su importancia en la vida profesional. Se revisaron los métodos: Nitrógeno total Kjeldahl, Coliformes totales y fecales, Demanda bioquímica de oxígeno total, Sólidos suspendidos totales, pH y Nitratos. Finalmente se encontraron las correspondencias de los fundamentos analíticos en los contenidos curriculares de las asignaturas de Química Analítica de la Facultad de Química de la UNAM.

ABSTRACT

Analytical Chemistry is one of the most important branches of Modern Chemistry, having applications in the quality control of processes and products in environmental, medical, etc. In this work, a review of the analytical foundations of the standards submitted by the draft standard for the characterization of effluents from non-sewerage sanitation systems was made, as well as the identification of skills and knowledge of analytical chemistry and its importance in professional life. The following methods were reviewed: Total Kjeldahl Nitrogen, Total and Fecal Coliforms, Biochemical Total Oxygen Demand, Total Suspended Solids, pH and Nitrates. Finally, the correspondences of the analytical foundations in the curricular contents of the analytical chemistry subjects of the Faculty of Chemistry UNAM were found.

Introducción

La Química Analítica es una de las ramas más importantes de la Química moderna, ya que esta se encarga de la medición, identificación y determinación de una muestra, el análisis analítico (cuantitativo o cualitativo) y las técnicas analíticas (clásicas, instrumentales o separación) se eligen en torno a la naturaleza del analito de interés.

Algunas de sus aplicaciones más importantes son en el control de calidad de materias primas y productos, en el desarrollo y optimización de productos y procesos, investigaciones de distinta índole como médica, ambiental, farmacéutica, entre otras, y tiene aplicaciones legales como las forenses.

Actualmente los empleadores demandan que el personal que contraten sea de alta competencia y se encuentre preparado para hacer frente a los esquemas de constante medición, dadas las regulaciones nacionales e internacionales, las certificaciones y/o acreditaciones con que cada laboratorio o industria pueda contar, lo anterior implica que los egresados de las carreras del área tengan conocimientos sólidos de química analítica (López-Santiago y Orta-Pérez, 2012; López Santiago, 2021). El sitio estadounidense Zippia, que reúne mensualmente más de un millón de ofertas laborales indica que el conocimiento de la selección, desarrollo y validación de métodos analíticos se encuentra entre las seis principales habilidades requeridas para un empleo de químico (Zippia, 2023).

Sin embargo, muchas veces mientras los estudiantes de las carreras del área de la química cursan las materias del área de química analítica no se percatan de la importancia de ésta en la industria, no palpan su relevancia.

Una aplicación importante de la química analítica se da en las regulaciones en distintos ámbitos, por ejemplo en México éstas se encuentran en las normas oficiales mexicanas (NOM) que son regulaciones técnicas de observancia obligatoria y tienen como fin esencial fomentar " … la calidad para el desarrollo económico … mediante el establecimiento de reglas, denominación, especificaciones o características aplicables a un bien, producto, proceso o servicio, así como aquéllas relativas a terminología, marcado o etiquetado y de información" (Congreso de la Unión, 2020). En muchos de los casos las NOM remiten a los estándares (antes llamadas como normas mexicanas NMX) que son los documentos técnicos que contiene mayores detalles como especificaciones, métodos de prueba aplicables a un bien, producto, proceso o servicio (Congreso de la Unión, 2020).

Caracterización de las aguas residuales de sistemas de depuración no alcantarillados

El proyecto de norma "Sistemas de depuración de aguas residuales domésticas que no estén conectadas a un sistema de alcantarillado sanitario-Especificaciones y métodos de prueba", marca dos grandes ejes: el primero corresponde a la ingeniería del diseño civil, mecánico e hidráulico del sistema de depuración, es decir, las pruebas en el sitio, mientras que el segundo bloque corresponde a las pruebas de laboratorio.

La problemática del abastecimiento de agua a cualquier comunidad humana es y seguirá siendo una problemática, la accesibilidad al recurso hídrico requiere soluciones, tales como, reutilizar, colectar y tratar el agua. Una de las soluciones, son alternativas en el alcantarillado sanitario, mismo que concentra grandes caudales de agua residual en sus distintos tipos.

El alcantarillado es sinónimo de ciudades, sin embargo, las comunidades rurales también necesitan sistemas de tratamiento, mismos que consideren su orografía, cantidad de pobladores, infraestructura requerida, nivel freático, el área destinada y disponible para el mismo, así como el costo de construcción, operación y mantenimiento.

Las tecnologías descentralizadas más comunes para las comunidades rurales son: tanques sépticos, letrinas, letrinas húmedas, baños composteros, lagunas de estabilización, humedales, biofiltración sobre materiales orgánicos, biodigestores anaerobios, fosas sépticas, así como los sistemas de depuración (CONAGUA,2019).

Los sistemas deben de garantizar cumplir con los límites máximos establecidos en las normas oficiales, mismos que se establecen para garantizar la salud humana y el cuidado ecológico.

En el caso específico de los sistemas de depuración para aguas residuales domésticas, debe de cumplir con los parámetros físicos, químicos y biológicos esenciales, los cuales son: Coliformes totales, Demanda bioquímica de oxígeno total (DBO_5), Nitrógeno total Kjeldahl y Sólidos suspendidos totales.

La finalidad del presente trabajo es realizar una revisión de los fundamentos analíticos que refieren los estándares a los que remite el proyecto de norma para la caracterización de los efluentes de sistemas de saneamiento no alcantarillado propuestas en el proyecto de norma, así como la identificación habilidades y conocimientos de química analítica y su importancia en la vida profesional.

Desarrollo

La estrategia seguida para efectuar la revisión de las metodologías analíticas fue:

- Recuperar el estándar al que remite el proyecto de norma.
- Analizar la metodología en los siguientes rubros: Analito, importancia de la determinación, Regulación aplicable, incluyendo límites permisibles, principio del método, procedimiento experimental, control de calidad, interferencias, residuos generados, conocimientos de química analítica involucrados.

Resultados y discusión

Las metodologías utilizadas en la determinación de los parámetros esenciales en el cumplimiento de las necesidades de la salud humana y ecológica son las siguientes:

- Nitrógeno total Kjeldahl (NMX-AA-026-SCFI-2010)
- Coliformes totales y fecales (NMX-AA-042-SCFI-2015)
- Demanda bioquímica de oxígeno total (DBO_5) NMX-AA-028-SCFI-2001 y NMX-AA-012-SCFI-2001.
- Sólidos suspendidos totales (SST) (NMX-AA-034-SCFI-2015)
- pH (NMX-AA-008-SCFI-2016);
- Nitratos (NMX-AA-079)

A continuación, se presenta a forma de ejemplo del trabajo realizado para cada método, la determinación de nitrógeno total.

Determinación de Nitrógeno Total por el método Kjeldahl

La determinación de nitrógeno total se efectúa por el método Kjeldahl de acuerdo con la NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua - medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba -(cancela a la NMX-AA-026-SCFI-2001).

A. Analito. La NMX-AA-026-SCFI-2010 define al nitrógeno total "…como la suma del nitrógeno amoniacal y nitrógeno orgánico los cuales son convertidos a sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$], bajo las condiciones de digestión descritas en este método".

B. Importancia. Debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos, es importante el monitoreo y control de descargas de este al ambiente (Secretaría de Economía, 2010).

La determinación del contenido de nitrógeno es un indicativo de la calidad del agua, por medio de la cuantificación de su concentración, es posible establecer la necesidad de sistemas de tratamientos para su depuración, y así lograr su reducción o eliminación, si las descargas contienen un alta concentración ocasiona el crecimiento acelerado de las especies, que al descomponerse, cubren gran parte de la superficie, y por ende hay mayor consumo de oxígeno disuelto, originando malos olores y disminuyendo así la calidad del agua, por lo que se va deteriorando el ecosistema (Velasquez, 2023).

C. Regulación. La Norma Oficial NOM-001-SEMARNAT-2021, señala los límites permisibles de Nitrógeno total mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites permisibles de nitrógeno total.

	Límites permisibles	Nitrógeno Total (mg/L)
Agua	Ríos, arroyos, canales, drenes	P.M, 25 P.D. 30 V.I. 35
	Embalses, lagos y lagunas	P.M, 15 P.D., 25 V.I., 30
	Zonas marinas mexicanas	P.M, 25 P.D., 30 V.I., 35
Suelo	Riego de áreas verdes	P.M, NA P.D., NA V.I., NA
	Infiltración y otros riegos	P.M, NA P.D., NA V.I., NA
	Cárstico	P.M 15, P.D., 25 V.I., 30

Elaboración propia con información de la Tabla 1 de la NOM-001-SEMARNAT-2021. N.A: No Aplica, P.M: Promedio Mensual, P.D: Promedio Diario, V.I: Valor Instantáneo.

D. Principio del método analítico. Este método está basado en la volumetría ácido base, en esencia se destruye la materia orgánica con ácido sulfúrico concentrado, en presencia de un agente reductor con acción de calor para favorecer la descomposición, seguido de una destilación y titulación del nitrógeno proveniente de la muestra. Las tres etapas del método son (Secretaría de Economía, 2010):

- **Digestión.** El nitrógeno orgánico se convierte en NH_4^+. La combinación de calor y medio ácido descomponen la muestra para liberar al nitrógeno:

$$N_{org} + H_2SO_4 \xrightarrow{K_2SO_4, CuSO_4} (NH_4)_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

- **Destilación.** A través de la destilación se separa el nitrógeno de esta mezcla de digestión. Para ello se añade hidróxido de sodio (NaOH), cuando se trata de la determinación de nitrógeno total se añade también tiosulfato de sodio, lo cual en una reacción ácido-base transforma el amonio (NH_4^+) en amoníaco ($NH_3\uparrow$), que puede separarse por destilación, junto con vapor de agua. El destilado se colecta en una disolución indicadora de ácido bórico (H_3BO_3, rojo de metilo y azul de metileno), para atrapar el nitrógeno y retransformar el amoníaco a su forma soluble: amonio, ahora ya separado de los demás componentes presentes en la muestra original

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3^{\uparrow} + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NH_3^{\uparrow} + H_3BO_3 \rightarrow NH_4^+ : H_3BO_2^- + H_3BO_3$$

- **Cuantificación**. Esta es la última etapa del método, donde se hace uso nuevamente de los equilibrios ácido-base para poder determinar la cantidad de nitrógeno total presente en la muestra. Se titula con ácido sulfúrico al destilado colectado

$$2NH_4H_2BO_3^- + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_3BO_3$$

El método Kjeldahl cuantifica el nitrógeno en su estado de valencia -3; a excepción de cuando se encuentra en grupos funcionales: nitrato, nitrito, nitrilo, nitro, nitroso, azida, azina, azo, hidrazina, oxima y semi-carbazona (Secretaría de Economía, 2010).

E. Procedimiento experimental. De acuerdo con la concentración de nitrógeno total presente en la muestra es la cantidad de muestra necesaria para la determinación, Tabla 2.

Tabla 2. Volumen de muestra necesaria de acuerdo con la concentración de nitrógeno total presente en la muestra.

Concentración de nitrógeno en la muestra (mg/L)	Volumen de muestra necesario (mL)
0-1	500
1-10	250
10-20	100
20-50	500
50- 100	250

Información de (Secretaria de economía, 2010)

En la Figura 1 se muestra la secuencia experimental para la determinación de nitrógeno total de acuerdo con la NMX-AA-026-SCFI-2010.

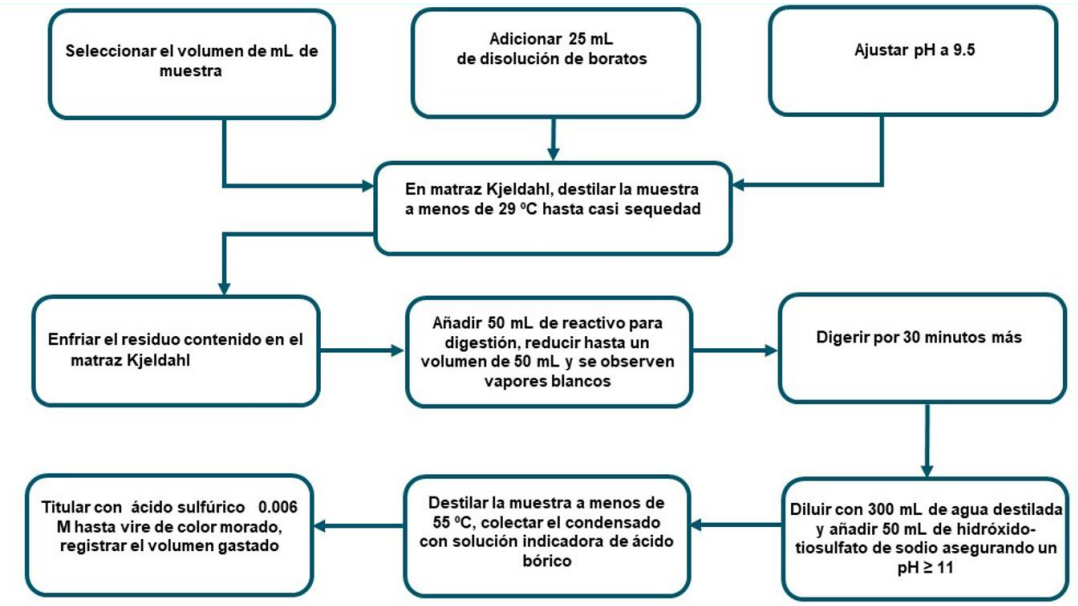


Figura 1. Diagrama experimental de método Kjeldahl. *Elaboración propia (Secretaria de economía, 2010)*

F. Control de calidad. La norma indica el uso de un blanco, y una disolución de control de referencia: una mezcla de N-NH_3+N-Org (disolución de ácido sulfámico).

G. Interferencias. Las interferencias. La norma en el apartado 12 señala algunas interferencias y da opciones para su eliminación o minimización. Interferencias indicadas: nitratos, sales o sólidos en gran cantidad, materia orgánica, reactivos con trazas de amonio, cloro residual.

H. Residuos generados. Un estimado de residuos para un volumen de muestra de 25 mL es de ~500 mL de mezcla de sulfatos y boratos. Los residuos no deben de desecharse al drenaje, se almacenan *in situ* para posterior envío a planta de tratamiento (Química Suastes, 2016; ANASAC, 2017)

I. Conocimientos de química analítica involucrados. Volumetría, destilación por corriente de vapor, indicadores ácido-base, titulación, equilibrios ácido-base, equilibrios de óxido-reducción, cálculos estequiométricos, preparación de disoluciones, estadística aplicada a la química analítica y control de calidad.

Conocimientos de química analítica

Los conocimientos teóricos y metodológicos identificados en los procedimientos revisados son los siguientes:

A. Conocimientos teóricos

1. Calibración química
2. Control de calidad (gráficos de control)
3. Equilibrios ácido- base
4. Equilibrios de precipitación
5. Equilibrios óxido-reducción
6. Espectroscopía de ultravioleta-visible
7. Estadística aplicada a química analítica
8. Estequiometría
9. Potenciometría
10. Términos químicos
11. Materiales de referencia

B. Conocimientos prácticos

a. Buenas prácticas de laboratorio
b. Cálculos estadísticos (elaboración e interpretación)
c. Conocimiento y manejo de material de laboratorio
d. Ejecución de protocolos experimentales
e. Elaboración de informes de carácter científico y técnico
f. Evaluación y prevención de los riesgos de seguridad
g. Evaluación e interpretación de datos gráficos y los resultados de los equipos e instrumentos, estimación de los datos cuantitativos y valoración de su significado.
h. Habilidades digitales y uso de las TIC
i. Manejo de electrodos selectivos
j. Manejo de equipo de ultravioleta-visible
k. Manejo de potenciómetro
l. Manejo de residuos
m. Preparación de disoluciones
n. Preparación de muestra
o. Recolección y registro de observaciones y datos experimentales
p. Cultivo de microorganismos

Todos los conocimientos identificados se encuentran incluidos en los contenidos curriculares de las materias de Química Analítica, que se imparten en la Facultad de Química UNAM.

La correspondencia de los conocimientos teóricos y metodológicos que se aplican en cada uno de los métodos revisados se presentan en el Tabla 3.

Aspectos éticos

Dado el alto impacto que tienen los resultados en la toma de decisiones, tiene implícito el compromiso ético de un químico con la sociedad, entre los principios éticos de los profesionales del área de la química resalta los siguientes (COPAES, 2020; COPAQUI, 2021, CNQFBM, 2021, López-Santiago, 2021):

- Emplear sus conocimientos, habilidades y capacidades para mejorar el bienestar humano.
- Estar comprometido con el desarrollo sustentable.
- Conservar una conducta profesional sana, honesta, digna y responsable, admitir sólo trabajos cuando cuenten con lo necesario para su ejecución.
- Evitar participar en situaciones que deriven en conflictos de interés, ser imparcial al emitir una opinión o juicio.
- Mantener estricta confidencialidad de la información que le sea confiada en relación con la evaluación

Tabla 3. Conocimientos teóricos y metodológicos aplicados a los parámetros de calidad evaluados.

Procedimiento/ Conocimientos	Teóricos	Prácticos
Nitrógeno total Kjeldahl	2, 3, 5, 7, 8, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h, l, m, n y o
pH	1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h,i, k, l, m,n y o
Nitritos	1, 2, 6, 7, 8, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h, j, l, m,n y o
DBO_5	2, 5, 7, 8, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h, l, m, n y o
Sólidos suspendidos totales	2, 7, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h, l, m, n y o
Coliformes totales y fecales	2, 7, 8, 10 y 11	a, b, c, d, e, f, g, h, l, m, n, o y p

Conclusiones

Se revisaron los fundamentos analíticos que refieren los estándares a los que remite el proyecto de norma para la caracterización de los efluentes de sistemas de saneamiento no alcantarillado. Se analizaron las secuencias experimentales en 9 rubros: analito, importancia, regulación, principio del método analítico, procedimiento experimental, control de calidad, residuos generados y finalmente identificación de conocimientos de química analítica involucrados.

Se identificaron las habilidades y conocimientos de química analítica y su importancia en la vida profesional, mismos que se encuentran incluidos en los contenidos curriculares de las materias de Química Analítica, que se imparten en la Facultad de Química UNAM. En el contexto enmarcado de la relevancia e importancia en la vida profesional de los químicos en la adquisición de habilidades y conocimientos de química analítica. Puesto que son los encargados de generar resultados confiables, para la toma de decisiones, cómo dar validez a un insumo, certificar, acreditar o regularizar procesos, normas, y/o productos, con el fin de garantizar la salud humana y el cuidado ecológico.

Agradecimientos

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

ANASAC. (2017). Hoja de datos de seguridad. Sulfato de amonio. Recuperado el 18 agosto del 2023, de https://www.anasac.cl/agropecuario/wp-content/uploads/SULFATO-DE-AMONIO.pdf

CNQFBM. (2021). Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A. C.

CONAGUA. (2019). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento: Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Zonas rurales, periurbanas y desarrollos ecoturísticos. SEMARNAT.

Congreso de la Unión. (2020). Ley de Infraestructura de la Calidad. Ciudad de México: Congreso de la Unión. Recuperado el 19 mayo del 2023, de https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LICal_010720.pdf

COPAES. (2020). Consejo para la Acreditación de la Educación Superior, A.C. (COPAES). https://www.conaecq.org/marco-de-referencia

COPAQUI. (2021). Colegio Panameño de Químicos (COPAQUI. https://copaqui.org.pa/

López-Santiago, N. R. (2021). Estrategias para el aprendizaje de la validación de métodos analíticos: un enfoque neurodidáctico. Ciudad de México: CESE.

López-Santiago, N., & Orta-Pérez, M. (2012). Memorias del Quinto Foro Nacional de Ciencias Básicas. Recuperado el 19 mayo del 2023, de http://dcb.fi-c.unam.mx/Eventos/Foro5/memorias/lista.php?id=3

Química Suastes. (2016). Hoja de datos de seguridad. Ácido Bórico. Recuperado el 19 agosto del 2023, de https://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/materias/hds_5215.pdf

Secretaría de Economía. (2010). NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua - medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Diario Oficial de la Federación.1-31.

Steemit. (2018). Determinación de Nitrógeno Total en muestra de agua residual: una aplicación de la volumetría de neutralización. Recuperado el 20 julio del 2023, de https://steemit.com/stem-espanol/@yusvelasquez/determinacion-de-nitrogeno-total-en-muestra-de-agua-residual-una-aplicacion-de-la-volumetria-de-neutralizacion.

Zippia. (2023). Zippia "The carrer expert". Recuperado el 25 agosto del 2023 de https://www.zippia.com/analytical-chemist-jobs

Avance en el desarrollo de celdas solares con materiales tipo perovskita

González Torres Julio César[1*], Domínguez Soria Víctor Daniel[2], Olvera Neria Óscar[1], Castillo Sánchez Jean Luis[1], Montoya Moreno Arnulfo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Física Atómica y Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: jcgt@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4193-4400

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
04/octubre/2023

Palabras clave:
Celdas solares,
Perovskitas,
TFD

Keywords:
Solar cells,
Perovskites,
DFT

RESUMEN

Se presenta un estudio de las Perovskitas empleadas como materiales aptos para su uso como capa cosechadora en celdas solares. Se hace énfasis en la mejora del funcionamiento de estas celdas al constituirlas en un arreglo tándem con capas transportadoras de electrones y huecos. Se analizan resultados, basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad, respecto de la estructura electrónica del material, lo cual muestra que no siempre la generación de estados intrabanda son benéficos para la eficiencia en la generación de corriente eléctrica, asimismo los resultados del estudio revelan que la naturaleza semiconductora de la perovskita ($MAPbI_3$) es debida a la red octaédrica y que el ion orgánico únicamente le confiere estabilidad estructural.

ABSTRACT

A study of the Perovskites used as materials suitable for use as a harvesting layer in solar cells is presented. Emphasis is placed on improving the performance of these cells by constituting them in a tandem arrangement with electron and hole transporter layers. The electronic structure of the materials is analyzed by Density Functional Theory, the results show that the generation of intraband states is not always beneficial for the efficiency in the generation of electric current, likewise the results of the study reveal that the semiconductor nature of the perovskite (MAPbI3) is due to the octahedral network and that the organic ion only confers structural stability.

Introducción

El desarrollo de la tecnología ha mejorado las condiciones de vida de la humanidad. El aumento de la esperanza de vida, la reducción del esfuerzo físico en cualquier tipo de tarea, la eficiencia del transporte y la rápida difusión de la información son producto de este desarrollo. El costo de estas mejoras se ha pagado de dos maneras: con la quema de combustibles fósiles para generar energía —lo cual genera gases de efecto invernadero—, y con la generación de residuos contaminantes tóxicos derivados de la sobreproducción de artículos.

Para hacer frente a estos problemas se necesita del empleo de todas las herramientas político-económicas y científicas a nuestro alcance. La luz solar nos brinda una gran cantidad de energía limpia, es el reactivo ideal para la química verde, no genera desperdicios, no es tóxica y se encuentra disponible en grandes extensiones del planeta (Yoon et al., 2010). Las plantas han hecho uso de ella de manera eficiente a través de la fotosíntesis; asimismo, la ciencia ha revelado algunos de los secretos que están contenidos en el funcionamiento de las plantas, es así como desde inicios del siglo XX se han desarrollado dispositivos para aprovechar la energía contenida en la luz (Ciamician, 1912). Procesos como la fotorreducción del CO_2 (Zhong et al., 2016), la fotodegradación de contaminantes orgánicos (Chen Y., 2020) y la producción de electricidad por medio del uso de fotoceldas (Chen X. et al., 2012) son ejemplos en donde el aprovechamiento de la luz solar queda de manifiesto.

Haciendo énfasis en las fotoceldas, dependiendo del tipo y composición de estas, las máximas eficiencias de conversión de energía solar en energía eléctrica (*Incident Photon to Current Effciency,* IPCE) se encuentran en el rango de 25-33% (Nayak, 2019; Shockley y Queisser, 1961; Markvart, 2022; Rühle, 2016). Sin embargo, actualmente los materiales utilizados tanto para la producción de energía limpia como para su almacenamiento — litio, cadmio, arsénico y plomo— provienen de la extracción minera y son tóxicos inclusive a muy bajas concentraciones. Con esto en mente, en la última década se han propuesto nuevos materiales que utilizan compuestos cuya extracción es más eficiente y su toxicidad es menor. Para tal efecto, las perovskitas han sido utilizadas a partir de 2009 como materiales absorbedores de luz solar. Kojima fue el primero en un usar una perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) en una celda solar, y si bien su eficiencia (3.8%) fue muy baja respecto de las celdas de silicio (32.23%).

En solo unos años las celdas solares de perovskitas han alcanzado valores de IPCE del 22 %, lo cual es destacable tomando en cuenta que, para alcanzar esta marca con otros compuestos, a los investigadores les llevó décadas de desarrollo (National Renewable and Energy Laboratory, 2023).

No obstante su considerable eficiencia, y a que con futuras mejoras pueden superar la eficiencia teórica límite de Shockley-Quiesser (Shockley y Queisser, 1961), existe mucho trabajo por hacer con estos materiales debido a que se necesitan: procesos de síntesis simples que tengan una ruta viable de manufactura a gran escala; aumentar la resistencia a la degradación, producida por la humedad, para que pueda operar en ambientes de exterior sin necesidad de tratamientos de encapsulamiento costosos; reemplazar los elementos tóxicos por compuestos que no sean dañinos a la salud y al medio ambiente. Bajo este marco de necesidades sin duda cabe hacerse la pregunta: ¿Cuál es la ventaja que tienen las Perovskitas sobre los otros materiales?

La respuesta está en que, gracias a la composición estructural de las Perovskitas, el número de grados de libertad que existe para conformar estos materiales es muy amplio, ya pueden hacerse sustituciones de cada uno de los iones que la conforman, lo cual permite diseñar perovskitas con propiedades a la medida.

Desarrollo

Celdas solares

Las celdas fotovoltaicas –comúnmente llamadas celdas solares– son dispositivos que convierten la energía luminosa en electricidad a partir del efecto fotovoltaico, el cual se define como la aparición de un voltaje eléctrico entre dos electrodos conectados a un sistema sólido o líquido al hacerle incidir luz.

Si la energía incidente de los cuantos de luz es suficiente, se excitarán los electrones de la banda de valencia a la de conducción del material, generando portadores de carga —huecos y electrones— los cuales, a su vez, si se evita su recombinación pueden ser conducidos debido a un campo eléctrico (Fraas, 2014).

Hoy es posible entender este proceso debido a que Shockley generó una teoría acerca de las uniones entre regiones positivas y negativas en los materiales a los que llamó: semiconductores de unión tipo *p* y tipo *n* (Shockley, 1949).

Se sabe que ciertos defectos en la red del material —por ejemplo, átomos dopantes— generan un exceso de electrones en el sistema lo que ocasiona carga móvil negativa (semiconductor tipo-*n*), y otras regiones con deficiencia de electrones (semiconductor tipo-*p*) provocan un efecto similar a un exceso de carga positiva (Starkiewicz et al., 1946).

Las celdas, además de la unión *p-n*, incluyen dos capas para proteger del ambiente al dispositivo, la cuales también sirven para inhibir la salida de fotones (capa antirreflejante) y aumentar la probabilidad de portadores de carga (capa de reflexión).

La figura 1(a) muestra el esquema básico de una celda solar. La luz entra por los espacios de la capa antirreflejante que no están cubiertos por el contacto metálico superior, y se absorbe liberando temporalmente electrones de los enlaces covalentes del semiconductor —siempre y cuando los fotones tengan la energía suficiente—. La unión *p-n* dentro del semiconductor asegura que los portadores de carga móviles de la misma polaridad se difundan hacia la dirección opuesta, los huecos a la región negativa y los electrones a la región positiva, transfiriendo carga a los contactos metálicos, para así cerrar el circuito y generar corriente eléctrica (Green, 2000). De no existir la unión *p-n* los portadores de carga se moverían de manera aleatoria inhibiendo el flujo de corriente.

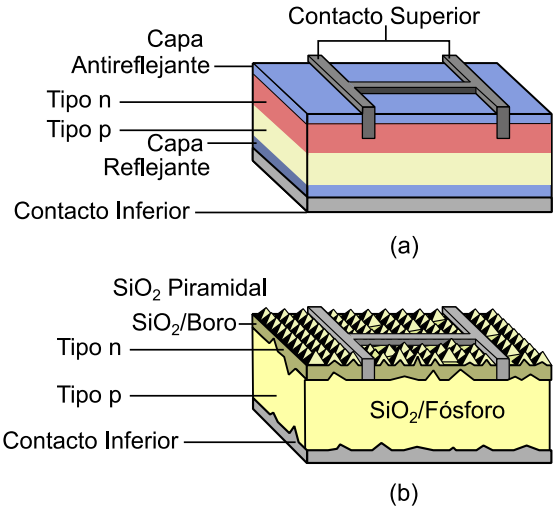


Figura 1. (a) Esquema de una celda solar, (b) Celda solar de unión simple de silicio.

Las primeras fotoceldas en desarrollarse constan de un solo material con cristales grandes a los que se les nombró: celda de unión-simple (*single-junction cells*).

Por más de 14 años la celda de unión-simple c-Si fue la que obtuvo la mayor eficiencia en la conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE, *incident photon to current effciency*), con un valor del 25 % (Nayak, et al., 2019).

Eficiencia de las celdas solares

El IPCE es el parámetro más utilizado para medir la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos fotoelectroquímicos, indica cuántos fotones absorbidos generan portadores de carga (huecos y electrones) móviles que alcanzan los contactos (Varghese y Grimes, 2008). Esta eficiencia toma en cuenta tres procesos fundamentales involucrados en la conversión: la eficiencia en la absorbancia que se define como el número de pares electrón-hueco generados por flujo de fotones incidentes, la eficiencia del transporte de carga hacia las interfaces y la eficiencia en la transferencia de carga a los contactos (Chen Z. et al., 2013). Schokley y Quiesser desarrollaron un modelo que permite calcular de manera teórica el límite superior de conversión de luz en potencia eléctrica en una celda solar de unión-simple [Shockley y Queisser, 1961]. El modelo de Schokley-Quiesser postula que todos los fotones con energía mayor a la de la brecha entre las bandas (*bandgap*), crean huecos y electrones libres, y que, al interactuar con contactos selectivos de carga ideales, generan un electrón por fotón absorbido que contribuye a la corriente eléctrica. Además, estipula que todos los eventos de recombinación hueco-electrón, son de naturaleza inversa a la absorción de luz y por lo tanto radiativos, esto es, que resultan en la re-emisión de luz. El límite de Shockley-Quiesser se basa principalmente en consideraciones termodinámicas y es un balance entre la absorción y emisión de luz; toma en cuenta el borde de la absorción óptica del material, el espectro de luz solar y la temperatura de la celda como las únicas variables en el cálculo de la eficiencia.

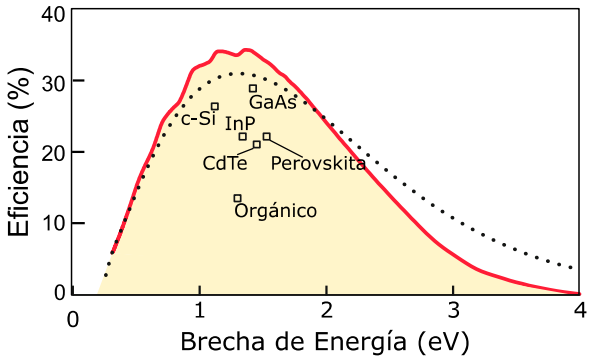


Figura 2. Eficiencia límite de Shockley-Quiesser (línea roja) para una temperatura de la celda de 300K. Modificada de (Markvart, 2022).

Las celdas de unión-simple de Si (c-Si) y la de GaAs son las que mejor han sido optimizadas, figura 2. El *bandgap* del silicio es de 1.1 eV que, de acuerdo con el límite de Shockley-Quiesser, corresponde a una eficiencia máxima de 32.23 %, sin embargo, la eficiencia más alta reportada es del 25 %. Esto es debido a que en los dispositivos reales entran en juego las propiedades intrínsecas de los semiconductores (defectos) y las interacciones tanto con los contactos como con las otras capas del dispositivo. A pesar de esto, el límite sigue teniendo vigencia; por una parte, porque es la primera forma de discriminación de los nuevos dispositivos, y por otra, ya que es el punto de partida para los nuevos modelos de eficiencias que contemplan no solo uniones simples sino dispositivos multiunión (Markvart, 2022).

Celdas tipo *tándem*

Actualmente, existen celdas solares —a nivel laboratorio— que tienen eficiencias muy por arriba del límite de Shockley-Quiesser. Esto se ha logrado modificando la estructura base del dispositivo, en lugar de tener solo un semiconductor, se genera un emparedado (tándem) de semiconductores que tienen funciones específicas, este nuevo arreglo es la celda solar multiunión. Actualmente el record de IPCE lo tiene la celda de 4-uniones AlGaInP/AlGaAs/ GaAs/GaInAs^{III} con 47.1 %. Es importante resaltar que las celdas de unión-simple con la mejor eficiencia reportada, 28.8 %, también están constituidas de GaAs [Green et al., 2022]. No obstante, hay dos grandes incovenientes en el uso del GaAs en las celdas solares: el primero es su alto costo de producción debido a la técnica crecicimiento epitaxial del cristal [Raj et al., 2021; Lang et al., 2018], y el otro es la alta toxicidad del As, la OMS (Organización Mundial de la Salud) ha puesto a este compuesto entre los contaminantes más nocivos debido a su alta difusividad en mantos acuíferos (World Health Organization, 2019; World Health Organization, 2020).

Perovskitas

El nombre perovskita fue dado al compuesto $CaTiO_3$ en honor al minerólogo Lev Alekseyevic von Perovski, y más tarde se utilizó este término para compuestos con estructuras similares (Akkerman y Manna, 2020). Las Perovskitas son estructuras cristalinas cuya red está compuesta de octaedros compartidos, es decir sus vértices forman parte de los octaedros vecinos; estos, a su vez, están situados en las esquinas de un hexaedro, usualmente un cubo, como se muestra en la figura 3(a).

A los octaedros de la perovskita se les reconoce como BX_3 debido a que los componen aniones X^- en sus vértices y un catión B^+ en el centro, ver figura 3 (b).

Por otra parte, los elementos tipo B forman la red hexaédrica que encierra a otro catión A^+, figura 3(c). El catión A^+ es tal que neutraliza la carga total de la estructura global, a la cual se le conoce como perovskita simple ABX_3 debido a su estequiometría. En general, estos materiales presentan distorciones en la red, distorciones en los octaedros, vacancias de átomos, átomos dopantes o contienen otros iones dentro de la red, lo cual hace que se reduzca su simetría. En la naturaleza las Perovskitas son halladas principalmente en silicatos (Hirose et al, 2017) sin embargo, las Perovskitas sintéticas pueden tener por compuestos casi cualquier elemento de la tabla periódica (Akkerman y Manna, 2020).

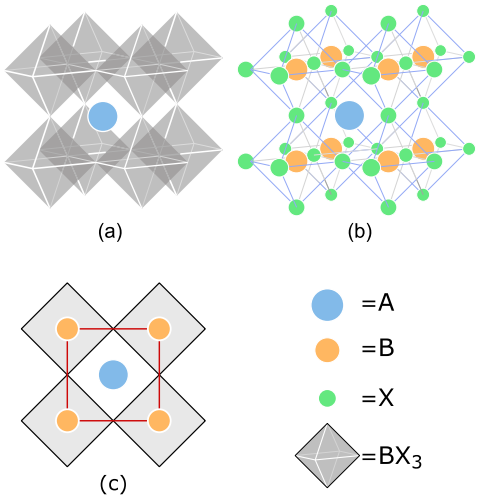


Figura 3. Representación de la celda de perovskita. (a) Los octaedros se sitúan en los vértices del hexaedro. (b) Los vértices del octaedro están compuestos por los aniones X. (c) Los cationes B componen al hexaedro.

Solo las Perovskitas sintéticas han mostrado las características deseables para ser utilizadas como cosechadoras de luz, el rol dentro de una celda solar que utiliza la energía de los fotones para generar los portadores de carga. A diferencia de las celdas de unión-simple, los dispositivos que utilizan perovskitas cuentan con dos capas adicionales antes de alcanzar los contactos: una que transporta los electrones (Electron Transporting Layer, ETL) y otra que transporta los huecos (Hole Transporting Layer, HTL) (Hui-Seon et al., 2012) como se muestra en la figura 4 (a).

Esto no quiere decir que estas capas sean necesarias para que exista un flujo de corriente, la energía de disociación del excitón en las perovskitas es del orden de la energía térmica de operación, éstas solo promueven la separación de los portadores de carga (Correa-Baena et al., 2017).

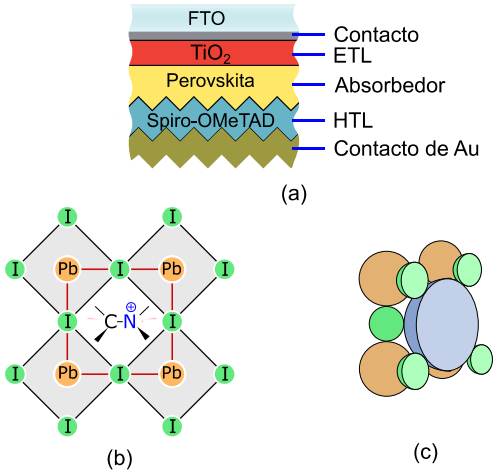


Figura 4. (a) Celda solar multiunión., la primera capa es óxido de estaño dopado con flúor. (b) Perovskita de haluro de metil amonio. (c)Esquema del contacto entre átomos del modelo de Goldschmidt.

Las perovskitas ABX_3 de haluro de plomo son las más utilizadas en aplicaciones fotovoltáicas debido a su alta eficiencia de conversión. En estas el sitio A contiene cationes orgánicos o inorgánicos mientras que, en el octaedro, el Pb se encuentra en el centro (sitio B) y los halógenos en sus vértices (sitios X), ver figura 4 (b). Existe solo un número limitado de cationes A que pueden ser utilizados para que las perovskitas $APbX_3$ sean constituidas.

En general la interconexión de las perovskitas de haluros colapsa si el catión del sitio A es, o muy pequeño, o muy grande para la red. Un parámetro empírico para conocer el grado de estabilidad de una perovskita es el factor de tolerancia de Goldschmidt (Goldschmidt, 1926), el cual modela los iones como esferas, ver figura 4 (c) y utiliza las relaciones entre los radios iónicos para discriminar las estructuras con mayor probabilidad de formación. Goldschmidt postuló que el arreglo de perovskitas es aquel donde: el número de aniones rodeando al catión tiende a ser el mayor posible, sujeto a la condición de que todos los aniones toquen al catión (Goldschmidt, 1926). Con esto, el factor de tolerancia se calcula como:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}\,(r_B + r_X)} \qquad (1)$$

Así, si $t \to 1$, entonces existe mayor contacto entre iones y por lo tanto la perovskita es más estable. Se considera al factor de t = 0.8 como el límite inferior en estabilidad.

En 2009 Kojima et al., utilizaron por primera vez una perovskita, al haluro de metilamonio de plomo ($MAPbI_3$) como absorbedor en una celda solar electrolítica tipo tándem, la IPCE reportada fue de apenas 3.8% y la estabilidad fue muy pobre (Kojima et al., 2009). Tres años después Hui-Seon et al., mejoraron este arreglo utilizando al semiconductor orgánico, Spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene] como la capa transportadora de huecos, aumentado la eficiencia a 9.7 %, permitiendo que las celdas solares de perovskitas entraran en la carrera por la mayor eficiencia (Hui-Seon et al., 2012; Jeong M. et al., 2020).

El uso del Spiro-OMeTAD como HTL y la adición del TiO_2 como un segundo absorbedor —como se ilustra en la figura 4 (a)— fue un gran avance en el desarrollo de celdas solares, ya que no solo abrió la posibilidad de utilizar materiales que antes se consideraban inadecuados como absorbedores, sino que promovió el desarrollo de las celdas multiunión, así como el estudio de la interacción entre las diferentes capas y contactos en estos dispositivos fotovoltáicos.

A pesar, de que el Spiro-OMeTAD incrementa de manera significativa la eficiencia de los materiales, el aumento de la estabilidad sustituyendo este material sigue siendo un área de estudio importante hoy en día (Liu X. et al., 2023). Aproximadamente existen alrededor de 2,000 perovskitas conocidas, de un espectro de alrededor de 90,000 que pueden ser sintetizadas (Filip et al., 2015).

Es claro que cada una de estas tiene propiedades muy distintas ya que la composición de los átomos dentro de la red dicta las propiedades macroscópicas. Dependiendo de la distribución de sus electrones algunas serán semiconductores, metálicas o aislantes. Aquellas perovskitas estables, de acuerdo con los criterios de Goldschmidt y Filip (Goldschmidt, 1926; Filip et al., 2015) que además posean un *bandgap* de entre 1.2 y 1.6 eV —ya que la eficiencia de Shockley-Quiesser es máxima en este rango— pueden ser candidatos a absorbedores eficientes en los dispositivos de celdas solares.

Perovskitas de haluros de plomo

Las perovskitas de haluros (ABX_3 con X=I, Cl, Br) son cristales iónicos, y debido a esto, la energía de sus enlaces permite la sustitución de sus iones, con lo que se puede ajustar de manera precisa tanto el *bandgap* como la absorción óptica variando el contenido de los iones.

Suarez et al. (Suarez B. et al., 2014) reportaron que la relación del contenido molar I/Br modifica linealmente el *bandgap* de las perovskitas de haluro de plomo, el incremento de Br aumenta la brecha recorriendo las bandas hacía la región UV en el espectro de luz, como se muestra en la figura 5.

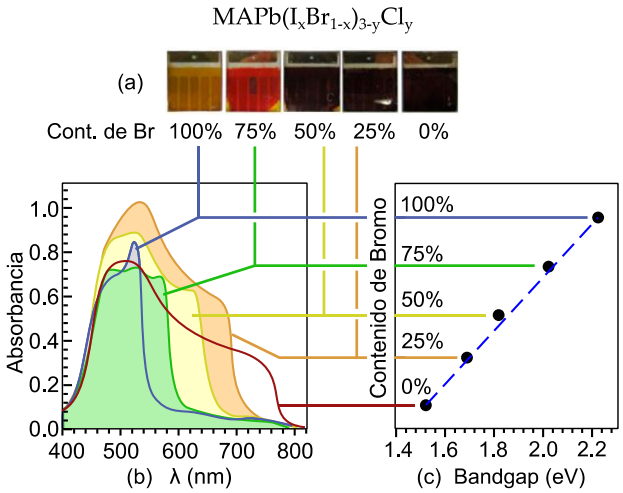


Figura 5. Variación de las propiedades ópticas en las perovskitas respecto del contenido de Br. (a) Fotogramas de las perovskitas sintetizadas. (b) Espectros de absorción de luz de las perovskitas. (c) Bandgap respecto del contenido de Br. Modificada de la ref. (Suarez B. et al., 2014).

Estructura electrónica de las Perovskitas

Los cálculos de química cuántica utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965) han permitido revelar la composición de los estados energéticos de las perovskitas. La densidad de estados del MAPbI3, calculada a través de esta teoría, muestra que el máximo de la banda de valencia (VBM) es una mezcla de orbitales I 5p y Pb 6s mientras que el mínimo de la banda de conducción (CBM) se compone por los orbitales I 5p y Pb 6s. La figura 6 muestra que, en ambos bordes, estas interacciones generan orbitales moleculares antienlazantes (Umebayashi et al., 2003), lo cual contrasta con los semiconductores covalentes donde los estados enlazantes, generados por la interacción del metal y no metal, son los que conforman el VBM, con lo que los electrones de las transiciones entre bandas provienen de los enlaces en el material. La naturaleza antienlazante del VBM y del CBM en las perovskitas $APbX_3$ hace que las estructuras más estables sean aquellas que presentan rotaciones en los octaedros PbX_3, desplazando el VBM hacia regiones más profundas en la distribución energética, modificando el *bandgap*.

Esto explica el corrimiento de los espectros de absorción en la perovsktia $MAPb(I_xBr_{1-x})_{3-y}Cl_3$ modificando solamente la relación molar entre los haluros.

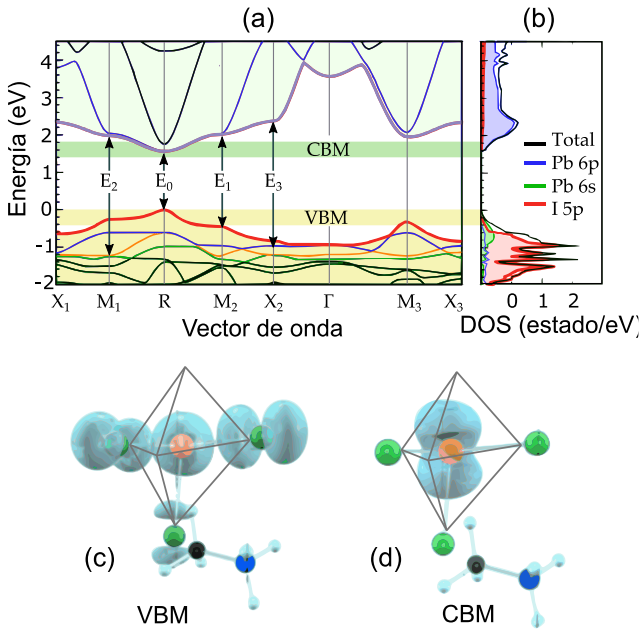


Figura 6. Estructura electrónica de la perovskita $MAPBI_3$. (a) Estructura de bandas. (b) DOS, densidad de estados. (c) Distribución de la carga en el máximo de la banda de valencia (VBM), y (d) en el mínimo de la banda de conducción (CBM). Modificada de la ref. (Shirayama M. et al, 2016).

De todo esto se deriva la conclusión crítica de que las propiedades semiconductoras del $MAPbI_3$ se deben escencialmente a la jaula octaédrica PbI_3, y que los cationes orgánicos ($CH_3NH_3^+$) no se involucran en la formación de los bordes de las bandas, por lo que la absorción de luz por el catión $CH_3NH_3^+$ en la región visible y UV es despreciable. El rol que tiene el catión A en las perovskitas de haluro de plomo es la estabilidad, que puede determinarse con el parámetro t de Goldschmidt.

Para determinar las transiciones electrónicas que dominan el espectro de luz, Shirayama et al., [Shirayama et al., 2016] determinaron la estructura de bandas del MAPbI3 a través de la DFT, utilizando la funcional de energía intercambio-correlacion propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996). Utilizaron una celda de perovskita con simetría reducida para tomar en cuenta la inclinación de los octaedros. La figura 6(b) muestra la estructura de bandas, en la cual, la transición de menor energía permitida es directa y se ubica el punto de simetría R, lo que significa que la zona de donde provienen los electrones (el VBM) y la zona a la que se transfieren (el CBM) se encuentran en el mismo punto de simetría.

El *bandgap* que obtienen con la teoría es de 1.71eV cercano al obtenido experimentalmente de 1.61 ± 0.01eV (Shirayama et al., 2016). Con una metodología similar Sourisseau y colaboradores (Sourisseau et al., 2007) reportaron que las perovskitas $(Cl(CH_2)_2\ NH_3)_2PbI_4$ y $(I(CH_2)NH_3)_2PbI_4$ —ambas perovskitas simples pero con cationes A de mayor radio— tiene un *bandgap* directo de 2.2 y 2.4 eV. Además, encontraron que a mayor interacción (traslape) entre los orbitales Pb 6s/I 5p, los estados p del haluro se dispersan en el VBM, desplazándolo a energías mayores y reduciendo el *bandgap*. Este traslape se maximiza cuando la inclinación de los octaedros aumenta, dispersando los estados y generando *flatbands*.

Masa efectiva

La masa efectiva m^* es un parámetro físico que se relaciona directamente con la movilidad de los portadores de carga. La masa efectiva de los electrones (m^*_e) y la de los huecos (m^*_h) puede ser calculada a través de la curvatura de las bandas cerca del CBM y del VBM respectivamente, con la ecuación:

$$m^*_{e,h} = \frac{\hbar^2}{\left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial E^2}\right]} \qquad (2)$$

Con E y k como la energía en el espacio recíproco y el vector de onda. Así, la masa efectiva depende de la variación de la distribución de la energía en el espacio recíproco, si la energía se concentra en un punto, la masa efectiva disminuye, si la energía está dispersa por toda la celda, los gradientes son despreciables, y la masa efectiva aumenta. Es importante notar que el valor de m^* es muy sensible a la curvatura de la banda, por lo que depende de la selección de puntos para el ajuste de la curva y, para bandas asimétricas, de la dirección que se recorra en la zona de Brillouin.

La figura 7(a) muestra el caso de las bandas simétricas y asimétricas, así como diferentes parábolas de la ecuación 2 para ajustar la curvatura de las bandas. La forma en que suele reportarse la masa efectiva es como múltiplo de la masa del electrón libre m_0.

Umari y colaboradores [Umari et al., 2014] utilizando la DFT junto con la funcional PBE, reportan que la perovskita MAPbI3 tiene una m^*_e de $0.28m_0$ al ir del punto $\Gamma \rightarrow R$, mucho menor al valor $1.14m_0$ al ir de $\Gamma \rightarrow X$. Para poder comparar estos resultados teóricos se calcula la masa reducida μ_R a partir de:

$$\frac{m_0}{\mu_R} = \frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h} \qquad (3)$$

la cual, por otra parte, puede determinarse experimentalmente. Tanaka y colaboradores (Tanaka et al., 2003) obtuvieron experimentalmente una masa reducida $\mu_R = 0.15m_0$ lo cual concuerda con el valor teórico de $\mu_R = 0.13m_0$ de Umari (Umari et al., 2014).

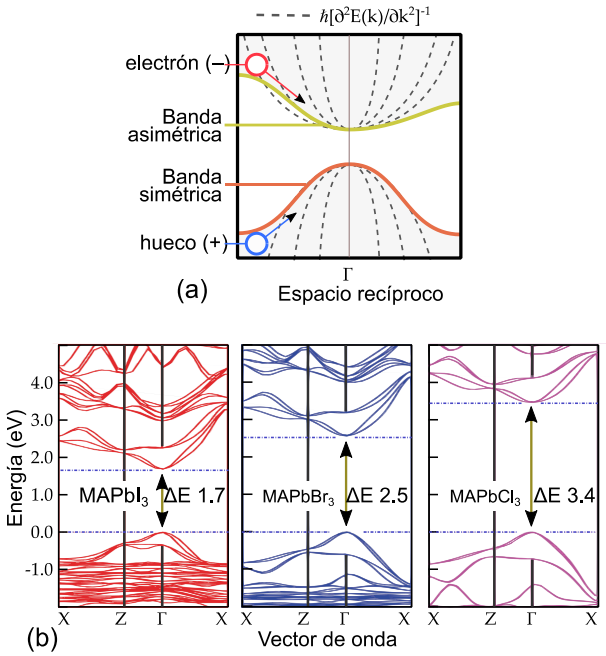


Figura 7. (a) Esquema de la curvatura de las bandas en la celda recíproca. (b) Estructura de bandas para los diferentes haluros de plomo, Modificada de la ref. (Mosconi E. et al., 2016).

Mosconi y colaboradores (Mosconi et al., 2016) realizaron cálculos con la DFT tomando en cuenta el acoplamiento de los momentos magnéticos espín-orbital (SOC, por sus siglas en inglés). Utilizaron una celda de perovskita cúbica $MAPbX_3$ sin tomar en cuenta las inclinaciones de los octaedros. Ellos encontraron que la variación de los iones I, Br, y Cl, no afectan significativamente la movilidad de los portadores de carga, las curvaturas de los bordes se mantienen, pero el *bandgap* se amplía, como se muestra en la figura 7(b). La movilidad obtenida es $0.159m_0 > 0.144m_0 > 0.135m_0$ para el Cl, Br y I respectivamente. Por lo anterior, la movilidad de los electrones y huecos fotogenerados dependen principalmente del catión de la jaula octaédrica, mientras que la interacción de los estados de este mismo catión con los estados del anión en el sitio X modifican de manera reducida la movilidad de los huecos en el VBM.

Rol de las capas transportadoras

Como mencionamos, la perovskita es utilizada como la capa cosechadora de carga pero si se utiliza en un arreglo análogo al del SiO_2 la IPCE es muy baja.

A diferencia de este último, los sitios *p* y *n* no se generan solo dopando al semiconductor, ya que la alta estabilidad de las perovskitas dificulta esta formación. Para superar este obstáculo se utilizan las interacciones de las perovskitas con los otros materiales de la celda solar —se forman heterouniones— que generan el potencial necesario para el flujo de carga. Los óxidos metálicos como el TiO_2 y el Al_2O_3 además de ser el sustrato para el crecimiento de las perovskitas, sirven como semiconductores tipo-*n*, atractores de electrones. Los estados desocupados *d* del Ti se encuentran por debajo del CBM de la perovskita $MAPbI_3$ (el absorbedor de fotones) lo cual genera un potencial eléctrico que le da direccionalidad al flujo de carga, como se muestra en la figura 8.

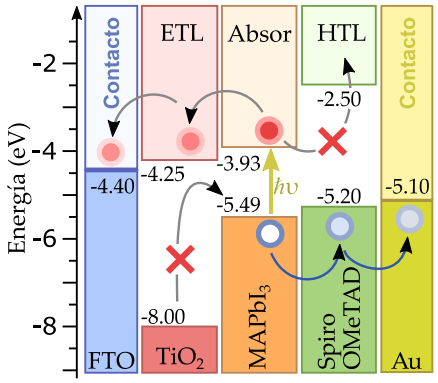


Figura 8. Diagrama de energía de una celda solar de perovskita, modificada de la ref. (Kumar Jena A. et al, 2019).

Por otro lado, los últimos orbitales ocupados del Spiro-OMeTAD (la HTL) se encuentran por arriba del VBM del $MAPbI_3$, con lo que los electrones del compuesto orgánico se inyectan a los huecos fotogenerados en la perovskita, haciendo que el flujo de la carga positiva (los huecos) se transporten hacía el Spiro-OMeTAD, figura 8.

Para lograr el aumento en la eficiencia de las celdas solares de perovskitas es necesario que el arreglo entre las bandas de los diferentes compuestos se alinien de manera específica. La ETL (TiO_2) no debe inyectar electrones hacia el VBM de la perovskita, y la HTL (el Spiro-OMeTAD) no debe extraer electrones del CBM de la perovskita, como se ilustra en la figura 8. Para esto, las brechas entre los máximos de la banda de valencia (TiO_2 y Perovskita), y los mínimos de la banda de conducción (Perovskita y Spiro-OMeTAD) deben ser lo suficientemente grandes para que la energía térmica o la interacción con los fotones no introduzcan de manera inadecuada los portadores de carga.

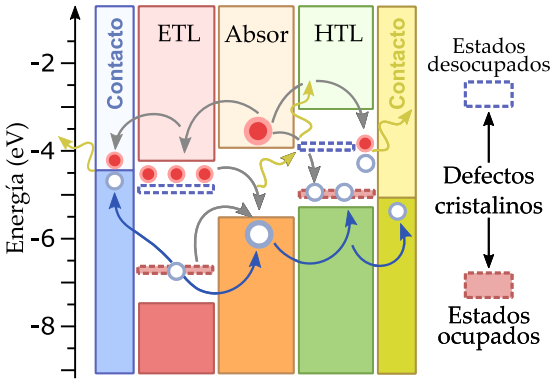


Figura 9. Recombinaciones debido a los estados ocupados y desocupados generados por las irregularidades en los materiales.

La adición de más componentes al dispositivo hace que durante su proceso se generen mayor número de imperfecciones en los materiales, por ejemplo: vacancias de átomos, sustitución de átomos o instauraciones de enlaces en la interfaz entre capas. Estas impurezas generan estados trampa en los cuales puede ocurrir una acumulación excesiva de carga y generar recombinaciones de los portadores de carga, como se muestra en la figura 9. Si no se tiene un control de las imperfecciones del cristal, los estados trampa disminuyen la IPCE. Cuando se generan estados desocupados en la ETL con menor energía que el nivel de Fermi en el contacto, los electrones se acumulan y regresan a la capa cosechadora; por otra parte, la acumulación de huecos en estados ocupados por encima del VBM en la HTL hace que los electrones fotogenerados se recombinen con estos (Shao y Loi, 2020), figura 9.

Finalmente es importante remarcar que la generación de estados debido a impurezas no siempre resulta en una disminución de la eficiencia. Para que exista un gradiente adecuado para el flujo de carga, los estados deben tener una diferencia de energía pequeña. Al cambiar la composición de la perovskita, el VBM y el CBM también cambian, con lo que se tiene que modificar la interacción con las capas de transporte (Shao y Loi 2020). Una forma de realizar el alineamiento de las bandas es con la generación de impurezas —vacancias o dopaje— en las capas transportadoras. La figura 10 muestra que el dopaje correcto puede habilitar, el flujo de carga entre las capas, aun cuando los bordes de las bandas de los constituyentes no cumplan las características mencionadas antes.

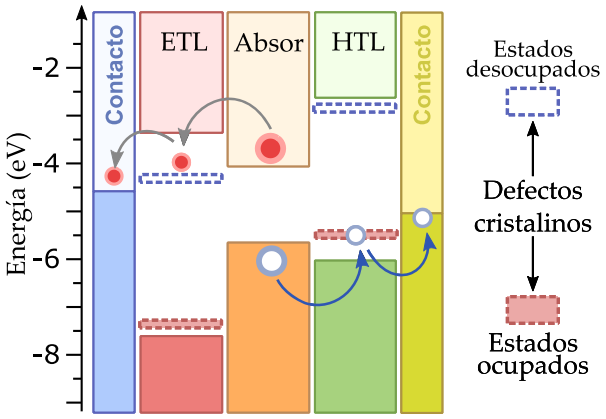


Figura 10. Uso adecuado de los estados generados por los defectos en los diferentes componentes del dispostivo.

Conclusiones

Las Perovskitas son materiales de gran interés en el desarrollo de celdas solares debido a que el número de grados de libertad que poseen en su composición estos materiales permite reemplazar los iones de las diferentes posiciones, lo cual invita a diseñar perovskitas con propiedades a la medida. Debido a que la eficiencia teórica de Shockley-Quiesser es máxima en el rango de *bandgap* 1.2-1.6 eV, solo aquellas perovskitas estables que presenten *bandgaps* en este rango pueden ser candidatos a absorbedores en las celdas solares

La naturaleza semiconductora de la perovskita $MAPbI_3$ se debe a la red octaédrica de PbI_3. El ion metilamonio $CH_3CN_3^+$ solo le confiere estabilidad estructural al material.

El funcionamiento de las celdas solares con materiales perovskíticos (u otros) puede mejorarse a partir de incluirlos en arreglos tipo tándem con capas transpostadoras de electrones (ETL) y huecos (HTL).

No siempre la generación de estados en el *bandgap* es benéfica para el funcionamiento de las celdas solares, éstos pueden funcionar como estados trampa, acumuladores de carga, y generar la recombinación de los portadores.

El diseño de celdas solares con perovskitas como capa cosechadora requiere de mucho trabajo el cual puede estar encaminado hacia: que éstas tengan propiedades opto-electrónicas superiores a la $APbX_3$.

Así como *bandgap* sintonizable; estar constituidas de elementos abundantes para reducir sus costos; ninguno de sus constituyentes debe ser nocivo para el medio ambiente; su producción debe tener una huella energética baja; así como satisfacer requerimientos comerciales que permitan una producción escalable.

Referencias

Akkerman Q. A. y Manna L. (2020). What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.,* 5(2), 604–610.

Chen X., Li C., Grätzel M., Kostecki R. y Mao S.S. (2012). Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chem. Soc. Rev*., 41(23), 7909–7937.

Chen Y. (2020). Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants Challenges and Possibilities, Chap. 8, Photodegradation of pharmaceutical waste by nanomaterials as photocatalysts. Editors: Singh P., Borthakur A., Mishra P.K. y Tiwary D. Pages 143–152, Elsevier.

Chen Z., Deutsch T.G., Dinh H.N., Domen K., Emery K., Forman A.J., Gaillard N., Garland R., Heske C., Jaramillo T.F., Kleiman-Shwarsctein K., Miller, Takanabe K. y Turner J. (2013). Efficiency Definitions in the Field of PEC, pages 7–16. Springer New York.

Correa-Baena J.P., Saliba M., Buonassisi T., Grätzel M, Abate A., Tress W. y Hagfeldt A. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* 358(6364), 739–744.

Filip M.R., Verdi C. y Giustino F. (2015). GW Band Structures and Carrier Effective Masses of CH3NH3PbI3 and Hypothetical Perovskites of the Type APbI3: A = NH4, PH4, AsH4, and SbH4*. J. Phys. Chem*. C, 119(45), 25209–25219.

Ciamician G. (1912). The Photochemistry of the Future. *Science*, 36(926), 385–394.

Goldschmidt V.M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477–485.

Grätzel M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater*., 13(9), 838–842.

Green M.A. (2000). Photovoltaics: technology overview. *Energy Policy*, 28(14), 989–998.

Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Hinken D., Rauer M. y Hao X. (2022). Solar cell efficiency tables (Version 60). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.,* 30(7), 687–701.

Hirose K., Sinmyo R. y Hernlund J. (2017). Perovskite in Earth's deep interior. *Science*, 358(6364), 734–738.

Hohenberg P. y Kohn K. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev*., 136(3B), B864–B871.

Hui-Seon K., Chang-Ryul L., Jeong-Hyeok I., Ki-Beom L., Moehl T., Marchioro A., Soo-Jin M., Humphry-Baker R., Jun-Ho Y., Moser J.E., Grätzel M. y Nam-Gyu P. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Sci. Rep*., 2(1), 591.

Jeong M., Choi I.W., Go E.W., Cho Y., Kim M., Lee B., Jeong S., Jo Y., Choi H.W., Lee J., Bae J.H., Kwak S.K., Kim D.S. y Yang C. (2020). Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, 369(6511), 1615–1620.

Kohn W. y Sham L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev*., 140(4A), A1133–A1138.

Kojima A., Teshima K., Shirai Y. y Miyasaka T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc*., 131(17), 6050–6051.

Kumar Jena A., Kulkarni A. y Miyasaka T. (2019). Halide Perovskite Photovoltaics: Background, status, and Future Prospects. *Chem. Rev*., 119(5), 3036–3103.

Lang R., Schon J., Dimroth F. y Lackner D. (2018). Optimization of GaAs solar cell performance and growth efficiency at MOVPE growth rates of 100 µm/h. IEEE *J. Photovoltaics*, 8(6), 1596–1600.

Fraas L.M. (2014). History of Solar Cell Development, pag. 1–12. Springer International Publishing, Cham.

Liu X., Zheng B., Shi L., Zhou S., Xu J., Liu Z., Yun J.S., Choi E., Zhang M., Lv Y., Zhang W.H., Huang J., Li C., Sun K., Seidel J., He M., Peng J., Hao X. y Green M. (2023). Perovskite solar cells based on spiro-OMeTAD stabilized with an alkylthiol additive. Nat. *Photonics,* 17(1), 96–105, 2023.

Markvart T. (2022). Shockley: Queisser detailed balance limit after 60 years*. WIREs Energy Environ*., 11(4), 430.

Mosconi E., Umari P. y De Angelis F. (2016). Electronic and optical properties of MAPbX3 perovskites (X = I, Br, Cl): a unified DFT and GW theoretical analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 18(39), 27158–27164.

National Renewable and Energy Laboratory (NREL). (2023). Best Research-Cell Efficiency Chart. Technical report, National Center for Photovoltaics.

Nayak P.K Mahesh S., Snaith H.J. y Cahen D. (2019). Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. *Nat. Rev. Mater*., 4(4), 269–285.

Perdew J.P., Burke K. y Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.,* 77(18), 3865–3868.

Raj V., Haggren T., Tournet J., Tan H.H. y Jagadish C. (2021). Electron-Selective Contact for GaAs Solar Cells. ACS Appl. *Energy Mater*., 4(2), 1356–1364.

Rühle S. (2016). Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy*, 130, 139–147.

Shao S. y Loi M.A. (2020). The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells. Adv. *Mater. Interfaces*, 7(1), 1901469.

Shirayama M., Kadowaki H., Miyadera T., Sugita T., Tamakoshi M., Kato M., Fujiseki T., Murata D., Hará S., Murakami T.N., Fujimoto S., Chikamatsu M. y Fujiwara H. (2016). Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH3NH3PbI3. *Phys. Rev. Appl.,* 5(1), 14012.

Shockley W. (1949). The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. Bell Syst. *Tech. J.,* 28(3), 435–489.

Shockley W. y Queisser H.J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, 32(3), 510–519.

Sourisseau S., Louvain N., Bi W., Mercier N., Rondeau D., Boucher F., Buzaré J.Y. y Legein C. (2007). Reduced band gap hybrid perovskites resulting from combined hydrogen and halogen bonding at the organic-inorganic interface. *Chem. Mater*., 19(3), 600–607.

Starkiewicz J., Sosnowski L. y Simpson O. (1946). Photovoltaic Effects Exhibited in High-resistance Semi-conducting Films. *Nature,* 158, 28. https://doi.org/10.1038/158028a0.

Suarez B., Gonzalez-Pedro V., Ripolles T.S., Sanchez R.S., Otero L. y Mora-Sero I. (2014). Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(10), 1628–1635.

Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kondo T., Uchida K. y Miura N. (2003). Comparative study on the excitons in lead-halidebased perovskite-type crystals $CH_3NH_3PbBr_3$ $CH_3NH_3PbI_3$. *Solid State Commun.*,127(9), 619–623.

Yoon T.P., Ischay M.A. y Du J. (2010). Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nat. Chem*., 2(7), 527–532.

Umari P., Mosconi E. y De Angelis F. (2014). Relativistic GW calculations on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskites for Solar Cell Applications. *Sci. Rep*., 4(1), 4467.

Umebayashi T., Asai K., Kondo T. y Nakao A. (2003). Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys. Rev.* B, 67(15), 155405.

Varghese O.K. y Grimes C.A. (2008). Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells,* 92(4), 374–384.

World Health Organization. (2019). Preventing disease through healthy environments: exposure to arsenic: a major public health concern. Technical report, *Geneva*, 2019.

World Health Organization (2020). 10 chemicals of public health concern, 2020.

Zhong L., Yu F., An Y., Zhao Y., Sun Y., Li Z., Lin T., Lin Y., Qi X., Dai Y., Gu L., Hu J., Jin S., Shen Q. y Wang H. (2016). Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas. *Nature*, 538(7623), 84–87.

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

EDUCACIÓN QUÍMICA

Ambientes de Aprendizaje

Taller “Una Hora Extra” en línea como estrategia para regularización de conocimientos previos de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*

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

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
26/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
estrategia,
nivelación,
conocimientos previos,
matemáticas

Keywords:
strategy,
leveling,
prior knowledge,
mathematics

RESUMEN

Basado en los deficientes resultados obtenidos en los exámenes de diagnóstico aplicados en línea desde el 2013 en alumnos de nuevo ingreso que estudian en la ESIQIE y al bajo nivel de aprobados de la materia de Precálculo, se tomó la decisión de realizar acciones para regularizar sus antecedentes matemáticos, por ser la base cognoscitiva necesaria para iniciar su formación profesional. Se incorporó una plataforma educativa para realizar un taller de nivelación en línea de manera simultánea con la realización del curso formal, con el objetivo de agilizar el diagnóstico, la ejercitación de conceptos matemáticos previos y la realización de ejemplos del programa oficial de la materia. Entre los resultados de esta propuesta de trabajo se alcanzaron mejoras en las tres actividades antes señaladas; logrando mejorar la capacidad integrativa de los alumnos, entre conceptos teóricos con los procedimientos matemáticos respectivos y mejorar el índice de aprobación de los estudiantes.

ABSTRACT

Based on the poor results obtained in the diagnostic exams applied online since 2013 in new students studying at the ESIQIE and the low level of approval of the formal course of the Precalculus subject, the decision was made to take actions to regularize their mathematical background, as it is the necessary cognitive base to begin their professional training. An educational platform was incorporated to carry out an online leveling workshop simultaneously with the completion of the formal course, with the aim of speeding up the diagnosis, the exercise of previous mathematical concepts and the realization of examples from the official program of the matter. Among the results of this work proposal, improvements were achieved in the three activities mentioned above; managing to improve the integrative capacity of students, between theoretical concepts with the respective mathematical procedures and improving the students' approval rate.

Introducción

En la actualidad, las diversas Instituciones de Educación Superior (IES) en México, se enfrentan a diversos retos para llevar a cabo la formación de los aspirantes a estudiar una carrera profesional. Entre éstos se pueden señalar: la masificación de la educación, la valoración del nivel de conocimientos previos que los alumnos de nuevo ingreso presentan al término del nivel de educación media, la estimación de los hábitos de estudio de los jóvenes aspirantes, por mencionar los más importantes. Crear estrategias para promover la regularización académica de los estudiantes con debilidades cognoscitivas en diversas áreas del conocimiento, son algunos de los desafíos que más se manifiestan en el fenómeno educativo en este nivel de estudios.

También es una realidad que los jóvenes mexicanos tienen el sueño de tener la mejor educación superior posible, en las principales escuelas disponibles y que, además, sea *gratuita* y aunque estos sueños se llegan a cumplir cuando los aspirantes logran un lugar en las aulas de los institutos de mayor reconocimiento social, su nivel de preparación académica previa, no necesariamente corresponde a las exigencias que las IES establecen desde los primeros años de formación profesional. Y más aún, cuando año tras año los docentes de este nivel educativo comprueban que los alumnos que se reciben después de aprobar los exámenes de admisión; en su gran mayoría no necesariamente son los mejores candidatos y que en muchos de los casos, las calificaciones obtenidas en el nivel educativo anterior reflejan muy poco de la realidad de conocimientos previos adquiridos por los alumnos en el bachillerato.

Es por ello, que la mayoría de los profesores de las diversas IES en México, realizan exámenes de diagnóstico elaborados por ellos mismos, con la intención de tener un mejor acercamiento a la realidad de conocimientos y procedimientos de las diversas ciencias básicas para que sea el punto de partida de una planeación didáctica más real e iniciar a impartir los temas de los cursos formales en función de los niveles de conocimientos de los estudiantes. Este fenómeno es cada vez más apreciable en las generaciones de alumnos de nuevo ingreso a las carreras profesionales de todas las áreas del conocimiento, pero en los últimos 10 años, se ha constatado 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 materias básicas y sobre todo en los conceptos previos de Matemáticas (Aguirre, 2019). Después de analizar las puntuaciones que los recién egresados han obtenido en el examen diagnóstico de Matemáticas aplicado en línea del 2014 al 2017 para estudios muestrales en (Aguirre, 2017) y poblacionales (Aguirre, 2015; Ibidem), arrojaron datos muy desfavorables, por lo que se procedió a identificar los temas que presentaron mayores debilidades en los alumnos; se puede apreciar una amplia diversidad tanto en las ramas como en los temas y conceptos de Matemáticas, con lo que se comprueba que las lagunas y deficiencias conceptuales no son sólo del nivel educativo anterior, sino de los 6 años previos de preparación escolar.

Ante estos datos ampliamente documentados previamente, era de esperarse que se planearan un grupo de acciones para la nivelación académica de estos estudiantes; sin embargo, estas decisiones no llegaron por parte de los funcionarios de las administraciones en turno en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) desde el 2014 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 se tomaran las decisiones que se consideraran pertinentes para esta problemática.

Por lo anterior, resultó evidente que era necesario generar acciones de nivelación y recuperación académica para que los jóvenes recién aceptados puedan consolidar sus conocimientos previos para enfrentar el curso formal, pero saltaron varios cuestionamientos al respecto; como por ejemplo: a) ¿cuáles serán las estrategias más adecuadas para que el alumno realice su nivelación académica *al mismo tiempo* que lleva su curso formal?, o también, b) ¿será necesario que el docente del curso formal realice la supervisión de la nivelación de conocimientos previos? Y más aún, ¿se debe dejar toda la responsabilidad al estudiante de nivelar sus conocimientos previos de la materia? Dada la filosofía que prevalece en la ESIQIE, muchos de los docentes del DFB y de la AMB, consideran que estas actividades son responsabilidad única y exclusiva del estudiante; sin embargo, si el joven recién inscrito desconoce o no recuerda los temas y conceptos que necesita repasar, conocer, manejar y afianzar, las probabilidades de que la regularización individual del alumno, tendrán resultados poco favorables.

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 los conceptos básicos para iniciar el estudio de las Matemáticas de una ingeniería; por lo que, desde su creación en el 2010, se esperaba que dicha asignatura representara una oportunidad de nivelación y 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.

Además, estas deficiencias se pueden convertir en un severo contratiempo para el docente que imparte los temas considerados en el programa oficial del curso mencionado, ya que resulta complicado tener avances reales en lograr las competencias matemáticas planteadas en el programa oficial, debido al deficiente nivel de comprensión teórica conceptual o la carencia en la ejercitación que los alumnos tienen sobre esta materia. Especial mención merece el hecho de que, acorde con cifras oficiales del Departamento de Gestión Escolar (DGE) de la ESIQIE, el 95 % de los alumnos que son dados de baja de esta escuela, no logran acreditar esta unidad de aprendizaje en un período de 4 a 6 semestres después de haberla cursado por primera vez; lo que muestra el alto grado de dificultad que representa para los alumnos manejar esta materia.

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 presente: el orden, la profundidad y la correlación necesaria con los temas oficiales para que el estudiante pueda apreciar que, conceptos que aprendieron en sus primeros años de primaria – como operaciones con números reales, criterios de divisibilidad y operaciones con radicales – son una herramienta necesaria para iniciar el análisis formal de todos los tipos de funciones matemáticas que son usadas dentro de la ingeniería química.

Además, de acuerdo con (Celorio, s/f) la incorporación de estas acciones tiene la finalidad de cumplir con uno de los objetivos operativos de la evaluación, afianzar los logros de los alumnos y consolidar los resultados positivos de todos los actores del proceso educativo. Del mismo modo, como se señala en (Urzúa, 2016) y (Aguirre, 2016) es importante considerar acciones y/o estrategias y/o cursos de nivelación académica como un grupo de actividades que incluyen conocimientos y habilidades fundamentales de ciencias básicas con la finalidad de entrenar y consolidar el bagaje cognoscitivo del alumno antes de ingresar a una universidad o curso de educación superior para la apropiada inserción escolar, mejorar su aprendizaje y así, dotarlo de habilidades para el estudio – que no se enseñan en cursos formales – y evitar la reprobación de la materia y el fracaso escolar.

Este tipo de propuestas de intervención se diseñan, aplican y valoran con el objetivo de ayudar a los alumnos de nuevo ingreso a la educación superior a subsanar sus deficiencias cognoscitivas, ya sea conceptuales y/o procedimentales en Matemáticas porque es la base necesaria para iniciar su formación profesional en una carrera de ingeniería, de la mejor manera posible. Este tipo de estudios se han llevado a cabo en diversas IES en todo el país, como lo reporta (Díaz, 2019) que reporta la influencia que tuvo el desarrollo de un entorno virtual de aprendizaje con contenidos básicos de álgebra en estudiantes de la materia de Matemáticas II en el tema de diferenciación en la carrera de Ingeniería Petrolera de la UNACAR y que han obtenido mejores rendimientos escolares en sus estudiantes. Del mismo modo, (Díaz, 2017) indica que, con el uso de MOODLE como alternativa didáctica en el aprendizaje de las matemáticas en la UNACAR, se lograron resultados satisfactorios. En el mismo orden de ideas, la creación de plataformas interactivas para un curso de Matemáticas Preuniversitarias (Pacheco, 2009) como esfuerzos para dotar, tanto a profesores como alumnos, de espacios que fomenten el aprendizaje de esta disciplina, con ayuda de herramientas tecnológicas, son tan solo algunas intervenciones muy semejantes a la que se presenta en este documento.

En el diseño de esta propuesta, se consideraron los lineamientos del Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, que propone la modernización de los procesos formativos y colocarlos en ambientes de aprendizaje más allá del aula para fomentar la creatividad y la capacidad innovadora de los jóvenes (MEI, 2004, pág. 49). Atendiendo a esta indicación, se decidió usar un software libre que ofreciera un Ambiente Virtual de Aprendizaje (AVA) para agilizar esta estrategia, con la plataforma informática de MOODLE, acrónimo de Module Object-Oriented Dynamic Learning Environment (Entorno Modular de Aprendizaje Dinámico Orientado a Objetos). En este mismo documento, se hace referencia a la necesidad de establecer o mejorar el sistema de evaluación (MEI, 2004, pág. 54) y por ello, se encontró una zona de oportunidad para iniciar estos trabajos de recuperación académica con apoyo de una herramienta informática para modernizar el curso formal.

También se incluyó la propuesta de (Salmon, 2002) que señala que las mejores *e*–actividades son aquellas que requieren esfuerzo, que merecen la pena realizarse ya que son activas y por ello, se creó una galería de reactivos de los temas más necesarios de reafirmar para que se realizaran como ejercicios en línea, agilizar la calificación de éstos y que el estudiante recibiera sus puntuaciones de manera inmediata, para visualizar sus logros. El diseño de este taller consideró la propuesta de (Peralta, 2006) en el sentido de que la educación a distancia es una modalidad alternativa y complementaria a la educación presencial, no la reemplaza ni la invalida y por ello, se decidió que este taller se realizara en una sesión extra

fuera del horario oficial del grupo oficial con la asistencia de los estudiantes, como complemento y reforzamiento de los contenidos temáticos oficiales de la materia en cuestión.

Considerando los postulados que presenta (Gallego, 2012) quien señala que el AVA debe permitir - mediante una interfaz - que el diseñador del curso presente a los estudiantes de manera constante e intuitiva, todos los componentes requeridos para el desarrollo del curso de educación o entrenamiento. El AVA - en la práctica - hace uso extensivo de computadoras y del Internet y puede implementar los siguientes elementos:

- Autoevaluaciones, que pueden ser guardadas de forma automática;
- Procedimientos formales de evaluación.

Metodología

Esta experiencia académica se desarrolló durante tres semestres y a continuación se desglosan las acciones realizadas para cada uno de ellos:

1.- En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre 2018 y Enero – Junio 2019, se presentó la propuesta de trabajo a los grupos oficiales de la autora donde se les ofreció participar en el taller "*Una Hora Extra*" (UHE), en tiempo fuera de su horario oficial de clases y que se realizaría en alguno de los centros de cómputo de la escuela. El taller fue *gratuito* y planeado para realizarse durante las 15 semanas de clase señaladas en el calendario escolar oficial. Los alumnos tuvieron la libertad de aceptar o no la propuesta y para aquéllos que la aceptaron, se usó la plataforma ESIQIE – Virtual para el registro de los participantes, asignación de usuarios y contraseñas a cada uno de los alumnos inscritos en los grupos oficiales de la autora, durante la primera semana de clases. Para esta actividad, se utilizó una página web específica que forma parte del sistema de la plataforma y que ha sido documentado en trabajos anteriores (Aguirre, 2017)

2.- En la segunda semana de clases, se realizó el examen de diagnóstico en línea de Matemáticas a los alumnos registrados y se utilizó la plataforma indicada, en los centros de cómputo que asignó el DI de la ESIQIE.

3.- Posterior a la realización del examen de diagnóstico, se llevó a cabo una sesión de análisis de los temas y/o conceptos en los que los alumnos presentaron deficiencias, haciendo énfasis en los nombres de los conceptos, ramas de la Matemáticas y nivel educativo en el que debieron abordar estos conocimientos. En un análisis sobre los temas y/o conceptos que se documentó en (Aguirre, 2017), se aprecia que se mantiene una tendencia sobre las debilidades cognoscitivas que presentan los estudiantes, tomando como base estos temas para el diseño de la galería de reactivos que se elaboró y colocó en la plataforma ESIQIE – Virtual.

4.- Al finalizar la tercera semana de clases, se inició el taller, los estudiantes acudieron a las salas de cómputo asignadas por el DI de la ESIQIE, usaron las computadoras para conectarse a la IP del servidor donde está alojada la plataforma ESIQIE – Virtual, realizaron el proceso de ingreso con usuario y contraseña, accedieron al cuso de Precálculo e iniciaron la resolución de los ejercicios correspondientes a los conocimientos previos y al tema oficial de la materia que se abordó en cada semana del semestre, de manera simultánea.

5.- Esta dinámica se mantuvo a lo largo de las 15 semanas del semestre y siempre se presentaron dos ejercicios: el de conocimientos previos y el correspondiente al tema oficial de la semana.

6.- Al finalizar cada ejercicio, al alumno obtuvo las puntuaciones respectivas y realizó la revisión de su primer intento. En caso de no aprobar el primer intento con una calificación mínima de 8 (ocho), el estudiante realizó el segundo intento de cada prueba en el resto del día del taller, pues estas prácticas permanecieron abiertas hasta las 12 PM.

7.- Durante la sesión del taller, el docente estuvo presente en el centro de cómputo para auxiliar a los alumnos en cualquier necesidad académica o técnica. Además, los jóvenes tuvieron la libertad de consultar: sus notas de clase o páginas web con el tema oficial o libros digitales en línea o los libros digitales descargables que la autora colocó en una carpeta específica, dentro del espacio del curso.

El tipo de estudio que se realizó fue:

Muestral. - ya que se consideraron los alumnos de nuevo ingreso inscritos a los grupos oficiales que fueron asignados a la autora, en cualquiera de las tres carreras que ofrece la ESIQIE;

De campo. - ya que se obtendrían datos directos de los sustentantes en realización de las actividades del taller (UHE);

Transversal. - ya que se realizó la aplicación del examen de diagnóstico bajo la técnica de pre – test, al inicio del curso formal y post – test, en la penúltima semana de clases en cada semestre;

Longitudinal. - ya que los ejercicios de reforzamiento de los conocimientos previos de Matemáticas se aplicaron a lo largo de las semanas del semestre, al mismo tiempo que se realizaron ejercicios de los temas oficiales de la materia;

Descriptivo. - ya que el objetivo del estudio es describir el comportamiento comparativo de las puntuaciones de los sustentantes en el examen de diagnóstico y el nivel de aprobación obtenido al final del curso oficial;

Las variables que se trabajaron fueron dos, las de tipo cuantitativo: a) puntuaciones en el examen de diagnóstico en línea de Matemáticas y b) el índice de aprobación del curso formal. Las de tipo cualitativo: a) toma de conciencia del alumno sobre sus debilidades en conocimientos previos de Matemáticas y, b) integración de conocimientos teóricos antecedentes en el análisis de los atributos de funciones matemáticas.

Resultados y discusión

En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre 2018 y Enero – Junio 2019, después de que el alumno recibió los resultados de las puntuaciones del examen de diagnóstico en línea de Matemáticas, se llevó a cabo una sesión de análisis con cada uno de los grupos participantes para identificar los temas y/o conceptos que presentaron debilidades en la prueba para que el alumno tomara conciencia de ello. Con esta actividad se cumplió con el objetivo de ayudar al estudiante y concientizarlo sobre sus bajas notas en conocimientos previos de Matemáticas. Se permitió a los jóvenes externar sus opiniones sobre la actividad; muchos de ellos señalaron que varios de esos temas no los habían estudiado en la educación media superior o que el grado con los que fueron abordados, fue muy básico. Se solicitó a los alumnos que tomaran nota de los nombres correctos de los temas y conceptos desconocidos y realizaran una investigación documental individual, con la finalidad de repasar y/o adquirir los fundamentos teóricos matemáticos que requerían.

Gracias al análisis documentado en artículos anteriores (Aguirre, 2019), se determinaron los principales temas de Matemáticas para reforzar y crear reactivos de opción múltiple con tres niveles de dificultad y diseñar los exámenes respectivos para las ramas de:

- Aritmética: a) operaciones combinadas de números racionales, b) leyes de los radicales, c) manejo de signos de agrupación,
- Álgebra: a) Productos Notables (todos los casos), b) Factorización (todos los casos), c) operaciones combinadas de fracciones algebraicas,
- Cálculo: a) atributos de las funciones, b) concepto y propiedades de los logaritmos y c) identidades trigonométricas,
- Trigonometría: a) resolución de triángulos rectángulos, b) medidas de ángulos y c) resolución de ecuaciones trigonométricas y
- Geometría Analítica: a) atributos de los lugares geométricos, b) formas de las ecuaciones de los lugares geométricos y c) identificación de puntos en los lugares geométricos.

Alrededor del 80 % de los alumnos cumplieron con la realización de la investigación documental solicitada y al realizar la supervisión de esta actividad, se comprobó la carencia de habilidades para elaborar resúmenes apropiados, pues la información necesaria y suficiente para mejorar sus conocimientos previos, no estaba presente.

Dadas las debilidades mostradas en la elaboración de los resúmenes teóricos de las primeras semanas de clase, la autora hizo énfasis y señaló cuál era la información necesaria que el alumno repasara o aprendiera para realizar correctamente los ejercicios en línea en el taller. Por ejemplo, el concepto de Factorización es una fuerte debilidad en los estudiantes en los cuatro semestres en los que se llevó a cabo el taller; dado que el alumno sólo anota de las definiciones de cada caso del tema y no escribe los *procedimientos matemáticos* para factorizar cualquier expresión algebraica. Además, un error procedimental muy frecuente que se presentó en la investigaciones documentales, fue la intención por parte del alumno, de unificar todos los procedimientos en uno sólo y carece de las habilidades que le permitan identificar con certeza, los diferentes tipos de expresiones algebraicas que se le presentan, no usaron los procedimientos matemáticos respectivos para cada expresión algebraica, trata de adivinar la respuesta y tampoco identificaron el tipo de resultado que debería obtener al final de sus procedimientos y con ello, sus factorizaciones son erróneas.

Después de la precisión ya señalada, el trabajo de investigación teórica del alumno mejoró notablemente para el resto del curso formal y este avance, permitió abordar los temas oficiales del programa de la materia con mayor fluidez y logrando realizar ejercicios de mayor grado de complejidad, tanto en los presentados para los conocimientos previos como en los que correspondían a los temas oficiales. Como ejemplo, se puede mencionar que el alumno logró usar y relacionar con eficiencia el antecedente matemático teórico sobre el Discriminante para determinar el tipo, número y valor de las raíces de una función cuadrática y realizar la gráfica respectiva con mayor seguridad y fluidez, dentro del tema oficial del análisis de la función cuadrática.

En la Tabla 1 se presenta el concentrado de grupos atendidos por semestre, índice de alumnos aprobados y diferencial de las puntuaciones de examen diagnóstico.

Tabla 1. Concentrado de calificaciones finales de los alumnos del curso de Precálculo.

Semestre / grupos	Índice de alumnos aprobados			
Enero – Junio 2018	Inscritos	NP	Aprobados	%
1MM12	32	6	24	92
1MV11	27	12	14	93
1IV3	30	13	15	88
Agosto – Diciembre 2018	Inscritos	NP	aprobados	%
1MM11	39	5	28	82
1IM13	35	8	21	77
1MV11	35	2	18	54
Enero – Junio 2019	Inscritos	NP	Aprobados	%
1PM12	41	8	33	54
1IV4	38	12	26	53
1IV5	34	10	24	42

Fuente: (original). Datos obtenidos de las actas de calificaciones finales. Compilación de la autora, Enero 2023.

Se atendieron grupos de las 3 carreras que se imparten en ESIQIE, como una señal de equidad e igualdad de oportunidades para los alumnos que se reciben en esta casa de estudios. El índice de aprobación presenta un rango del 42 hasta el 93%, indicador que se considera *sobresaliente* para la materia de Matemáticas dentro de una carrera de ingeniería en el IPN. Los bajos índices de aprobación en algunos grupos pueden tener diversas causas que se abordaran más adelante; pero dada la experiencia de la autora, se puede señalar de manera preliminar, la falta de cohesión entre los miembros de los grupos y la falta de adaptación al ritmo escolar que implica ser alumno de escuela superior.

Se tomó la decisión de presentar este análisis de grupos para mostrar una situación inesperada en estos semestres donde se aplicó el taller y es el porcentaje de alumnos que obtuvieron calificación de No Presentó (NP) en el curso. Es sorpresivo que los jóvenes de nuevo ingreso abandonen la materia desde el primer semestre de la carrera, ya que es complicado obtener un lugar en el IPN y aun así, los alumnos no asisten a clases y sus calificaciones finales oficiales fueron NP. Esta situación, afecta el porcentaje de alumnos aprobados en cada grupo y se toma como un punto desfavorable para el docente que impartió la materia. Cabe destacar que, en algunos grupos, el nivel de alumnos aprobados asciende al 50% de los alumnos oficialmente inscritos y aunque obtuvieron notas deficientes al inicio del periodo escolar, siguieron asistiendo a clases, pero las deficientes calificaciones obtenidas en sus exámenes previos, evitan que logren acreditar su curso formal.

Una semana antes de la aplicación del tercer examen departamental de la materia, se realizó la aplicación del post-test del diagnóstico, donde se obtuvieron resultados muy halagadores, tanto para los alumnos como para la profesora titular del curso formal. Como se puede apreciar, el diferencial entre el promedio de las puntuaciones iniciales y finales presenta valores positivos y en algunos casos, se obtuvieron puntuaciones sobresalientes de algunos estudiantes, por encima de 60 puntos. Del mismo modo, 60% de los participantes externaron que el nivel de complejidad de los reactivos mostrados en el examen, tuvieron mayor reto de los que se presentaron en el examen de admisión al IPN. Esto deja muchas interrogantes sobre la fiabilidad del examen de admisión para cumplir con el objetivo de "seleccionar a los mejores prospectos" para estudiar una carrera en esta institución educativa. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis del promedio de las puntuaciones del examen de diagnóstico de Matermáticas.

Semestre	Promedio de las puntaciones del examen diagnóstico		
	Inicial	Final	Diferencial
Enero – Junio 2018	27.90	42.7	14.8
Agosto – Diciembre 2018	36.7	52.9	16.2
Enero – Junio 2019	30.1	53.6	23.5

Fuente: (original) Datos obtenidos del sistema ESIQIE – Virtual. Compilación de la autora, Enero 2023.

Un contratiempo que se presentó a lo largo de los tres semestres fue el diseño y tipo de los reactivos que se incluyeron en los exámenes escritos de la materia para la evaluación tipo departamental programada por el DFB; ya que los reactivos mostraron un nivel exageradamente alto y las calificaciones que obtuvieron los alumnos en estos exámenes, fueron muy bajas. Esto provocó una desmotivación en los alumnos que participaron en el taller; incluso, muchos de los alumnos externaron su molestia por: el grado de dificultad tan elevado en los reactivos, los errores de diseño que se presentaron en algunos de los reactivos y solicitaron a la autora, exámenes de reposición. Es importante señalar que el diseño de los exámenes departamentales es realizado por miembros de la AMB y las soluciones fueron realizadas por el coordinador de la materia y lamentablemente, no se tuvo el cuidado de revisar la congruencia de los exámenes presentados a los alumnos, con su respectiva solución.

Este inconveniente se solventó con la realización de exámenes de reposición sobre los temas de cada parcial y al igual que los ejercicios del taller, se realizaron también en línea.

Por lo que respecta al índice de aprobación, ha sido uno de los indicadores que presentó una mejoría *apreciable*, llegando a niveles por encima del 90% en algunos semestres. Este logro es muy significativo para esta investigación pues, aunque en esta ocasión se centró en la regularización de conocimientos previos matemáticos; el impacto hacia el curso formal fue muy apreciable.

Conclusiones

La incorporación de la plataforma ESIQIE – Virtual a este proyecto tuvo un impacto sumamente favorable en diversos rubros: a) se incorporó con rapidez a todos los alumnos inscritos en los grupos oficiales de la profesora titular, usando la web disponible para tal efecto; b) se agilizó la realización del examen de diagnóstico de la materia; c) el alumno recibió sus puntuaciones de forma inmediata; d) se realizaron ejercicios de los temas más sensibles de conocimientos previos de Matemáticas y se entregaron los resultados al alumno al finalizar las actividades; e) se usó una galería de ejercicios de los temas oficiales del programa de la materia, con tres grados de dificultad y finalmente, f) se prepararon exámenes en línea de los temas oficiales de cada parcial, considerando los lineamientos y temas que la AMB indicó para tal efecto y los alumnos, nuevamente recibieron sus puntuaciones al final de ellos. Es importante señalar que la realización de los exámenes parciales en línea para la materia, se convirtieron en un estudio piloto dentro de este proyecto que no se tenía considerado su realización, se aplicaron en las sesiones programadas para el taller UHE para subsanar los contratiempos que se presentaron en los exámenes departamentales de la materia.

La ventaja que presenta el sistema ESIQIE-Virtual al entregar a los alumnos sus resultados después de aplicar los exámenes de la materia, fue uno de los logros más relevantes dentro de esta propuesta; pues la mayoría de los docentes de la AMB se dilatan mucho tiempo en entregar los exámenes escritos calificados a sus alumnos después de su aplicación y con ello, el estudiante carece de elementos para analizar su desempeño en la materia, identificar sus errores y valorar su proceso de aprendizaje. Esta situación en algunos casos es crítica, ya que algunos docentes jamás entregan estas evaluaciones y sólo asignan las calificaciones definitivas del curso, sin otorgar la retroalimentación necesaria al estudiante. En el caso del taller UHE, el sustentante no solo recibe sus puntuaciones, sino que puede realizar la revisión de sus errores y aciertos gracias a la revisión de su memoria de cálculo escrita y de la respuesta correcta de cada uno de los reactivos y con ello, el estudiante obtuvo su calificación de cada parcial. Con respecto a los objetivos planteados para este proyecto, en las variables cuantitativas se mejoraron: a) las puntuaciones en la aplicación del examen diagnóstico con diferenciales positivos muy apreciables; b) las puntuaciones en los ejercicios de conocimientos previos disminuyeron las deficiencias cognoscitivas presentadas; c) se avanzó en el aprendizaje de los temas del programa oficial. En el aspecto del índice de aprobados para la materia: a) se aumentaron los niveles entre el 80 y 85% considerados sobresalientes para una materia de Matemáticas, en una carrera de ingeniería dentro del IPN.

Por lo que respecta a las variables cualitativas, se presentaron avances en: a) la sesión de análisis de los temas y/o conceptos que fueron debilidad en los alumnos en el examen de diagnóstico; b) los estudiantes tomaron conciencia de los nombres de conceptos que no habían aprendido en los niveles educativos previos; c) visualizaron la integración de conceptos previos al análisis de funciones matemáticas que forman parte del programa oficial; d) diferenciaron los atributos propios de cada función, los procedimientos matemáticos específicos para su cálculo y elaborar las gráficas correspondientes a las diferentes funciones analizadas.

El diseño de la estrategia aplicada en este proyecto recuperó la experiencia obtenida en proyectos previos implicó un fuerte convencimiento por parte del docente de que su planeación didáctica rendirá frutos en el futuro inmediato –primer periodo parcial de clases –mostrando al alumno que las calificaciones obtenidas no son obra de la casualidad, sino de su trabajo continuo y permanente, con el acompañamiento cercano de su profesor titular. Es importante señalar, que al inicio de cada semestre, se percibe en el estudiante un grado de resistencia para realizar este trabajo paralelo de recuperación académica, pero cuando los buenos resultados llegan después del primer examen departamental, las peticiones de ellos para mantener el trabajo en línea, se manifestaron de manera espontánea y al final de curso, ellos mismos valoran favorablemente la pertinencia de esta propuesta de trabajo al momento de acreditar el curso formal, conscientes de que sus conocimientos previos son muy necesarios para cimentar su aprendizaje del curso formal.

Para el diseño y aplicación del taller UHE, ha tomado tiempo y la conformación de un verdadero trabajo en equipo, para la preparación de la galería de reactivos tanto de los conocimientos previos como de los temas del programa oficial de la materia y en este sentido, se desea hacer especial mención de los alumnos de servicio social que, convencidos de los beneficios de este proyecto, han

colaborado amplia e intensivamente en la conformación de esta colección de ejercicios –con aportaciones relevantes e ingeniosas –para ayudar a sus compañeros de los primeros semestres a construir bases sólidas en conceptos de Matemáticas. Muchos de estos colaboradores, fueron alumnos de la autora de este documento en el primer año de la carrera y se convencieron de que esta regularización era necesaria a lo largo de su formación profesional, valoraron la experiencia obtenida y deciden regresar al DFB para colaborar con una servidora para realizar su servicio social y así, fortalecer la galería de reactivos alojados en el sistema ESIQIE – Virtual.

La labor de convencimiento del docente hacia el alumno sobre la necesidad de regularizar sus conocimientos previos matemáticos inicia después de que el alumno obtiene bajas puntuaciones en el pre –test del examen de diagnóstico; continua a lo largo de 15 semanas de clase con las actividades simultáneas del taller y así, elevar sus posibilidades y convertirse en "buenos candidatos" para formarse como ingenieros. Los buenos comentarios que una servidora recibió al finalizar la intervención planteada son el mejor estímulo que puede recibir un docente y así, seguir incorporando herramientas tecnológicas a la docencia y cumplir con los lineamientos marcados en el MEI del IPN.

Se desea resaltar el compromiso y entusiasmo por el apoyo incondicional y decidido por parte de las(os) funcionarias(os) mencionadas(os) en los agradecimientos a lo largo de este periodo de trabajo, ya que escucharon atentamente los objetivos de este proyecto y se convencieron de apoyar - dentro del marco administrativo vigente - las acciones académicas y de investigación planteadas, colocando la infraestructura computacional existente en la ESIQIE sin restricciones ni condicionamientos, para la realización del proyecto descrito.

Esta experiencia es una muestra de que existen proyectos académicos exitosos, cuando se conjugan voluntades personales e intereses absolutamente académicos para buscar el bien común de los estudiantes que llegan a las aulas de la educación superior y así cumplir con el lema de nuestra institución.

Este proyecto presentó un reto particular en el ámbito administrativo al compaginar tres aspectos: a) el horario del en una hora fuera del horario de clases de los grupos oficiales, b) el horario de clases de la docente titular de cada grupo y c) los horarios disponibles en los centros de cómputo de la escuela. Afortunadamente, siempre se logró encontrar los espacios requeridos para la ejecución de esta propuesta de trabajo.

Agradecimientos

Se desea hacer patente el apoyo incondicional por parte de la M. en E. Guadalupe Montserrat Torres Quiroz, titular del Departamento de Formación Básica (DFB) de la ESIQIE, por su puntual y acertada gestión administrativa al programar las sesiones extra con todos y cada uno de los grupos oficiales de la autora y para realizar la petición ante la titular del Departamento de Informática (DI) de esta escuela, Lic. Yadira Marisol Dávila Ugalde; para usar las aulas y equipo de cómputo, durante todo el tiempo que se ha llevado a cabo el taller *UHE* de recuperación académica.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia (2019). Análisis de las puntuaciones del examen diagnóstico en línea de matemáticas aplicado a estudiantes de nuevo ingreso a ingeniería química. Caso ESIQIE–IPN. *Revista Tediq* 5(5). UAM – Azcapotzalco.

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

Aguirre Jones, M.P., Rangel Zamudio, L.I., y Zamora Celis, B. (2017). Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE–IPN, usando software libre. *Revista Tediq 3*(3). UAM – Azcapotzalco.

Aguirre Jones, M.P. (2022). 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. *Revista Tediq 8*(8). UAM – Azcapotzalco. 2022.

Aguirre Jones, M.P. (2021). Deseo estudiar una ingeniería, ¿estaré listo? Plaza y Valdés. México. 200 pp.

Aguirre Larrain, Francisca, Díaz Poblete Alejandra y Quense Arbazúa, María de los Ángeles. (2016). 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.

Celorio, Gema y López de Munain, Alicia (coords.). Diccionario de Educación para el Desarrollo. Editorial Hegoa. España. Comunidad Económica Europea.

Díaz Perera, J. J., de Luna Flores, M. del C., & Salinas-Padilla, H. A. (2019). Curso de nivelación algebraica para incrementar el rendimiento académico en estudiantes de ingeniería en un ambiente virtual de aprendizaje. *RIDE Revista Iberoamericana Para La Investigación Y El Desarrollo Educativo*, *9*(18), 456-489. https://doi.org/10.23913/ride.v9i18.432

Díaz Perera, Juan José, Mario Saucedo Fernández, Carlos Enrique Recio Urdaneta y Sergio Jiménez Izquierdo. (2017). Moodle una alternativa didáctica en el aprendizaje de las matemáticas en la UNACAR 3. Blended Learning: Experiencias en busca de la calidad. VII Congreso Virtual Iberoamericano de Calidad en Educación Virtual y a Distancia. EduQ@2017. Recuperado (20 mayo 2023). de http://www.eduqa.net/eduqa2017/images/ponencias/eje3/3_38_Diaz_Juan-Saucedo_Mario-Recio_Carlos-Jimenez_Sergio-Moodle-una-alternativa-didactica-en-el-aprendizaje-de-las-matematicas-en-la-UNACAR_2_.pdf

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

Pacheco Venegas, N.D. (2009). Diseño y desarrollo de una plataforma interactiva para un curso de matemáticas preuniversitarias. [Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California]. ix, 134 pp. Recuperado de http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/352

Peralta, Ccama Hipólito. Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre 2006. Bolivia. 186 pp. (consultado el 10 de Febrero del 2015). Disponible en: https://books.google.com.mx/books?isbn=9995410354

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

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

Urzúa, Sergio, Micin, Sonia y Carreño, Beatriz. (2016). 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.

Determinación y comparación de la permeabilidad del aire entre un solenoide comercial y otro elaborado en el laboratorio

Alfaro Fuentes Ricardo[1]*, Arévalo López Eugenia Paola[2], Cosio Castañeda Carlos[1]

[1]Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510. México.
[2]Facultad de Ciencias. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510. México.

Autor para correspondencia: ralfarof@quimica.unam.mx ORCID: 0000-0002-8659-9995

Recibido:
07/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Campo magnético,
solenoide,
permeabilidad magnética

Keywords:
Magnetic field,
solenoid,
magnetic permeability

RESUMEN

Un solenoide debido a su forma helicoidal produce líneas de campo magnético homogéneas y paralelas al eje de simetría. En el presente trabajo se mostrará la dependencia de la magnitud del campo magnético con la intensidad de corriente eléctrica empleando un solenoide comercial y un solenoide elaborado en el laboratorio con la finalidad de compararlos. Experimentalmente se empleó un sensor de campo magnético, un amperímetro y una fuente electromotriz. Debido a que los datos obtenidos muestran una tendencia lineal, se aplicó el método de cuadrados mínimos para determinar la pendiente y en conjunto con la ecuación del fenómeno, determinar el valor de la permeabilidad magnética del aire. Al comparar Los resultados obtenidos, $5.83x10^{-3}\frac{Tm}{A}$ para el solenoide comercial y $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$ para el fabricado en el laboratorio, con el valor de referencia $\left(1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}\right)$, podemos observar que el solenoide fabricado en el laboratorio es el mejor dispositivo para obtener la permeabilidad, debido a que este solenoide contiene un solo devanado mientras que el solenoide comercial, el valor obtenido se aleja del valor de referencia, debido a la presencia de más de un devanado.

ABSTRACT

A solenoid due to its helical shape produces homogeneous magnetic field lines parallel to axis of symmetry. The present work we will show the dependence of magnetic field magnitude with the electric current intensity using a commercial solenoid and other developed in the laboratory to compare them. Experimentally a magnetic field sensor, ammeter and electromotive source were used. Data obtained show a linear trend, the method of least squares was applied to determine the slope and in conjunction with phenomenon equation, determine value of magnetic permeability of air. Comparing results obtained, $5.83x10^{-3}\frac{Tm}{A}$ for commercial solenoid and $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$ for laboratory-manufactured, with reference value $\left(1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}\right)$, we can observe that the solenoid manufactured in the laboratory is the best device to obtain permeability, because this solenoid contains a single winding while the commercial solenoid, the value obtained departs from the reference value, due to the presence of more than one winding.

Introducción

En la impartición de los cursos referentes al quehacer científico, uno de los elementos más importantes para la comprensión plena de los conocimientos son las asignaturas experimentales, ya sea con el desarrollo de protocolos experimentales como parte de sus laboratorios o con la presentación de cátedras. En el caso específico de la impartición de los conceptos referentes al campo magnético, los experimentos que involucran bobinas, toroides y/o solenoides requieren del transporte de cargas eléctricas a través del alambre que lo constituye (Sears et al, 2005). Por lo general, la magnitud de los campos magnéticos, $\vec{B}$, dentro de estos instrumentos es elevado debido al principio de superposición, que nos indica que el campo neto de un sistema es la suma de los campos individuales (Serway y Jewett, 2015). Los solenoides consisten en un arreglo helicoidal con un gran número de vueltas que ocasiona que la longitud sea mucho mayor en comparación con su diámetro, con lo cual, las líneas de campo magnético que se generan dentro del solenoide son paralelas al eje de simetría y el campo es perfectamente uniforme (Alonso y Finn, 1995). En su conjunto, las líneas de campo magnético presentan una trayectoria cerrada lo cual permite emplear la ley de Ampère (Ohanian y Markert, 2009) para evaluar el comportamiento del campo magnético como una función de la intensidad de corriente eléctrica que fluye por el dispositivo. Adicionalmente, en la ley de Ampère, aparece la correlación entre parámetros como la constante de permeabilidad magnética (μ_0), el número de vueltas que contenga el solenoide(N), y la longitud del solenoide (l), Ecuación 1.

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 N}{l} I$$

Ecuación 1. Magnitud del campo magnético, $|\vec{B}|$, generado en el interior de un solenoide por el que fluye una intensidad de corriente eléctrica *I*.

Como se muestra en la Ecuación 1, la magnitud del campo magnético en el interior de un solenoide es linealmente dependiente del número de vueltas y la intensidad de corriente eléctrica pero inversamente dependiente a la longitud. La constante de proporcionalidad, denominada permeabilidad magnética del medio o del material, es un indicativo de qué tan bien es conducido el flujo magnético en el medio o en el material. En el caso de que el medio sea el vacío o aire, el valor de dicha constante es $\mu_0 = 1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$.

En este trabajo se mostrará experimentalmente como el incremento de la magnitud del campo magnético es proporcional a la intensidad de corriente eléctrica, tanto para un solenoide comercial como en uno construido en el laboratorio; sin embargo, para la determinación experimental del valor de la permeabilidad magnética del aire, mostraremos que el solenoide comercial no es el equipo más adecuado ya que, por lo general, son aditamentos que constan de varios devanados, mientras que con el solenoide fabricado en el laboratorio, que consta de un solo devanado, permite determinar el valor de la permeabilidad magnética del aire. En el caso del solenoide fabricado en el laboratorio se obtuvo un valor para la permitividad magnética del aire de $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$ con una incertidumbre de $9.20x10^{-9}\frac{Tm}{A}$, lo cual refiere a tener una elevada precisión y exactitud si se compara con el valor de referencia $\left(1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}\right)$ mientras que con el solenoide comercial se obtuvo un valor de $5.83x10^{-3}\frac{Tm}{A}$, que se aleja bastante del valor de referencia.

Metodología

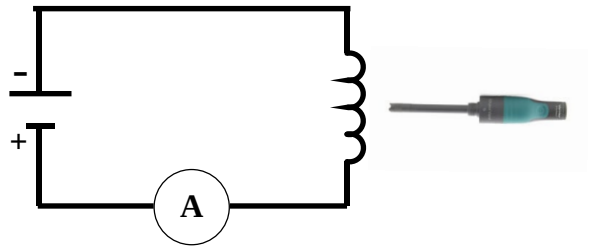
Construcción del solenoide

Para la construcción del solenoide se requirió un tubo de PVC de 1.5 pulgadas de diámetro. Entorno al tubo, se enrolló de manera compacta alambre de cobre esmaltado de calibre 18, asegurando un solo devanado, los extremos del alambre se fijaron al mismo tubo de PVC. El solenoide se colocó en una base de madera y se conectaron bornes en las puntas del alambre para asegurarse que la corriente eléctrica fluya sin riesgo de ruptura en el alambre de cobre.

Evaluación del incremento del campo magnético usando un solenoide comercial

El experimento consta de un circuito en serie empleando una fuente electromotriz, un solenoide y un multimedidor para registrar la intensidad de corriente que se aplica. En el Esquema 1 se puede observar la representación de dicho circuito. Para medir la magnitud del campo magnético generado en el interior del solenoide, se debe de colocar en el centro del dispositivo generador de campo, sin hacer contacto con las paredes, un sensor de campo magnético "*Go Direct*" (marca Vernier), el cual se conecta a una computadora que contenga el software "*Vernier Graphycal Analysis*" el cual es un programa de acceso libre en el "*Homepage*" del fabricante. Una vez impuesta una intensidad de corriente eléctrica, se colectan alrededor de once lecturas de campo magnético en un lapso de cinco segundos, esta relación de datos se colecta por configuración del programa. Para observar el incremento del campo magnético, se impusieron ocho diferentes intensidades de corriente eléctrica y se registraron las correspondientes lecturas de campo magnético.

Es importante hacer notar que, para una mejor determinación de la permeabilidad magnética del aire, se debe utilizar el máximo intervalo de intensidades de corriente que genere la fuente electromotriz.



Esquema 1. Diseño experimental para medir la intensidad de corriente eléctrica y el campo magnético dentro de un solenoide.

Evaluación del campo magnético con el solenoide de un devanado

Se montó el mismo circuito del apartado anterior, cambiando el solenoide comercial por el solenoide fabricado en el laboratorio y se procedió de forma análoga al experimento anterior.

Resultados y discusión

Características del solenoide fabricado

Para la determinación de la permeabilidad magnética del aire se requiere tanto del número de vueltas que conforman el solenoide como de la longitud del dispositivo, por lo que se procedió a contar el número de vueltas que contiene el dispositivo fabricado, el valor obtenido fue de 116 vueltas. Para estimar la mejor longitud se midieron seis veces el largo, se obtuvo el promedio y su incertidumbre combinada, obteniendo (16.8 ± 0.1)cm. La información detallada, se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Medidas de longitud, incertidumbre y número de vueltas del solenoide fabricado.

Medida	longitud (cm)
1	16.8
2	16.7
3	16.9
4	16.8
5	16.9
6	16.8
Promedio	16.8
Desv	0.08
u(A)	0.03
u(B)	0.10
u(C)	0.1
N=116 vueltas	

Evaluación del incremento del campo magnético y determinación de la permeabilidad magnética del aire con un solenoide comercial

Para el experimento realizado se empleó un solenoide comercial con 110 vueltas y longitud de (15.1 ± 0.1)cm, el dispositivo no presenta indicaciones más detalladas por el fabricante. Los resultados obtenidos con este solenoide se presentan en la Tabla 2, en donde se presentan los valores promedios de la magnitud del campo magnético, así como de la intensidad de corriente eléctrica.

La Figura 1 muestra que el comportamiento de la magnitud del campo magnético en el interior del solenoide sigue una tendencia lineal consistente con la Ecuación 1 en donde se aprecia que tanto $\vec{B}$ como I son directamente proporcionales.

Para encontrar la correlación entre las variables se empleó el método de cuadrados mínimos para obtener el valor de la pendiente (m) y su incertidumbre (S_m).

Una vez determinado el valor de la pendiente se plantea su equivalencia con el modelo matemático de la Ecuación 1 para obtener la Ecuación 2 en donde se plantea que la pendiente es igual al producto de la permeabilidad por el número de vueltas del solenoide entre la longitud del mismo; con lo cual si se despeja resulta en la Ecuación 3 de donde se obtiene el valor de la permeabilidad magnética del aire. Los resultados obtenidos para cada solenoide se pueden ver en la Tabla 3. En este caso el valor de incertidumbre se calculó por medio de la ley de propagación de la incertidumbre.

El valor de permeabilidad magnética del aire calculado empleando un solenoide comercial es $(5.83 \pm 0.06)x10^{-3}\frac{Tm}{A}$, el cual está muy alejado del valor de referencia $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$ y la razón más probable de esta discrepancia es que el solenoide comercial presente dos o tres devanados, por lo que el modelo matemático que se planteó en la introducción no corresponde.

$$m = \frac{\mu * N}{l}$$

Ecuación 2. Formula que muestra la correlación de los modelos (teórico y matemático) para obtener el valor de la permeabilidad.

Tabla 2. Medidas de intensidad de corriente eléctrica y campomagnético con su incertidumbre empleando un solenoide comercial.

I(A)	B(mT)	Incertidumbre de B (mT)
0.1	0.508739	0.000111
0.2	0.951566	0.000253
0.3	1.381780	0.000299
0.4	1.797866	0.000822
0.5	2.211239	0.000321
0.6	2.627503	0.000402
0.7	3.050039	0.000432
0.8	3.436330	0.000497

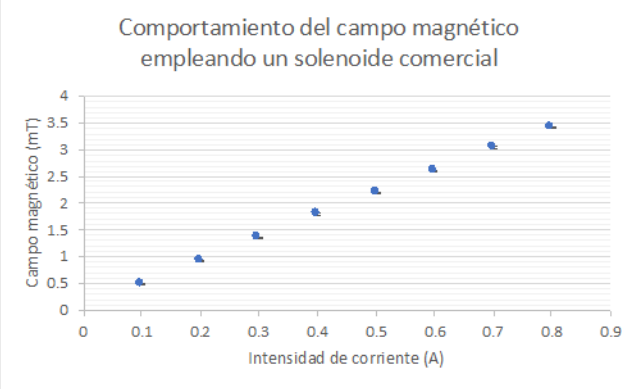


Figura 1. Incremento de la magnitud del campo magnético en el interior del solenoide comercial, las barras de incertidumbre son muy pequeñas para ser apreciadas.

Tabla 3. Determinación de m y b, así como la permeabilidad magnética del aire con su incertidumbre, empleando un solenoide comercial.

Variable	Magnitud
m	4.2584
b	0.0705
Incert. (m)	0.0329
Incert. (b)	0.0157
μ	0.0058328
Incert. (μ)	0.0000599

$$\mu = \frac{m * l}{N}$$

Ecuación 3. Formula con la cual se obtiene el valor de la permeabilidad.

Determinación de la permeabilidad magnética del aire empleando el solenoide con un devanado

Siguiendo el mismo procedimiento que con el solenoide comercial, se midieron para diferentes intensidades de corriente eléctrica la magnitud del campo magnético en el interior del solenoide construido con un solo devanado y los resultados de este experimento se resumen en la Tabla 4. Al igual que en el apartado anterior el incremento de la magnitud del campo magnético muestra una tendencia lineal respecto al incremento de la intensidad de corriente eléctrica, Figura 2. Los valores de pendiente con incertidumbre, así como el valor de la permeabilidad magnética del aire se presentan en la Tabla 5. Para este experimento el valor obtenido de la permeabilidad magnética del aire, valor ya redondeado al número de cifras significativas y usando las reglas de redondeo, es $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$ con incertidumbre de $9.20x10^{-9}\frac{Tm}{A}$. Como se puede observar el uso de un solenoide con solo un devanado da el mismo valor que la referencia y además de tener una elevada exactitud vemos que la medida obtenida es mucho muy precisa al tener una incertidumbre de dos órdenes de magnitud más pequeña.

Tabla 4. Medidas de intensidad de corriente eléctrica y campo magnético empleando un solenoide de un solo devanado.

I(A)	B(mT)	Incertidumbre de B (mT)
0.10	0.08965282	0.00012528
0.40	0.35290281	0.00101144
0.70	0.61864829	0.00059539
1.00	0.87859832	0.00044151
1.30	1.14888465	0.00052331
1.70	1.49613465	0.00039314
2.10	1.83876182	0.00030575
2.40	2.09002547	0.00042354
2.70	2.34018454	0.00055574

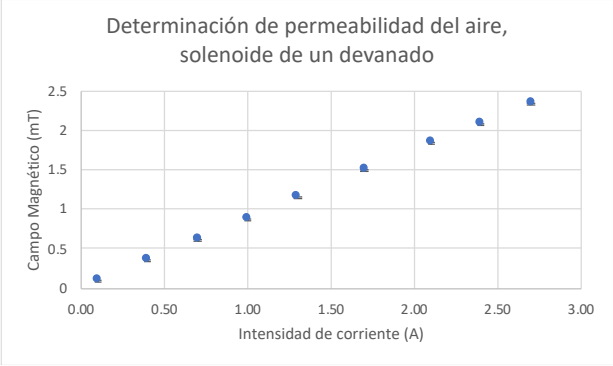


Figura 2. Comportamiento de la magnitud del campo magnético en el interior del solenoide con un solo devanado, las barras de incertidumbre son muy pequeñas para ser apreciadas.

Tabla 5. Determinación de m, b y la permeabilidad magnética del aire, con sus respectivas incertidumbres, empleando un solenoide de un devanado.

Variable	Magnitud
m	0.86774
b	0.01042
Incert. (m)	0.00334
Incert. (b)	0.00542
μ	$1.2580x10^{-6}$
Incert. (μ)	$9.2037x10^{-9}$

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que ambos solenoides describen que conforme aumenta la corriente eléctrica se produce un incremento en la magnitud del campo magnético al interior del solenoide, lo que genera un comportamiento de tendencia lineal, que es consistente con el modelo del fenómeno, evidenciándose que el campo magnético y la intensidad son variables proporcionales.

Adicionalmente, dada la tendencia lineal observada, se empleó el método de cuadrados mínimos para encontrar la correlación entre las variables, y determinar el valor de la permeabilidad magnética del aire.

En el caso del uso del solenoide fabricado en el laboratorio el valor obtenido fue de $1.26x10^{-6}\frac{Tm}{A}$con una incertidumbre de $9.20x10^{-9}\frac{Tm}{A}$, que al compararlo con el valor de referencia se observa que es el mismo valor y dado que se tiene una incertidumbre con tres órdenes de magnitud más pequeña que la medida, se puede determinar que este solenoide con un solo devanado proporciona un valor preciso y exacto; mientras que en el caso del solenoide comercial no es un instrumento adecuado ya que el valor obtenido de $(5.83 \pm 0.06)x10^{-3}\frac{Tm}{A}$ se aleja también en tres órdenes de magnitud al valor de referencia, por lo que no es adecuado para este tipo de experimentos y que esto se debe a que tiene más de un devanado

Agradecimientos

A los proyectos DGAPA-UNAM IA103293 y PE101723.

Referencias

Alonso, M., Finn, E. J. (1995), Física, editorial Addison Wesley Iberoamericana.

Ohanian, H. C., Markert, J. T. (2009), Física para ingeniería y ciencias. Vol. 2, edición 3, editorial McGraw Hill.

Sears, F. W., Zemansky, M. W., Young, H. D., Freedman, R. A. (2005), Física universitaria, vol. 2, edición 11, editorial Pearson.

Serway, R. A., Jewett, J. W. (2015), Física para ciencias e ingeniería, vol. 2, edición 9, editorial Cengage.

Evaluación integral de un movimiento amortiguado-forzado

Alfaro Fuentes Ricardo*

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

*Autor para correspondencia: ralfarof@quimica.unam.mx ORCID *: 0000-0002-8659-9995

Recibido:
07/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Movimiento amortiguado-forzado, movimiento subamortiguado, fuerza aplicada

Keywords:
Damped-forced movement, sub-damped movement, applied force

RESUMEN

En el caso específico del movimiento amortiguado-forzado, este se compone de tres elementos: fuerza de restitución, fuerza de amortiguamiento y fuerza aplicada. Es un fenómeno importante debido ya que permite al estudiante de forma integral, ver cada uno de sus componentes como es el caso de los estados transitorio y estacionario, el primero determinado por el amortiguamiento, mientras que el segundo está determinado por la frecuencia de forzamiento; que la amplitud se incrementa y decrementa conforme aumenta la frecuencia aplicada, además de que se puede evidenciar el efecto del amortiguamiento por el comportamiento del movimiento oscilatorio presente en distintos medios. Es por ello que en el presente trabajo se demostrará como están involucradas estas tres fuerzas, por lo que una vez montado el sistema de un generador de ondas con un resorte y una masa en un medio generar el movimiento amortiguado-forzado a diferentes frecuencias y medios; cada uno de estos experimentos se graba en video y con ayuda del programa “Tracker” se registra el desplazamiento de la masa. Los resultados en su conjunto demostraron plenamente las fuerzas antes mencionadas al observar los cambios de amplitud las frecuencias en la fase estacionaria y como la frecuencia natural del resorte es similar a la frecuencia de forzamiento en su máxima amplitud.

ABSTRACT

In the specific case of the cushioned-forced movement, this consists of three elements: force of restitution, force of cushioning and force applied. It is an important phenomenon because it allows the student in an integral way, see each of its components as it is the case of the transitory and stationary states, the first determined by the damping, whereas the second is determined by the forcing frequency; whereas the amplitude increases and decreases as the applied frequency increases, in addition to the effect of damping can be evidenced by the behavior of oscillatory movement present in different media. In the present work it will be demonstrated how these three forces are involved, so once assembled the system of a wave generator with a spring and a mass in a medium generate the damped-forced movement at different frequencies and means; each of these experiments is recorded on video and with the help of the program "Tracker" the displacement of the mass is recorded. The results fully demonstrated the above-mentioned forces by observing the amplitude changes the frequencies in the stationary phase and how the natural frequency of the spring is similar to the forcing frequency at its maximum amplitude.

Introducción

El movimiento amortiguado-forzado es un sistema compuesto de tres fuerzas (restitución, amortiguamiento y oscilante aplicada), que podemos tener presente en una gran cantidad de fenómenos que usamos en nuestra vida diaria, por ejemplo, el movimiento generado por un motor de combustión en donde se puede observar que el movimiento oscilatorio (pistón) tiene un movimiento oscilatorio el cual es periódico (restitución), que debido al trabajo que genera está siendo amortiguado por el medio y que debido a que está presente una fuerza constante aplicada, el movimiento permanece. En el presente trabajo se demuestra cómo están involucradas las fuerzas al realizar diferentes experimentos cambiando las frecuencias aplicadas y los medios en donde se realiza se puede observar el amortiguamiento al movimiento periódico que se genera

Para poder comprender de mejor manera el concepto de movimiento amortiguado-forzada (Smith, 2010) es importante revisar por separado las fuerzas que lo componen, la primera que se estudiara es la fuerza de restitución, que corresponde a un movimiento armónico simple y que es el resultado de aplicar una fuerza sobre un resorte con una masa, la cual produce un movimiento periódico que en ausencia de otra fuerza externa es constante y periódica (Alonso, 1995), cuya frecuencia elevada al cuadrado (ϖ_0^2) corresponde a una relación de una constante del resorte entre la masa (Ecuación 1). El segundo elemento dentro del fenómeno corresponde a un movimiento amortiguado el cual corresponde a una fuerza que se opone al movimiento del resorte y para este tema en específico de los tres posibles tipos de amortiguamiento (Sears *et al*, 2005) se trabajará con el subamortiguado (Ecuación 2), en donde el movimiento presenta una constante de amortiguamiento (λ) cuyo valor en relación a la frecuencia es más pequeña ($\gamma < \varpi_0$), en el cual se observa un decaimiento de la amplitud del movimiento de una forma exponencial con una fase constante (ϕ). Por último al aplicar una fuerza constante al fenómeno la suma de este sistema reformula la ecuación de movimiento de la masa en el resorte (Ecuación 3) en donde se conjugan la frecuencia del resorte (ϖ_0), la constante de amortiguamiento y la frecuencia de la fuerza aplicada (ϖ_f); la suma de estos tres elementos genera dos estados de movimiento, el primero en donde prevalece el movimiento amortiguado y se le conoce como estado transitivo en el cual se observa una disminución de la amplitud exponencial, debido a la fuerza aplicada un estado estacionario como un movimiento armónico simple (Serway y Jewett, 2015) impuesto por la "frecuencia de forzamiento" (ϖ_f); aunado a esto se presenta que dependiendo de ϖ_f conforme aumenta su valor, primero se observa un incremento de la amplitud de las señales del movimiento hasta llegar a una amplitud máxima y posterior a ello, conforme sigue aumentando la frecuencia la amplitud de las ondas disminuye hasta llegar a no apreciarse el movimiento (Figura1), por último, si se registra el valor de la amplitud en el estado estacionario y se grafica con respecto a ϖ_f, se puede corroborar el incremento y decremento de la amplitud siendo que cuando se presenta el valor máximo la frecuencia impuesta presenta un valor muy cercano a la frecuencia natural del resorte (Figura 2)

$$\varpi_0^2 = \frac{k}{m}$$

Ecuación 1.

$$A = A_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\varpi t + \phi)$$

Ecuación 2.

$$x(t) = A_0 e^{-\gamma t} \cos(\varpi_0 t + \phi) + \cos\left(\varpi_f t + \phi\right)$$

Ecuación 3.

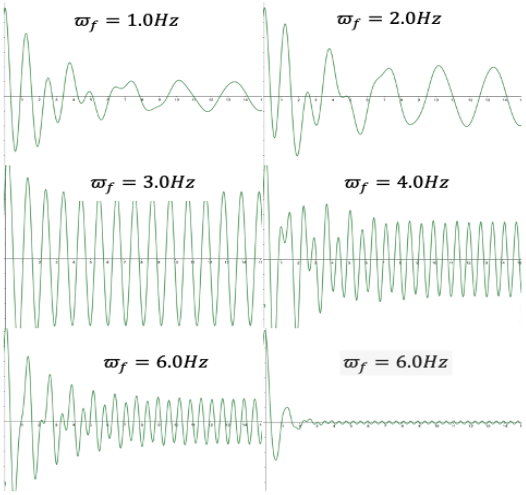


Figura 1. Cambio de la amplitud versus ϖ_f

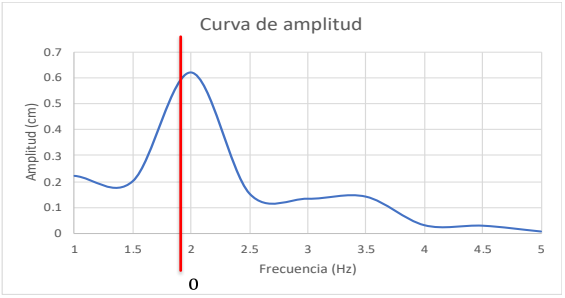


Figura 2. Relación de las ϖ_0 y de ϖ_f

Metodología

Montaje del sistema amortiguado-forzado

Para producir el movimiento amortiguado-forzado se contó con un generador de ondas de la marca Pasco el cuál es controlado por un dispositivo generador de frecuencia. El generador de ondas como se aprecia en la figura 3, es conectado con alambre de cobre de calibre 22 a un resorte empleando una polea para que el resorte quede suspendido y en el extremo inferior se coloque una masa de 100 gramos, ya para terminar el sistema la masa se sumerge en un medio que proporcionara el efecto de amortiguamiento. Para este proyecto se trabajaron con tres medios (agua, acetona y aire). Es importante indicar que se debe de colocar una regla de manera vertical lo más cercano posible a la masa, si bien este instrumento no es importante para el experimento es necesario para determinar la longitud de desplazamiento de la masa.

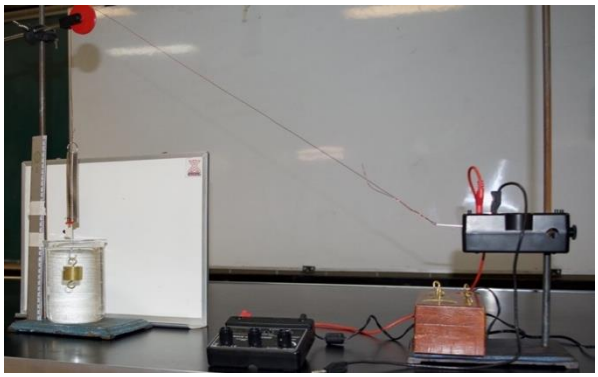


Figura 3. Experimento de movimiento amortiguado-forzado

Generación del movimiento amortiguado-forzado

Una vez montado el sistema, se coloca frente a la masa una cámara o teléfono para registrar el movimiento cuidando que se visualice la regla. Para comenzar el experimento se aplica un valor de frecuencia, en ese momento se inicia la grabación de video y se detiene cuando se observa que el movimiento oscilatorio permanece constante. Este proceso se repite con diferentes frecuencias y con cada uno de los medios indicados previamente.

Tratamiento de los videos registrados

Cada uno de los videos son procesados usando "Tracker" que es un programa de acceso libre para el análisis de videos, registrando cuadro a cuadro el movimiento de un objeto y para poder determinar a qué longitud corresponde el movimiento se requiere de un sistema de referencia y de ahí la importancia de colocar la regla en el experimento.

En la figura 4 se puede observar el proceso de registro del desplazamiento de la masa generados las posiciones en el espacio los datos son exportados y graficados en Excel.

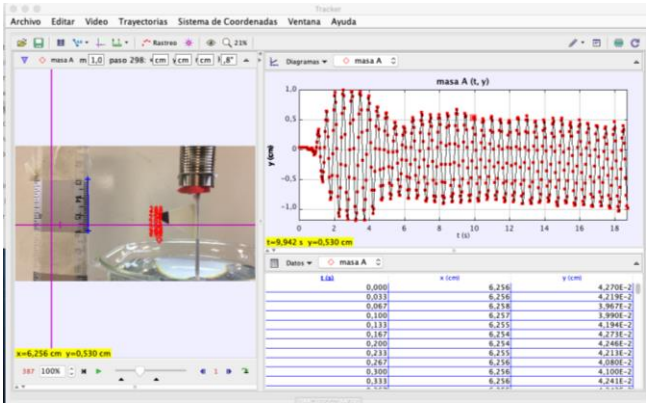


Figura 4. Programa Tracker empleado para la evaluación del movimiento amortiguado-forzado.

Resultados y discusión

Es importante indicar que se evaluaron para cada medio empleado, nueve diferentes valores de frecuencia (desde 1.0 hasta 5.0 Hz con incrementos de 0.5 Hz) sin embargo, para optimizar el espacio solo se mostrará una parte de todos los experimentos realizados, cada una de las gráficas presentadas están construidas a la misma escala para poder apreciar las diferencias de amplitud y de frecuencia resultante.

Efecto del incremento de la frecuencia de forzamiento en el movimiento amortiguado-forzado

Tal y como se puede observar en la Figura 5 el incremento de la frecuencia de forzamiento al sistema produce para un mismo medio, en este caso agua; un incremento de la amplitud hasta llegar a un valor máximo, en esta ocasión 2.0 Hz y que conforme se sigue aumentando la frecuencia la intensidad disminuye drásticamente (3.0 Hz) y en el caso de 5.0 Hz prácticamente desaparece el movimiento. Empleando la misma gráfica de 2.0 Hz se puede apreciar como los primeros segundos (desde cero y hasta aproximadamente 8 s) un movimiento que primero se incrementa en su amplitud y luego empieza a decrecer de manera exponencial conformando el estado transitivo; posterior a estos 8 s se observa que la amplitud del movimiento permanece constante, estableciendo así el estado estacionario, el cual es establecido por la frecuencia aplicada por el generador de ondas y que se demostrará en el siguiente apartado. Las Figuras 6 y 7 muestran el mismo comportamiento ya sea empleando como medio acetona o aire.

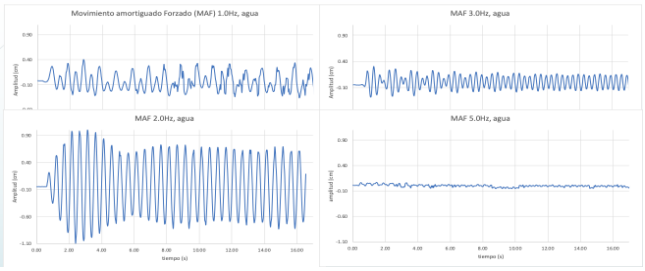


Figura 5. Comportamiento de la amplitud conforme a la ϖ_f, medio agua.

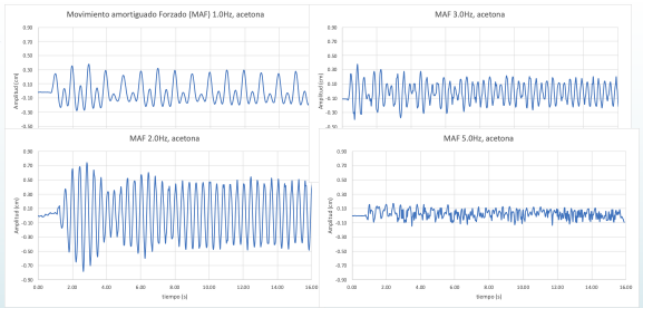


Figura 6. Comportamiento de la amplitud conforme a la ϖ_f, medio acetona.

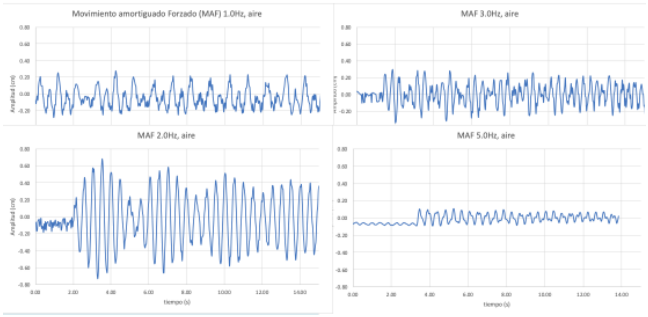


Figura 7. Comportamiento de la amplitud conforme a la ϖ_f, medio aire.

Demostración de que en el estado estacionario el periodo esta impuesto por la frecuencia de forzamiento

En este apartado se presentan en la misma figura los tres medios aplicando el mismo valor de frecuencia para demostrar como el número de ciclos que se observan por cada segundo corresponde a la frecuencia aplicada, a diferencia de las figuras anteriores se realizó una ampliación para ver mejor los ciclos por segundo.

En la Figura 8 se puede apreciar como para cada experimento independientemente del disolvente al imponer una frecuencia de dos Hertz con el generador de ondas se presentan dos ciclos por cada segundo aproximadamente, con lo que se puede determinar que la frecuencia aplicada es la que se observa en los experimentos. Este proceso se repite en la Figura 9, al observar el mismo comportamiento para los tres medios, al presentarse un ciclo por segundo, ya que se impuso una frecuencia de 1 Hz; repitiéndose otra vez en la Figura 10 al observar tres ciclos por cada segundo, dado que se impuso una frecuencia de 3 Hz. Por lo que se puede determinar que la frecuencia observada en cada experimento independientemente del medio e impuesta por el generador de ondas.

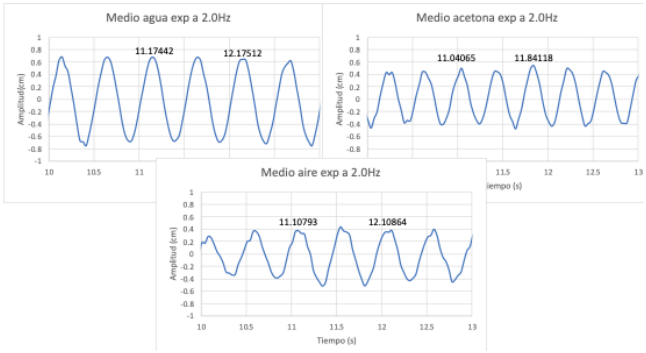


Figura 8. Evaluación del número de ciclos (frecuencia) para agua, acetona y aire, 2.0 Hz

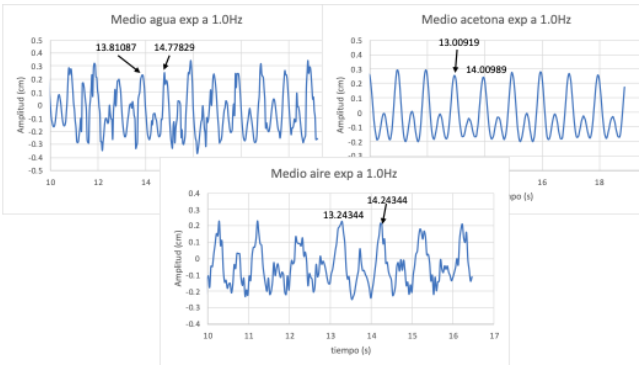


Figura 9. Evaluación del número de ciclos (frecuencia) para agua, acetona y aire, 1.0 Hz

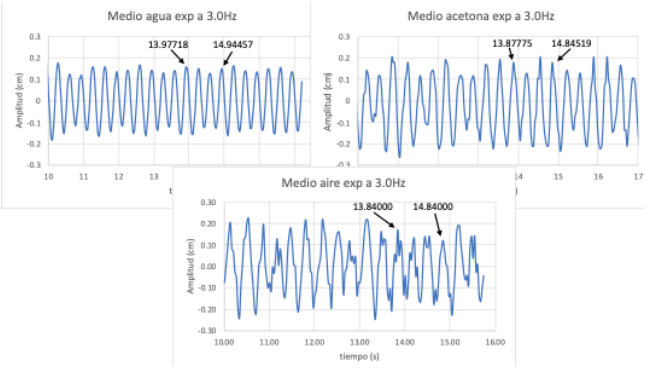


Figura 10. Evaluación del número de ciclos (frecuencia) para agua, acetona y aire, 3.0 Hz

Evaluación del comportamiento de la amplitud en relación con la frecuencia de forzamiento y la frecuencia natural del resorte

Ya para terminar con esta sección del trabajo se graficó los valores de la amplitud con respecto a la frecuencia de forzamiento aplicada, encontrando que el valor máximo que es de aproximadamente 2.0 Hz es similar al de la frecuencia natural del resorte, 1.6 Hz, ver Figura 11, lo cual es consistente con lo que se indica en los antecedentes teóricos de este tipo de sistemas. Bajo esta misma perspectiva en la cual se muestra el comportamiento del incremento y disminución de la amplitud al incrementar la frecuencia se puede comparar como los distintos medios usados en el proyecto al presentar diferentes valores de coeficiente de amortiguamiento produce que los valores de amplitud sean distintos entre cada medio, sin embargo que con respecto a la frecuencia de forzamiento tengan el mismo tipo de comportamiento, todo lo antes mencionado se puede observar en la Figura 12.

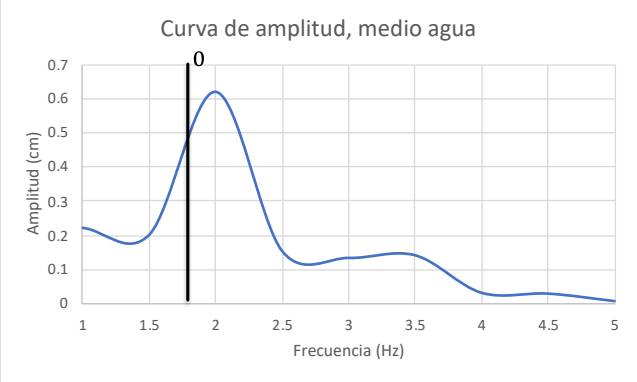


Figura 11. Comparación de la amplitud respecto al incremento de la frecuencia forzada.

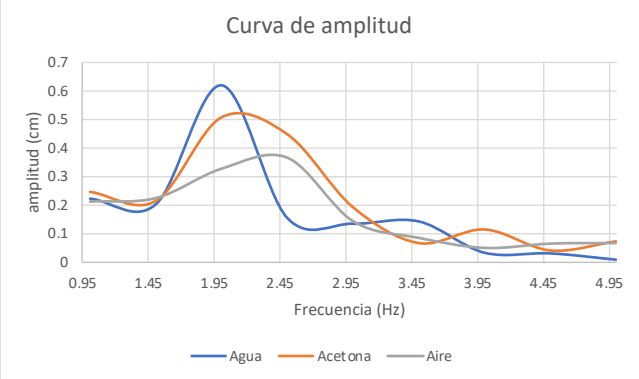


Figura 12. Evidencia del cambio del medio de amortiguamiento en la amplitud del movimiento de amortiguamiento-forzado

Conclusiones

El movimiento amortiguado-forzado es un sistema experimental muy completo ya que como se ha mostrado experimentalmente podemos ver los incrementos de amplitud conforme aumenta la frecuencia aplicada, que se puede observar el amortiguamiento del medio al presentarse una disminución de la amplitud de forma exponencial y que cada una de estas disminuciones depende del medio o disolvente empleado, además de que estos decaimientos son similares al movimiento sub amortiguado, presente en el estado transitorio; mientras que en el estado estacionario la frecuencia que se observa corresponde a la aplicada por el generador de ondas, lo que permite observar que cuando se tiene la máxima amplitud las frecuencias natural del resorte y de forzamiento son relativamente similares. Es entonces que para el presente trabajo se pudo determinar la presencia de las fuerzas de restitución provocada por el resorte al presentarse movimientos oscilatorios, la fuerza de amortiguamiento con el decaimiento sub amortiguado y la fuerza aplicada en el estado estacionario en donde la frecuencia observada es la impuesta por el generador de ondas.

Referencias

Alonso, M., Finn, E. J. (1995). Física, Addison Wesley Iberoamericana.

Sears, F. W., Zemansky, M. W., Young, H. D., Freedman, R. A. (2005). Física universitaria, vol. 2, edición 11, Pearson.

Serway, R. A., Jewett, J. W. (2015). Física para ciencias e ingeniería, vol. 2, edición 9, Cengage.

Smith, W. F. (2010). Waves and oscillations. A prelude to quantum mechanics, Oxford University Press.

Desarrollo y Modelos Curriculares

Elaboración de recursos y objetos virtuales de aprendizaje (OVAs) como material educativo en diferentes unidades de enseñanza-aprendizaje de la UAM-I

Osorio Castillo Nadia Fernanda[1], Castañeda Villa Norma[2*], Carrasco Sánchez Luis Ángel[3], Mendoza Téllez Jorge Luis[1] Soto Estrada Ana María[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310. México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310. México
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Biológicas y de la Salud. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310. México.

*Autor para correspondencia: insa@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-8352-2423

Recibido:
08/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Objetos virtuales de aprendizaje,
estrategias enseñanza-aprendizaje,
recursos educativos digitales

Keywords:
Virtual Learning Objects,
teaching-learning strategies,
digital educational resources

RESUMEN

En este artículo se presenta una propuesta de recursos educativos digitales y objetos virtuales de aprendizaje (OVAs) desde un libro de texto con acceso en línea, Aula Virtual, desarrollo de App educativa, tutoriales de actividades experimentales. Estos recursos son materiales que servirán de apoyo en los planes de estudio de una o varias Unidades de Enseñanza-Aprendizaje (UEA). Principalmente para Licenciatura, las cuales se imparten en las Divisiones Académicas de la UAM-I, especialmente para la División de Ciencias básicas e Ingeniería (DCBI) y la División de Ciencias Biológicas y de Salud (DCBS). En los últimos meses, los diferentes recursos digitales están siendo probados por los alumnos de los diferentes niveles educativos, quienes expresan que son herramientas motivadoras para fortalecer su aprendizaje autónomo y en equipo de una manera didáctica y constructiva.

ABSTRACT

This paper presents a proposal for digital educational resources and virtual learning objects (VLO) such as a digital book, Virtual Classroom, educational App, and experimental activity tutorials. These resources are materials that will support the study plans of one or several Teaching-Learning Units. Primarily for bachelor's degree, which are taught by Academic Divisions primarily in the Division of Basic Sciences and Engineering and the Division of Biological and Health Sciences. In recent months, the different digital resources are being tested by students of different educational levels, who expressed that these are motivating tools to strengthen their autonomous and team learning in a didactic and constructive way.

Introducción

Recurso digital

Los recursos educativos digitales son todo tipo de material e información codificados y almacenados en ordenadores o servidores de internet (Rivera, 2021). Estos deben diseñarse para ser accesibles desde diferentes dispositivos y plataformas, como computadoras, tabletas y teléfonos móviles. Una de sus ventajas es que pueden complementar la enseñanza en el salón de clases y constituyen un elemento fundamental en la educación a distancia; síncrona, asíncrona y/o híbrida (Tovar, 2014).

¿Qué es un Objeto Virtual de Aprendizaje?

Un Objeto Virtual de Aprendizaje (OVA), es un recurso educativo digital que ha tenido mucho auge a nivel mundial a raíz de la pandemia de Covid-19. Podemos decir que es un conjunto diverso de materiales de enseñanza-aprendizaje, textos, gráficos, imágenes, videos, recursos multimedia, etc., que se diseñan para diferentes entornos y estilos de aprendizaje (Salas y Umaña, 2011).

Con los OVAs se busca mejorar el aprendizaje de los estudiantes, haciendo estas herramientas de fácil acceso, flexibles y adaptables a los diferentes estilos de aprendizaje. En los últimos años, el desarrollo de los OVAs no ha sido tarea solo de especialistas en tecnología educativa, implementando las actividades de enseñanza-aprendizaje de un profesor, sino que los mismos profesores a todos los niveles educativos proponen e implementan los OVAs en plataformas digitales.

Los OVAs también incluyen herramientas de colaboración, como foros de discusión, revisión por pares, que permiten a los alumnos interactuar con sus compañeros y profesores en línea. Proporcionan un entorno de asesorías mediante correo electrónico, foros de discusión y/o chats (Veytia et al., 2018). Los OVAs se diseñan para ser intuitivos e interactivos, buscan ajustarse al ritmo y al nivel de habilidad de los alumnos de manera individual. Entre los Lenguajes de programación que se pueden utilizar están HTML, CSS, JavaScript y XML, también, están las Plataformas de gestión de aprendizaje (LMS, Learning Management System) que tienen características integradas de creación de contenido que permiten crear y publicar OVAs directamente en la plataforma. Algunas de las LMS más populares son Moodle, Blackboard, Canvas y Brightspace; ver figura 1.

Figura 1. Profesores implementando el uso de OVAs en plataformas digitales.

La principal diferencia entre un recurso digital y un OVA, es que un recurso puede ser cualquier material en la red, en cambio un objeto virtual tiene que cumplir con una cierta estructura, se pude resumir en una oración “Un Objeto Virtual de Aprendizaje siempre será un recurso digital, pero un recurso digital no siempre será Objeto Virtual”.

Desarrollo

La mayoría de los profesores de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería (DCBI) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) nos hemos preocupado por desarrollar estrategias de enseñanza, así como, diseñar y elaborar materiales educativos, crear Aulas Virtuales en Moodle-Virtuami y llevar el aprendizaje a entornos virtuales (Padilla et., 2020).

En este trabajo se presentan diversos recursos educativos digitales y OVAs que hemos generado para el alumnado de la DCBI principalmente, los cuales se pueden emplear en diferentes Unidades de Enseñanza Aprendizaje (UEA) como recursos educativos digitales como los siguientes:

- Libro digital “Introducción a la Cinética Química y Catálisis” que está en proceso de publicarse en el catálogo público en línea de la editorial de la DCBI de la UAM-I.

- Aula Virtual “Acoplamiento molecular (docking): interacción receptor-ligando en áreas químico, biológicas y biomédicas”.

- Interface “AudiDock”

- Canal en Youtube [Crónicas de la Química] (23 de abril de 2022).

Del laboratorio a tu pantalla:

1. Tutorial para la calibración de un potenciómetro y mediciones de pH.

2. Vidrios coloridos preparados químicamente.

3. Comportamiento ácido de cationes.

4. ¿Sabías qué algunos oxianiones se comportan como bases?

A continuación, se presenta el objetivo y la importancia de cada recurso digital y en que UEA los alumnos podrían emplear estos matreriales en nuestra casa de estudios, Universidad Autónoma Metropolitana.

Libro de texto digital
"Introducción a la Cinética Química y Catálisis"

La Cinética Química es una rama importante de la Química, la cual se puede definir como el estudio de la rapidez a la que se lleva a cabo una reacción química y los factores que influyen en ella como concentración, temperatura, presión, etc., tal como lo describe Smith (1975). La Cinética no es solamente una rama que se estudia en la Licenciatura en Química de la UAM-I, existen otras Licenciaturas que también se apoyan de la cinética, como son: Ingeniería Biomédica, Ingeniería en Alimentos, Ingeniería Hidrológica e Ingeniería Química. Debido a la versatilidad de la Cinética Química en diversas áreas se decidió realizar el libro que aparece en la figura 2. En el cual se explican con conceptos de química y matemáticas básicas los fundamentos esenciales de la Cinética apoyándose de ejemplos y algunas aplicaciones más comunes para así facilitar su comprensión.

Figura 2. Libro de texto digital "Introducción a la Cinética Química y Catálisis" (Serratos et al., 2022) en proceso de publicación en el catálogo de libros de la DCBI de la UAM-I.

El libro consta de siete capítulos. A partir del capítulo I al IV se presentan los conceptos básicos como lo son las etapas de una reacción química, exhibida en la figura 3: reacción, velocidad de reacción, orden de reacción y constante cinética, también se describen los principales métodos para determinar parámetros cinéticos, así como el efecto de la temperatura en la constante cinética y su relación con la energía de activación dada por la ecuación de Arrhenius y la Cinética a nivel molecular, y diferentes mecanismos de reacción.

Figura 3. Etapas de una reacción A+B -> C: inicial, intermedia y final. Figura tomada del Libro digital "Introducción a la Cinética Química y Catálisis" (Serratos et al., 2022).

Del capítulo V al VII se explican tanto las reacciones catalíticas en superficies a través del modelo de Langmuir-Hinshelwood, también el modelo de Michaelis-Menten para reacciones enzimáticas y aplicaciones en diversas áreas como Catálisis Heterogénea, Enzimática y el papel de la Cinética Química en áreas como Bioingeniería y Electrofisiología, respectivamente, a su vez también, se detalla cómo es que las proteínas que actúan como canales permiten el transporte de iones en la membrana celular, que son de vital importancia para las funciones de un organismo vivo.

Al final del libro se encuentran las respuestas de los ejercicios planteados para que los alumnos puedan comparar sus resultados, y así darse cuenta si han comprendido correctamente cada uno de los temas desarrollados. Este libro es recomendable para distintas UEA que se imparten en la DCBI como son Cinética Química (2141033) de Ingeniería Química, Fisicoquímica II (2141081) para la Licenciatura en Química. Así como, en las UEA Electrofisiología Celular (2151028), y Fisiología Cuantitativa I (2151029) y II (2151030) de la Licenciatura en Ingeniería Biomédica, también, para la UEA de la DCBS que es Temas Selectos en Bioingeniería I (2332086) de la Licenciatura en Ingeniera en Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial.

El libro fue evaluado por el comité editorial de CBI, en la UAM-Iztapala. Se aprobó su publicaión en la biblioteca digital de la unidad, lo que permite a los alumnos su acceso desde cualquier dispositivo móvil y les sea de apoyo en su proceso de aprendizaje.

Aula Virtual "Acoplamiento molecular *(docking*): interacción receptor-ligando en áreas químico, biológicas y biomédicas"

El uso de herramientas computacionales para el análisis de interacciones moleculares ha tenido un auge considerable en los últimos años. El acoplamiento molecular es una técnica que predice modos de unión de un ligando hacia su receptor, siendo generalmente el receptor una proteína, carbohidrato, antígeno, ADN, ARN, canales iónicos e incluso ahora se pueden utilizar materiales de carbono (grafeno, nanotubos, diamante, fullerenos) o mesoporosos a base de silicatos (SBA-15, MCM-41). Los ligandos pueden ser fármacos y las mismas moléculas ya mencionadas (Viniegra y Serratos, 2020).

Dado el crecimiento de este tipo de estudios y la importancia de la técnica de acoplamiento molecular se vio la necesidad de crear un Aula Virtual como plataforma de aprendizaje, para que los alumnos que tengan interés en este tipo de técnica puedan acceder a tutoriales y actividades; y así adquirir habilidades en el manejo de acoplamiento molecular a través de diferentes programas que, en el Aula Virtual se explica su instalación y la forma en que ellos puedan trabajar sus propias interacciones receptor-ligando.

Figura 4. Alumnos probando el Aula Virtual: "Acoplamiento molecular (*docking*): interacción receptor-ligando en áreas químico, biológicas y biomédicas".

Dentro del Aula Virtual encontrarán ejemplos escritos de manera detallada y tutoriales para una mejor comprensión, así los alumnos podrán seguir una serie de pasos para recrear los ejercicios que se están planteando sobre la interacción receptor-ligando. Para la realización de la técnica de acoplamiento molecular existen una gran cantidad de programas; en esta Aula se utilizó Autodock Vina, el cual trabaja en conjunto con otros programas como PyMOL y UCSF Chimera.

Dichos programas son de acceso gratuito. Sin duda, el uso de esta técnica ha sido y continuará siendo de gran apoyo para los alumnos en diversas UEA a nivel Licenciatura y Posgrado, ver tabla 1.

Tabla 1. Las UEA de Licenciatura y Posgrado en las cuales se ha usado la técnica de acoplamiento molecular.

Licenciatura	Tipo	UEA
Química	Optativa	Introducción a la Ciencia de los Nanomateriales (2141107) Temas Selectos en Ciencia de los Nanomateriales (2141110) Temas Selectos de Química (2141150)
	Proyecto Terminal	Química Inorgánica I (2141156) Química Inorgánica II (2141157)
Ingeniería Biomédica	Proyecto Terminal	Proyecto de Ingeniería Biomédica I (2151037) Proyecto de Ingeniería Biomédica II (2151038)
Posgrado en Química	Cursos Optativos Complementarios	Biofisicoquimica (2146042) Introducción a la Nanociencia y Nanotecnología (2146078) Fisicoquímica Celular (2156061)
Posgrado en Ingeniería Biomédica	Optativa básica	Temas Selectos de Ingeniería Biomédica I (2156014) Temas Selectos de Ingeniería Biomédica II (2156015)

Este OVA cumple con varios de los requisitos, el más importante es que cada alumno podrá entender y realizar los ejercicios a su propio ritmo y desde cualquier lugar, para después crear foros de discusión con los otros compañeros. Previo al lanzamiento del Aula Virtual se requieren pruebas de la comunidad estudiantil con el objetivo de que se establezca una retroalimentación y observaciones constructivas de su experiencia en el uso de esta Aula Virtual. Desde su elaboración hasta hoy en día el Aula Virtual se encuentra en esta etapa, en donde se colocaron encuestas tanto de entrada como de salida para que los alumnos puedan dar sus opiniones para ir mejorando el Aula; en un futuro se plantéa hacer un análisis detallado de la información cualitatativa y cualitativa obtenida de las encuestas.

La técnica de acoplamiento molecular se puede aplicar en el desarrollo de diversos proyectos de investigación y por lo mismo tiene un gran impacto en la publicación de artículos de investigación en revistas de prestigio, por lo que el Aula Virtual tendrá un gran impacto en la formación de recursos humanos, en proyectos de investigación y principalmente en la docencia.

Interface "AudiDock"

Uno de los requisitos de un recurso educativo digital es su flexibilidad para utilizarse en un dispositivo móvil como un teléfono inteligente o una tablet. En este sentido se cuenta con una App educativa, desarrollada en App Designer de Matlab® que busca proporcionar a los usuarios una forma atractiva de aprender a acceder a cada uno los conceptos de una manera interactiva y autónoma.

El nombre de la App educativa es AudiDock, ya que incluye el modelado de la vía Auditiva y un conjunto de técnicas de acoplamiento molecular; usando ototóxicos y otoprotectores. AudiDock muestra los resultados de los modelos de la vía auditiva propuestos por: 1) Ray Meddis (Meddis, 1986) y 2) M. Rønne (Ronne et al., 2012).

El primero es un modelo probabilístico de la liberación de un neurotransmisor (Glutamato) de las células ciliadas, y el segundo la respuesta de las neuronas auditivas (patrones de descarga) y el Potencial Evocado Auditivo de Tallo Cerebral (PEATC); utilizado en la práctica clínica. El usuario tiene la opción de observar el PEATC normal o el patológico debido a la disminución del neurotransmisor en la sinapsis neuronal.

En esta primera etapa se incluye en AudiDock, las estructuras de la gentamicina y kanamicina, así como los acoplamientos moleculares en la interacción receptor-ototóxico con su respectivo valor de energía de unión.

La App educativa está diseñada de manera que se puedan incluir más receptores y ligantes con sus respectivos acoplamientos moleculares y sus valores de energía de unión; está implementada en la plataforma MatLab, se planea tener un ejecutable de la aplicación para que el usuario no tenga que instalar la plataforma. Ver el ejemplo de la figura 5

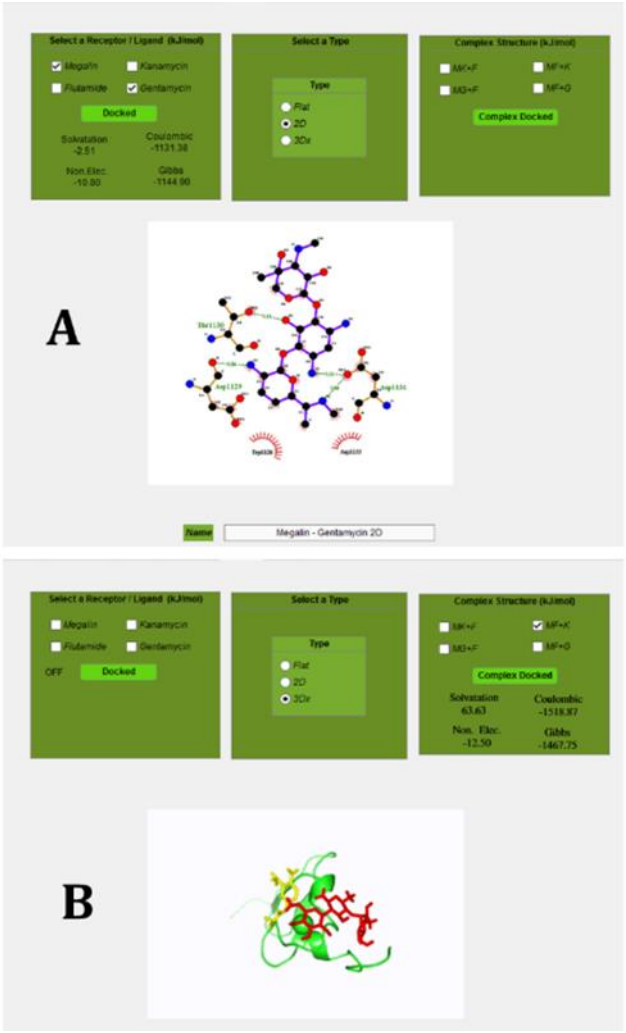


Figura 5. Interface de la App educativa mostrando los parámetros de un acoplamiento molecular: A) Mapa 2D de la interacción receptor-ototóxico. B) mapa de interacción 3D del receptor-ototóxico.

En un futuro se contempla incluir en AudiDock un sistema de seguimiento y evaluación del usuario en cada una de las fases de la App de manera que se pueda medir el nivel de conocimiento adquirido y se le pueda proporcionar retroalimentación para reforzar temas o actividades.

Este recurso digital lo están probado los mismos alumnos que lo desarrollaron. En un futuro se espera que esta App pueda ser probada por cualquier alumno que esté interesado en los modelos de la vía auditiva y las técnicas de acoplamiento molecular.

Canal en Youtube [Crónicas de la Química]
Del Laboratorio a tu pantalla

Debido a la situación ocasionada por el virus SARS-CoV-2 surgió la necesidad de crear tutoriales para facilitar la comprensión de los temas contenidos en la planeación de la UEA de Química Inorgánica (2141073) en apoyo a la Licenciatura en Ingeniería Química, sobre todo porque esta UEA involucra teoría y laboratorio. Basándonos en los experimentos diseñados por la M. en C. Ana María Soto Estrada para el laboratorio de esta UEA se creó un canal en YouTube para realizar un tutorial para cada práctica, con la finalidad de complementar y facilitar el aprendizaje a los alumnos. La figura 6 muestra el logo del canal.

En el canal participan tanto alumnos como docentes de la UAM-I, quienes han sido los encargados de realizar, probar y grabar los experimentos varias veces.

Lo que hace de gran utilidad este recurso educativo es que los alumnos pueden observar el video cuantas veces quieran para que les quede claro el procedimiento experimental que van a realizar, y así evitar errores en los procedimientos para prevenir accidentes en el laboratorio.

Durante el transcurso del trimestre se utilizó este recurso y se observó que los alumnos asistían al laboratorio con una idea clara de lo que trataría el experimento. La consulta de este recurso por parte de los alumnos ayudó a que el tiempo de duración de las prácticas disminuyera, y a su vez lo alumnos comprendieron rápidamente los procesos que se estaban llevando a cabo durante el experimento.

Actualmente este recurso se sometió a evaluación en UAM-Azcapotzalco para ser aprobado como un material educatio de calidad que ayude a los alumnos.

Figura 6. Logo del Canal de YouTube: Crónicas de la Química.

El canal de YouTube es llamado "Crónicas de química", el cual contiene cuatro tutoriales. A continuación, se explica en que consiste cada tutorial.

1. Tutorial para la calibración de un potenciómetro y mediciones de pH

Un potenciómetro es una herramienta de gran utilidad que es usado en Instituciones Educativas a nivel medio superior y nivel superior, así como en Laboratorios de análisis, es por ello que su correcta calibración es esencial para la obtención de buenos resultados.

Debido a que es un instrumento muy utilizado en las distintas UEA que incluyen laboratorio, se realizó un tutorial donde se explica paso a paso este procedimiento y como es que se obtienen las mediciones de pH, para ello se prepararon tres soluciones, una de ácido clorhídrico (HCl) que es una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, la cual se utilizó para pH ácidos, la segunda solución fue hidróxido de sodio (NaOH) para medir valores en pH básicos; y una tercera solución de NaCl a la cual se le fueron agregando gotas de HCl y NaOH para observar los diferentes intervalos de pH, ver figura 7.

También, se enseñan los cálculos necesarios para preparar soluciones con diferentes molaridades, ya que este paso es clave para que se realice correctamente cualquier práctica de laboratorio.

Figura 7. Medición de pH de una solución de NaCl.

2. Vidrios coloridos preparados químicamente

El método sol-gel, es uno de los métodos más utilizados en química inorgánica para la preparación de materiales sólidos, el cual se lleva a cabo por una reacción de hidrólisis-condensación.

Usar este método para obtener óxido de silicio amorfo (SiO_2) con sales de diferentes iones metálicos como especies dopantes, llama la atención de los alumnos no solo por lo vistoso que es, sino también poque les ayuda a comprender qué ocurre durante todo el proceso de preparación de un sólido amorfo.

Por ese motivo se elaboró un tutorial donde se prepararon diferentes vidrios y se detalló cada paso para su preparación, así como algunos cálculos para obtener las concentraciones que pide el protocolo. Se obtuvieron cuatro vidrios, uno sin dopar y los otros dopados con cationes, esto es mostrado en la figura 8.

Los cationes que se utilizaron fueron: $Fe^{3+,}$ Co^{2+} y Ni^{2+} estos iones dan el color a los vidrios (amarillo, rosa y verde, respectivamente) debido a que absorben y emiten en el visible. Con este tutorial cualquier persona podrá entender cómo preparar un vidrio químicamente, los cuales son precursores de óxidos de metales.

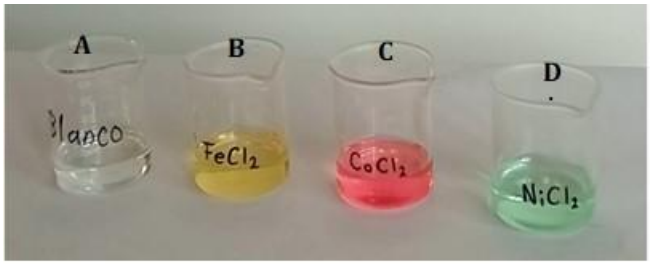


Figura 8. Gelificación de las soluciones que formarán los vidrios coloridos preparados químicamente: A) sin dopar, B) dopado con Fe^{3+}, C) dopado con Co^{2+} y D) dopado con Ni^{2+}.

3. *Comportamiento ácido de cationes*

Existen soluciones acuosas de sales simples que son ácidas; cuando una sal se disuelve en agua se separa en los iones que la componen formando iones hidratados, $M_{(aq)}^{z+}$ y $X_{(aq)}^{n-}$. El catión hidratado ($M_{(aq)}^{z+}$) puede interaccionar en diferentes grados con las moléculas de agua que lo rodean, las interacciones son del tipo ion-dipolo. Si la interacción es suficientemente fuerte la molécula de agua se puede fracturar, ocurriendo una reacción de hidrólisis en la cual se liberan protones (H^+) bajando el pH de la solución. Como en este proceso se liberan H^+ podemos considerar que el catión hidratado actúa como un ácido de Bronsted-Lowry:

$$[M(H_2O)_6]^{z+} + H_2O \leftrightarrow [M(H_2O)_5(OH)]^{(z-1)+} + H_3O^+$$

La extensión de esta reacción depende de tres propiedades del catión:

Su radio, su carga y la electronegatividad de Pauling (χ_P) del átomo del que proviene el catión; Si el catión es pequeño con alta carga y su $\chi_P \geq 1.5$, el catión sin duda será un catión ácido (acido moderado, ácido fuerte o catión ácido muy fuerte); por el contrario, si, el catión tiene tamaño grande con carga pequeña y su $\chi_P \leq 1.5$, el catión puede ser catión no-ácido, ácido muy débil o ácido débil. La extensión de la reacción de hidrólisis depende de esas tres propiedades del catión y así la clasificación del carácter ácido de éstos (Wulfsberg, 1991).

En este tutorial se lleva a la práctica los conceptos anteriormente mencionados, se realiza un experimento utilizando el potenciómetro como herramienta para medir el pH de distintas soluciones acuosas de sales que contienen cationes con diferente grado de acidez, como $AlCl_3$, $SnCl_2$, KCl, $CaCl_2$ y $FeCl_3$, las cuales al disolverse en agua, se disocian formando cationes y aniones acuosos y de esta manera observar los valores de pH para categorizar a los cationes en las diferentes categorías de acidez. Generalmente, para medir el pH de las soluciones acuosas de este tipo de cationes, se usan sales cuyo anión no es básico, como el ion cloruro (Cl^-) o ion nitrato (NO_3).

Figura 9. **(**A) Solución acuosa de cloruro de calcio ($CaCl_2$) a pH= 6.72. (B) Solución acuosa de cloruro de estaño ($SnCl_2$) a pH=2.73.

4. ¿Sabías qué algunos oxianiones se comportan como bases?

Las sales de oxianiones formadas por un catión metálico y un oxianión de fórmula general, MO_x^{y-}, donde M es un no-metal o un metal unido a x grupos óxido (O^{2-}). De manera similar a los cationes, varios oxianiones tiene comportamiento básico, cuando se disuelven en agua formando cationes y oxianiones hidratados, en este tipo de soluciones es conveniente usar sales que tienen un catión no-ácido (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc.) para que no altere el carácter básico de los oxianiones.

Cuando estos últimos interaccionan fuertemente con las moléculas de agua que los rodean ocurre una reacción de hidrólisis, porque la molécula de agua se fractura protonando a uno de los x grupos óxidos y liberando un grupo hidróxido, OH^-; el pH de la solución se eleva más allá de 7 (Huheey, 1997). La ecuación general es:

$$MO_x^{y-} + H_2O \leftrightarrow [MO_{(x-1)}OH]^{(y-1)-} + OH^-$$

Dependiendo de la extensión de la reacción de hidrólisis (valores de las constantes básicas, pKb_1, pKb_2, pKb_3, etc.). Si el valor de las constantes básicas es pequeño, la reacción de hidrólisis es extensa y el oxianión actúa como una base fuerte. Si los valores de las pKb's son grandes la reacción de hidrólisis procede poco a la derecha y el oxianión actúa como una base débil.

Los factores que determinan el carácter básico son, la carga (y) del oxianión y el número de grupo óxido (x).

Si la carga es grande el oxianión tendrá mayor carácter básico; si el número de grupos óxido es pequeño el oxianión es más básico, si aumenta x, el carácter básico del oxianión disminuye (Wulfsberg, 1991).

Una vez más en este tutorial se utilizó un potenciómetro para medir el pH de las soluciones acuosas de distintas sales de oxianiones ($NaNO_2$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2SO_3, Na_2CO_3, Na_3PO_4, K_2CrO_4, $KMnO_4$).

Durante las mediciones se observó el comportamiento básico o no-básico de los oxianiones y se clasificaron de acuerdo con sus propiedades básicas, las cuales se corroboraron usando la ecuación de pK_b para oxianiones dada en la literatura y mencionada anteriormente en este texto.

Tratar este tema y realizar experimentos relacionados ayuda a los alumnos de la Licenciatura en Química, a los de Ingeniería Química e Ingeniería en Hidrología, a conocer y manejar este tema relevante para su formación.

Figura 10. Solución acuosa de carbonato de sodio (Na_2CO_3) a pH=8.27.

Recurso en desarrollo

Actualmente, se está trabajando en generar otro recurso educativo digital con notas de nomenclatura química para nombrar compuestos inorgánicos, este material estará disponible en el catálogo público en línea de la editorial de la DCBI. Hemos notado que falta material de apoyo para los alumnos en las UEA básicas como en las avanzadas y se ha perdido en los últimos años el uso de las reglas de la nomenclatura. A continuación, se describe de forma general este recurso:

Notas de nomenclatura de química inorgánica

La nomenclatura química es una serie de reglas que se emplean para nombrar a los compuestos químicos (De Jesús et al., 2022), y así evitar ambigüedades al hablar de los compuestos. Existen una gran cantidad de compuestos inorgánicos y recordar su nomenclatura en ocasiones puede resultar complicado. Es por ello que se está elaborando un manual de nomenclatura de química inorgánica donde se explica de manera sencilla cómo nombrar cada uno de estos compuestos. Para una mejor comprensión de la nomenclatura, este manual divide el contenido en diferentes secciones (hidróxidos, óxidos metálicos, óxidos no metálicos, óxidos mixtos, oxiácidos, oxisales, sales binarias, hidruros metálicos, hidruros no metálicos, peróxidos), cada una contiene ejemplos y ejercicios para que los alumnos pongan en práctica lo aprendido y puedan comprobar sus respuestas, ya que también se incluye una sección de respuestas al final del manual.

Figura 11. Notas digitales de nomenclatura de química inorgánica (en proceso).

A continuación, se muestra la tabla 2 donde se indican las ligas de acceso para cada recurso educativo digital y OVA.

Tabla 2. Los OVAs que se pueden emplear para algunas UEA de la UAM-I.

OVA	Liga
Libro de texto digital "Introducción a la Cinética Química y Catálisis" ISBN 978-607-28-2643	https://libroscbi.izt.uam.mx/index.php/lcbi/catalog/book/33
Aula Virtual "Acoplamiento molecular (*docking*): interacción receptor-ligando en áreas químico, biológicas y biomédicas".	https://ixil2.izt.uam.mx/aulas2/course/index.php?categoryid=28
Interface "AudiDock"	Liga en proceso
Canal en YouTube [Crónicas de la Química] (23 de abril de 2022). Del laboratorio a tu pantalla:	https://youtu.be/7dUJFn_CQHY
1. Tutorial para la calibración de un potenciómetro y mediciones de pH.	https://youtu.be/UxXcqJmhNYY
2. Vidrios coloridos preparados químicamente.	https://youtu.be/An0Sc1a04xk
3. Comportamiento ácido de cationes.	https://youtu.be/Nd51k1TuXHE
4. ¿Sabías qué algunos oxianiones se comportan como bases?	

Conclusiones

Los recursos educativos digitales son herramientas innovadoras las cuales promueven y facilitan el aprendizaje del alumnado en las UEA que cursan en la UAM-I. Tanto los profesores como los alumnos enfrentamos nuevos retos en la creación y desarrollo de material didáctico, donde temas complejos los tenemos que volver fáciles y dinámicos para una mejor comprensión. En nuestro grupo de trabajo hemos fortalecido la colaboración entre profesores y alumnos, donde los alumnos son los actores principales en el uso de los recursos digitales y continuaremos en este camino. Es importante resaltar que, actualmente estamos trabajando en el desarrollo de Notas de cursos digitales "Nomenclatura de Química Inorgánica", la creación de más tutoriales para las actividades experimentales y en elaboración de un manual de prácticas para la UEA de Química Inorgánica relacionadas a la ciencia de materiales, entre otros recursos digitales.Se han estado revisando las visitas en el canal de YouTube [Crónicas de la Química], comprobando que los tutoriales tienen más de 130 visitas hasta el momento, lo cual quiere decir, que la creación de este tipo de recursos, son materiales para la enseñanza aprendizaje, de gran utilidad porque facilitan el entendimiento, son herramientas que siempre están disponibles a cualquier hora y en cualquier lugar, es otra gran ventaja.

Agradeci mientos

Los autores agradecen a los alumnos que probaron los recursos digitales: a Gerardo David Hernández Cornejo por la App educativa, Yeriny Ityaly Cedillo Palacios por pilotear el Aula Virtual y a Jessica Nathali Aguilar Cruz por contribuir en la realización de los experimentos de los tutoriales del Canal de YouTube.

También, agradecemos especialmente el apoyo del Lic. Jesús Andrés Mendoza Téllez por el diseño de los tutoriales en el canal de YouTube, lo cual facilitó la comprensión de los temas.

Finalmente, agradecemos a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por los recursos otorgados a través del Programa Especial de Apoyo a Proyectos de Docencia e Investigación 2021 (con vigencia de un año).

Referencias

De Jesús, E., Cuenca, T., García, C., Gómez, M., Pérez, A., Royo, E., Santamaría, C. 2022. Nomenclatura de Química Inorgánica. Ediciones Paraninfo S.A. Madrid. ISBN: 978-84-283-5544-5.

Huheey J, Keiter A, Keiter R. (1997) Química inorgánica: principios de estructura y reactividad. Oxford University Press.

Meddis, R. (1986). Simulation of mechanical to neural transduction in the auditory receptor. The Journal of the Acoustical Society of America, 79(3), 702–711. https://doi.org/10.1121/1.393460

Padilla J, Soto A.M, Serratos I.N y Castañeda N. (2020). La enseñanza remota ante el COVID-19: Experiencias de la docencia en cuatro asignaturas de la UAMI. Revista Educación Química. 31 No. 5, 144-151. doi: http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.2020.5.77106

Rivera A.G. Recursos educativos digitales y su importancia en la educación del siglo XXI (2021) Luca. https://www.lucaedu.com/recursos-educativos-digitales/

Rønne, F. M., Dau, T., Harte, J., & Elberling, C. (2012). Modeling auditory evoked brainstem responses to transient stimuli. The Journal of the Acoustical Society of America, 131(5), 3903. https://doi.org/10.1121/1.3699171

Salas Campos, I y Umaña Mata, A. C. (2011). Diseño y mediación de objetos de aprendizaje. Innovaciones Educativas, 12(17), 1–9. https://doi.org/10.22458/ie.v12i17.558

Serratos I.N, Segura B.A, Pérez L.F, Castellanos N.P, Galicia D.A, Godínez R, Gómez S, Viniegra M. (2022). Introducción a la Cinética Química y Catálisis. Universidad Autónoma Metropolitana.

Smith, J. (1975). Ingeniería de la cinética química. Compañía editorial continental, S.A.

Tovar G. I. C. (2014). Los objetos virtuales de aprendizaje y su impacto en la calidad del proceso de enseñanza en la educación virtual. Revista Eduweb, 8(1), 113–126. https://revistaeduweb.org/index.php/eduweb/article/view/136

Veytia M.G, Lara R.M y García O. (2018) Objetos Virtuales de Aprendizaje en la Educación Superior. Revista de Filosofía, Eikasia, 79, 207-224.

Viniegra M y Serratos I.N. (2020). An eBook on Thermodynamics. Editor Ken Rutherford Open Access eBooks ISBN: 978-93-87500-78-5 Pag 1-13.

Wulfsberg G. (1991). Principles of descriptive Inorganic Chemistry. 28-30.

Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje

Diseño y validación del caso de estudio “Determinación de sustancias ilícitas” para la enseñanza-aprendizaje de la Química Analítica

López Santiago Norma Ruth*, Ramírez García Mariel

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

*Autor para correspondencia: nruthls@quimica.unam.mx ORCID *: 0000-0002-3198-5186

Recibido:
17/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Estudio de casos, química analítica, metodologías activas

Keywords:
Case studies, analytical chemistry, active methodologies

RESUMEN

Esta investigación tiene por objetivo estudiar la metodología de “Estudio de caso” como un modelo educativo innovador para diseñar casos de estudio a partir de hechos reales, estudios y artículos científicos, centrado en el Área de la Química Analítica. En este trabajo se presenta un caso del tema de la detección de sustancias ilegales. Para los estudiantes, la propuesta del estudio de las técnicas cromatográficas resultó atractiva al presentar su aplicación en situaciones reales, aumentó su curiosidad por investigar más sobre los temas de la asignatura y su habilidad crítica se desarrolló de mejor forma. La metodología del estudio de casos comprobó ser una propuesta altamente viable para la enseñanza de la Química Analítica.

ABSTRACT

This research aims to study the "Case Study" methodology as an innovative educational model to design case studies based on real facts, studies and scientific articles, focused on the area of Analytical Chemistry. This paper presents a case study of the detection of illegal substances. For the students, the proposal of the study of chromatographic techniques was attractive as it presented their application in real situations, increased their curiosity to investigate more about the topics of the subject and their critical skills were better developed. The methodology of the case study proved to be a highly viable proposal for the teaching of Analytical Chemistry.

Introducción

El tema de la educación y cómo responder a las necesidades emergentes es una constante a nivel internacional, fenómenos como la globalización y las necesidades sociales de un entorno específico, son algunos de los factores que hoy día desafían la educación para enriquecerla y adaptarla de forma certera a los requerimientos de una sociedad que se enfrenta a problemáticas complejas, en un entorno cada vez más competitivo (Caicedo, 2022).

La enseñanza desde el nivel básico hasta el superior se ha centrado en un modelo educativo tradicional, en el cual la transmisión de información se desarrolla de forma pasiva, ya que recae en una sola persona (el profesor), mientras que los estudiantes se centran en memorizar, sin tener conciencia plena de lo que representa lo expuesto por el docente y las aplicaciones que puede tener en la vida cotidiana (Galván-Cardoso y Siado-Ramos, 2021).

Diversos autores han propuesto la introducción de metodologías activas para que el aprendizaje ocurra mediante un intercambio de ideas entre alumnos de forma dinámica, de tal forma que el profesor ya no figure como un elemento de transmisión, sino como guía mediante la presentación de casos de estudio diseñados con elementos de situaciones reales, información certera y la invitación a los estudiantes para alimentar su creatividad y curiosidad mediante la generación de preguntas que les permitan entender la problemática, empatizar con ella y de esta forma, proponer alternativas útiles. Durante la ejecución de este proceso, se logran aprendizajes en los niveles de pensamiento de orden superior, y se desarrollan competencias analíticas, críticas y creativas al presentar situaciones reales (Cohen et al., 2017; Cevallos et al., 2018).

El Método de estudio de caso

El método de estudios de caso (MEC) utiliza la experiencia para la transmisión de conocimiento, y es especialmente útil cuando se quieren abordar problemáticas situadas en acontecimientos contemporáneos y que plantean preguntas del tipo "cómo" o "por qué", ya que son más explicativas (Yacuzzi, 2005).

El MEC se diferencia en otras formas de investigación por su estructura, metodología y, sobre todo, por el objeto de estudio que puede ser-de caso único (un solo fenómeno) o múltiple (donde se evalúa más de un caso que enfatiza un solo fenómeno). Generalmente, el objeto de estudio puede ser actualidad o contemporáneo, sus características lo diferencian de otros y su análisis no permite hacer generalizaciones (Giani, 2022). El caso no proporciona soluciones, solo datos concretos para que el alumno reflexione, analice y discuta en grupo las posibles alternativas de solución para la problemática planteada. El método de caso no brinda soluciones, sino que invita a los participantes a contrastar sus conclusiones con las de otros miembros del grupo, expresar sugerencias, y practicar su desempeño en ambientes colaborativos, tener un pensamiento creativo, innovador además de ser un puente entre la teoría y el ambiente práctico real (Ramírez-Sánchez, et al., 2019).

Es así como el MEC resulta ser un recurso valioso para sustituir al método tradicional de clases magistrales en el nivel superior gracias a que motiva al estudiante a adquirir un papel más activo en su proceso de aprendizaje al tiempo que lo dota de habilidades críticas, de comunicación y de trabajo en equipo, mientras continúa adquiriendo conocimientos teóricos. De esta forma, el alumno se familiariza con dinámicas más apegadas a entornos laborales reales con equipos de trabajo multidisciplinarios (Gargallo, 2003; Herrera, 2017).

El propósito de esta investigación fue diseñar un caso de estudio para las asignaturas de Química Analítica mediante la implementación del MEC, ya que es una herramienta dinámica que permite mejorar el aprendizaje, desarrollar habilidades de pensamiento y análisis crítico. Se diseñó un caso de estudio, basado en situaciones reales, en donde se propuso el uso por parte del alumno de los conocimientos previos adquiridos en su formación académica, pensamiento crítico y la habilidad para la resolución de problemas.

Metodología

Enfoque de la investigación

La investigación es de enfoque mixto, es decir, tanto la naturaleza del planteamiento del problema como la recolección y análisis de datos hace uso de herramientas cuantitativas (encuestas) y cualitativas, ya que la validación de los casos es resultado de análisis y observaciones puntuales (opiniones) hechas por el panel de expertos. El diseño de la investigación es de tipo investigación-acción práctico con una visión técnico-científica (Hernández, et al., 2014), ya que estudia las prácticas locales, está centrada en el desarrollo y aprendizaje del alumno, implica la total colaboración de los participantes del panel para el análisis y la detección de las necesidades de los casos,—dando lugar a su implementación como plan de acción para resolver la problemática de construcción del aprendizaje en las asignaturas de Química Analítica.

Estrategia

Para poder llevar a cabo la investigación, se propuso una serie de etapas diseñadas a partir de la información recopilada, las cuales se describen a continuación:

A. Búsqueda de Información.
B. Diseño del caso
C. Validación de los casos por panel de expertos
D. Aplicación piloto

Instrumentos de recolección de datos

Tanto para la validación del caso por panel de expertos (Encuesta 1) como para la recolección de las opiniones del pilotaje (Encuesta 2), se elaboraron en Google Forms encuestas mixtas con preguntas abiertas y escala tipo Likert (5. Totalmente de acuerdo, 4. De acuerdo, 3. Ni de acuerdo ni en desacuerdo 2. En desacuerdo, 1. Totalmente en desacuerdo).

Resultados y discusión

Diseño y validación de los casos

Para su construcción, se optó por adquirir una estructura de resolución de problemas centrado en generar propuestas para la toma de decisiones, en donde se construye un caso que toma como punto de partida una situación problemática en donde el actor principal, es una persona con las que los alumnos de las asignaturas de Química Analítica pueden empatizar (Saldis y Gómez, 2008).

El caso se elaboró centrado en generar propuestas para la toma de decisiones: "Determinación de sustancias ilícitas" en el que se le presenta al alumno la problemática y posteriormente se desarrollanlas diversas propuestas que se pueden escoger para plantear una solución empatizando con la situación del personaje central. Cabe resaltar que este no cuenta con un final escrito, ya que está diseñado para que los estudiantes, guiados por el profesor, lo definan, articulen y compartan con el resto de la clase su alternativa de solución, así como el interactuar con dinámicas de trabajo que asemejan a las que pueden reflejarse en entornos laborales reales. Para cerrar el caso, se establecen preguntas de "cierre", con la finalidad de que los estudiantes reflexionen y tomen acción sobre la problemática. Finalmente, y a manera de actividades de seguimiento, se presentan una serie de preguntas que llevan al estudiante a indagar sobre más información y al mismo tiempo, a construir y/o complementar el análisis crítico junto con las otras actividades, investigación, discusión en equipo y grupal, entre otras.

Para el caso se planteó un inicio o introducción, en la cual se presenta al personaje y la problemática a estudiar. Durante el desarrollo del caso, se indican datos, técnicas analíticas e información necesaria para que los estudiantes analicen todas las perspectivas y decisiones tomadas en la historia del caso y empiecen a estructurar su juicio crítico.

El caso de estudio se elaboró a partir de la literatura revisada, mediante la selección del área temática de Química legal, que es factibles de resolverse mediante la aplicación de conocimientos de Química Analítica, con la finalidad de que el alumno se interese por el contenido, analice la problemática, haga uso de los conocimientos adquiridos en semestres anteriores y proponga soluciones.

La validación fue mediante panel de expertos respondiendo una encuesta mixta para el caso. Los expertos revisaron los aspectos que componen al caso (por ejemplo: narrativa, aspectos académicos, la pertinencia de las preguntas guía, tiempo de duración, entre otros), y dieron su opinión con base en la percepción general de la actividad, considerando que ésta es de nivel universitario y dando su visto bueno para aplicarla o reelaborarla.

El caso: Determinación de sustancia ilícitas

La problemática de tráfico de drogas ilícitas ha sido y es una de las principales inquietudes de gobiernos en el mundo por el impacto que tiene en su población y entornos económicos, políticos, sociales, ambientales y de salud. Al analizar el tema, es posible percatarse que el tráfico de estas sustancias ilícitas por diversas vías se ha convertido en una actividad altamente redituable, sin embargo, representan también un riesgo de salud pública para la construcción de paz en un país, por lo que, la lucha contra las drogas (en especial las actividades de rastreo) es una tarea de alta prioridad en diversos países, sobre todo en la región de Latinoamérica (Gehring y Pastrana, 2018).

En síntesis, el caso comprende el análisis de muestras, la problemática surge en un laboratorio ficticio, en donde el personaje principal y un equipo relativamente inexperto de trabajo, deben decidir qué técnica cromatográfica es la más adecuada para analizar las muestras extraídas de un cargamento de drogas ilícitas y así identificar sus componentes. Para seleccionarla, se deben analizar factores como experiencia y dominio por parte de los miembros del equipo de trabajo, así como tiempo, métodos y consideraciones en la preparación de muestras.

El sentido de urgencia se adquiere cuando se establece un tiempo máximo para llevar a cabo el análisis de la muestra. La estrategia sugerida para el desarrollo de la clase es en las siguientes etapas:

• **Trabajo previo**. Los estudiantes deben revisar los temas: análisis de drogas y técnicas cromatográficas. Pueden examinar los recursos sugeridos (Tabla 1) o algún otro de su elección.

• **Inicio**. En esta etapa, el docente dará las indicaciones generales de cómo se trabajará y evaluará. Se abordará la problemática del tráfico de las drogas ilícitas, (particularmente los alcaloides como la cocaína) además de los ensayos presuntivos descritos en la figura 1 y las técnicas cromatográficas que se puede emplear para su análisis.

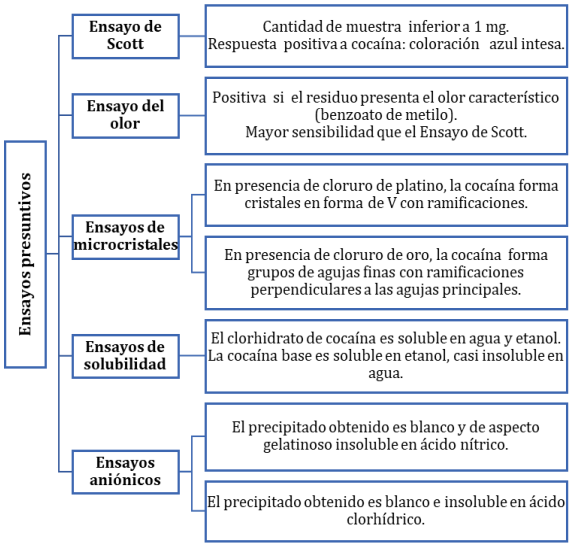


Figura 1. Ensayos presuntivos, UNODC (2012).

Desarrollo. El docente hará la presentación del caso y formulará las preguntas guía. Los estudiantes trabajaran en equipos para discutir las preguntas con el acompañamiento del profesor con el fin de realizar el análisis crítico y la discusión para la selección justificada de las técnicas cromatográficas y consideraciones especiales sobre la preparación de las muestras

• **Cierre.** El profesor retomará la discusión del caso con el grupo, se compartirán opiniones y el docente guiará la sesión hacia la solución del caso.

Tabla 1. Planeación del Caso 1.

Título de la actividad	Determinación de sustancia ilícitas
Objetivo	Aplicar los conocimientos de análisis de muestras por métodos cromatográficos para la selección de la técnica más adecuada y proponer una solución al caso de estudio.
Duración	3 horas
Temas abordados	• Análisis cualitativo y cuantitativo de materiales que contienen cocaína. • Técnicas cromatográficas como: cromatografía en capa fina, cromatografía de gases, cromatografía de líquida de alto rendimiento.
Organización	Por equipos de 3 a 5 personas
Recursos	• Dispositivos con acceso a internet. • Presentación visual resumida de la lectura "Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína en materiales incautados" • Texto del Caso I. • Encuesta de evaluación de la Actividad para los alumnos. • Otras fuentes que consideren necesarias para aumentar su comprensión del tema.
Trabajo previo	Revisión crítica del recurso: "Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína en materiales incautados"
Producto solicitado	Informe por equipo con una extensión máxima de diez cuartillas que cumpla con los siguientes requisitos: • Introducción que aborde las características químicas de la cocaína y sus componentes, así como la problemática social relacionada con la detección de drogas. • Objetivo de la investigación • Respuesta a las preguntas guía/de seguimiento • Análisis del Caso I • Propuesta justificada de solución • Conclusiones. • Referencias en formato APA. • Reflexión individual de los aprendizajes adquiridos.
Evaluación de aprendizajes	Rubricas de evaluación (3 secciones que evalúan el informe técnico, la defensa oral del caso y las habilidades empleadas a nivel grupal).
	Información sobre el caso
El caso	Se da a los estudiantes una presentación del caso
Preguntas propuestas	2 preguntas acerca de los métodos presuntivos. 2 preguntas relacionadas con las técnicas analíticas 1pregunta para la comunicación asertiva en entornos de trabajo 1 pregunta para la toma de decisión del método 1 pregunta para la preparación de la muestra

En la figura 2 se muestra una representación esquemática del Caso I.

Figura 2. Esquema del Caso 1.

Este caso se puede aplicar en materias donde se aborden las técnicas cromatográficas y/o del desarrollo de métodos analíticos, como Analítica Experimental II y III.

Validación por panel de expertos

El Caso fue evaluado por un panel de 3 expertos docentes (D1, D2 y D3), con experiencia promedio de 11 años en el área de Química Analítica y docencia. El panel revisó la actividad y sus opiniones se recolectaron en la Encuesta 1.

Con relación al caso están totalmente de acuerdo con: que éste es de interés y actualidad, además que la redacción y estructuración de la información es clara. De acuerdo con que el caso: considera un conflicto que puede presentarse en la realidad, la extensión del caso, el recurso de apoyo seleccionado, los tiempos propuestos, y considera que no está sesgado a la toma de una decisión forzada. Las rúbricas propuestas son adecuadas para evaluar los aprendizajes a través de las habilidades participativas, la defensa oral que hicieron de sus respuestas y del informa que entregaron.

Como oportunidad de mejora, el panel sigurió hacer un desglose de los tiempos para el desarrollo de cada etapa de la actividad, y así tener un mejor manejo del tiempo, detallar el trabajo previo así como el producto solicitado, mismas que se ven reflejadas en la Tabla 1.

En opinión del panel de expertos el caso propuesto es óptimo para usarlo como elemento de enseñanza/aprendizaje en las asignaturas de Analítica Experimental II y III .

Aplicación piloto

Se realizó con 3 estudiantes egresados de las carreras de Química y Química de Alimentos, quienes realizaron la actividad tutorada por la docente D1 (18 años de experiencia en el área de la Química Analítica). Realizarla les tomó aproximadamente 3 horas.

Después de realizada la actividad, los estudiantes respondieron la Encuesta 2, la cual permitió conocer su opinión en cuanto al Caso y la dinámica de la actividad, la pertinencia de aplicar el método de los casos en las clases de Química Analítica y las oportunidades de mejora.

En la tabla 2 se presenta los ítems de la Encuesta 2, relacionados netamente con el Caso.

Tabla 2. Evaluación del Caso 1.

No.	Ítem	Valor medio
1	El caso despertó mi interés	4.7
2	Los recursos fueron adecuados (apoyo y texto)	4.0
3	El tiempo para realizarla fue correcto	5.0
4	Las preguntas planteadas ayudaron a llegar a la conclusión correcta	4.3
5	El Caso contiene la información suficiente para concluir	4.0
6	Las rúbricas evalúan todo el esfuerzo puesto en la actividad	4.5
7	Las indicaciones fueron claras	4.5
8	Manejo docente de la discusión grupal	5
	Media	4.5

Referente al caso, los estudiantes están totalmente de acuerdo con que: éste despertó su interés, el tiempo para realizar la actividad fue adecuado y que la información proporcionada y las preguntas planteadas ayudaron a llegar a la conclusión correcta. La rúbrica evalúa todo en esfuerzo puesto en la actividad y que las indicaciones fueron claras.

En relación con la pertinencia de aplicar el método de los casos en las clases de Química Analítica indicaron que efectuar las actividades usando esta estrategia facilitó la comprensión de las técnicas cromatográficas, su habilidad crítica se desarrolló de mejor forma en comparación con una clase normal, el docente manejó

adecuadamente la discusión grupal, la actividad contribuyó al desarrollo de sus habilidades teórico-prácticas y laborales. Así mismo, manifestaron que la capacidad de trabajo grupal se desarrolló de mejor manera en comparación a una clase tradicional y el estudio del caso despertó su curiosidad por investigar más sobre las técnicas cromatográficas de una forma más amena con la aplicación de detección de sustancias ilícitas.

Los alumnos participantes en la aplicación de la prueba piloto opinan que el caso desarrolla la importancia de la selección y empleo de las técnicas analíticas de una forma concreta e interesante y consideran que el estudio de casos es una herramienta que permite aplicar los temas vistos en clase desde una mirada más didáctica que a su vez, fomenta la reflexión de los conocimientos de la Química Analítica.

Las oportunidades de mejora indicadas por los participantes fueron en torno a perfeccionar la redacción de algunas oraciones, adicionar preguntas más específicas para mayor claridad en la selección y propuesta de la técnica a emplear.

Conclusiones

La metodología del estudio de casos comprobó ser una propuesta altamente viable para la enseñanza de la Química Analítica. Este caso tiene aplicabilidad en asignaturas que se imparten a partir del quinto semestre para las carreras de Química, Química de alimentos y Química farmacéutica biológica. Para los estudiantes, la propuesta del estudio de las técnicas cromatográficas resultó atractiva al presentar su aplicación en situaciones reales, aumentó su curiosidad por investigar más sobre los temas de la asignatura y su habilidad crítica se desarrolló de mejor forma comparada con clases tradicionales, de la misma manera, los alumnos consideraron que la habilidad de trabajo grupal mejora en comparación con una clase tradicional, lo cual dotaría al alumno de mejores herramientas para desenvolverse en un equipo de trabajo durante su etapa profesional, ya que su tu ética profesional y su capacidad de interacción en un entorno multidisciplinario se ven enriquecidas al fortalecer sus habilidades de aprendizaje colectivo.

Con base en los resultados obtenidos por parte del panel de expertos, la propuesta del MEC es viable para la enseñanza de la Química Analítica.

Tanto el caso como las actividades de seguimiento deben entrar en el ciclo interactivo de investigación-acción para mejorar.

En el trabajo futuro está el diseño, aplicación y validación de tres casos propuestos ante grupos de materias de Química Analítica, los cuales tendrán aplicación en los siguientes rubros: Química ambiental (Caso II “El río contaminado con medicamentos”), aplicación al deporte (Caso III “Control antidopaje en el Tour de Francia”) y arte (Caso IV “Autenticidad de una obra de arte” también factibles de resolverse con la aplicación de conocimientos de Química Analítica y de semestres anteriores.

Agradecimientos

Las autoras 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.

A los participantes en la evaluación docente y piloto del caso.

Referencias

Caicedo, J. (2022). Desafíos de la educación en la sociedad actual. *Multi-Ensayos*, 8, 17-24.

Cevallos, S. H. A., Marín, P. A. L., Santana, T. N. (2018). Aprendizaje de la química: Aplicación de casos de la ciencia en la educación superior. *Atenas*, 4, 109-126.

Cohen, D. A., Newman, L. R., Fishman, L. N. (2017). Twelve tips on writing a discussion case that facilitates teaching and engages learners*. Medical Teacher*, 39, 147-152.

Galván-Cardoso, A. P., Siado-Ramos, E. (2021). Educación Tradicional: Un modelo de enseñanza centrado en el estudiante. *Revista Interdisciplinaria de Humanidades, Educación, Ciencia y Tecnología*, *2*, 963-975.

Gargallo, R. (2003). El método del caso aplicado a la enseñanza de la química. *Notícies per a Químics*, 414, 5-7

Gehring, H., Pastrana B. E. (2018*). La problemática del tráfico ilícito de drogas: impactos regionales y globales*. 1ª Ed. Editorial Pontificia Universidad Javeriana, pp. 13-18.

Giani, C. (2022). *Estudio de caso.* Ejemplos*.* Recuperado el 09 de abril de 2023 de: https://www.ejemplos.co/estudio-de-caso/.

Herrera, M. (2017). El estudio de casos como estrategia didáctica para el aprendizaje de la química analítica i en los estudiantes de quinto semestre de la carrera de biología, química y laboratorio. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Chimborazo, Ecuador.

Hernández Sampieri, R., Fernández, C., y Baptista, M. (2014). *Metodología de la Investigación*. 6ª Ed. McGraw Hill Education, México, pp-532-534.

Ramírez-Sánchez, M., Rivas-Trujillo, E., & Cardona-Longoño, C. M. (2019). La metodología del estudio de caso como método docente. *Espacios*, *40*, 16-21.

Saldis, N. E., y Gómez, M. M. (2008). Enseñar con casos de diseño propio. *Revista Química Viva* 2, 160-169.

Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito (UNODC). (2012). Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína en materiales incautados. *Manual para uso de laboratorios nacionales de análisis de estuoefacientes*. Naciones Unidas, pp. 20-37.

Yacuzzi, E. (2005). El estudio de caso como metodología de investigación: Teoría, mecanismos causales, validación. *Serie Documentos de Trabajo*, (296), 1-37.

Herramientas didácticas para la enseñanza de la fisicoquímica con un enfoque de química ambiental

Ordoñez Martínez Cuauhtémoc Teódulo, Gavilán García Irma Cruz, Beristain Montiel Erik*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Fisicoquímica. Av. Universidad 3000, UNAM C.U., Coyoacán, CDMX. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx ORCID *: 0000-0003-2879-5995

Recibido:
26/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Fisicoquímica, química ambiental, enseñanza experimental

Keywords:
Physical chemistry, environmental chemistry, experimental teaching

RESUMEN

En este proyecto se desarrollaron tres experimentos de laboratorio y tres estudios de caso para la enseñanza de conceptos fundamentales en termodinámica. Estos últimos usualmente se imparten desde una perspectiva reduccionista mediante ejemplos que no vinculan el aprendizaje con temas de relevancia como el ambiental, aun cuando la sostenibilidad es un eje de acción prioritario para gobiernos, instituciones educativas y la sociedad en general. Los conceptos y vínculos abordados fueron: Comportamiento empírico de gases y el transporte de contaminantes entre matrices ambientales, Temperatura, calor y los gases de efecto invernadero, Entropía y la interacción entre matrices ambientales. Las herramientas didácticas incluyeron los protocolos experimentales, unidades didácticas, estudios de caso y discusión oral. Estas últimas fueron probadas en un taller con estudiantes de segundo y tercer semestre, cuantificando el aprendizaje mediante rúbricas de evaluación. Se encontró que el 60% de los estudiantes mejoraron la comprensión de los conceptos y su relación con la química ambiental, el 20% mantuvo la nota más alta, y 20% no mostraron mejoría en su aprendizaje. Se requiere una ampliación en la matrícula de estudiantes para ofrecer una evaluación más robusta de las ventajas del aprendizaje activo y la vinculación entre tópicos de fisicoquímica con química ambiental.

ABSTRACT

In this project, three laboratory experiments and three case studies were developed for teaching fundamental concepts in thermodynamics. These are usually taught from a reductionist perspective through examples that do not link learning with relevant topics such as the environment, even when sustainability is a priority axis of action for governments, institutions, and society in general. The concepts and links addressed were: Empirical behavior of gases and the transport of pollutants between environmental matrices, Temperature, heat and greenhouse gases and, Entropy, and interaction between environmental matrices. The didactic tools included experimental protocols, didactic units, case studies and oral discussion. These were tested in a workshop with second and third semester students, quantifying learning through evaluation rubrics. Results showed an increase in learning and comprehension of the topics in a 60% of all students, 20% displayed the maximum note and 20% did not changed their perception on the concepts. There are needed more studies with a larger number of students to make a more robust evaluation of active learning in the linking of physical chemistry and environmental chemistry.

Introducción

Desde el deterioro de la capa de ozono, el efecto invernadero, el reciclaje de plásticos, la disposición de residuos, la sociedad enfrenta numerosos problemas cuya solución requiere de un entendimiento sin precedentes de las propiedades fisicoquímicas de la materia y sus procesos de transformación. El ambiente está acoplado a un conjunto de sistemas químicos cuya dinámica determina el bienestar de la biosfera y los humanos en particular (Dos Santos Belmonte et al., 2022). A este respecto, es deber de las universidades implementar acciones para promover la conciencia y el cambio de actitud ciudadana para un actuar responsable que garantice su desarrollo al mismo tiempo que protege el ambiente. De acuerdo con la Universidad de Génova, Italia, respecto a la relación de la fisicoquímica con la química ambiental hay seis temas que son prioritarios: química atmosférica, contaminación del suelo, contaminación del agua, tratamiento de residuos, tratamiento de desechos nucleares y formación de contaminantes (Université de Genéve, 2022).

Un tema transversal se refiere a ciertos contenidos que deben "cruzar" a través de las áreas curriculares de un programa, "anclando" de esta manera dichos contenidos, para lograr la formación integral de los estudiantes. Por tal razón, la enseñanza de temas ambientales no debe abordarse en una asignatura aislada; sino que sus contenidos deben estar inmersos en las asignaturas y es responsabilidad de los docentes, formar parte de este movimiento innovador (Grassian, 2022).

Los planes de estudio de las seis carreras que ofrece la Facultad de Química presentan el inconveniente de no incorporar el eje ambiental a lo largo de los programas curriculares, sino que lo aborda como un tópico independiente y optativo (Facultad de Química UNAM, 2022). Por tal motivo, se debe tener presente que la incorporación de la dimensión ambiental en la formación profesional de las ciencias químicas demanda de innovaciones y propuestas de enseñanza diferentes que permitan el tránsito de una enseñanza fragmentada a una enseñanza interdisciplinaria que posibilite al futuro profesional comprender la complejidad del ambiente tal como éste resulta de la interacción de sus aspectos químicos, físicos, biológicos, sociales, económicos y culturales (Selco, 2018).

El presente trabajo analiza la vinculación de temas sobre la química ambiental con conceptos fundamentales de la fisicoquímica en la enseñanza experimental a nivel licenciatura, lo cual tiene un impacto en todas las carreras del área de las ciencias naturales y exactas.

Metodología

Comportamiento empírico de gases y el transporte de contaminantes

En un matraz Erlenmeyer de 25 mL se colocaron 5 g de arena seca y 1 mL de un líquido volátil (etanol, agua o isopropanol). El matraz se cerró con un tapón de hule el cual contenía un termómetro y una manguera conectada a un manómetro en U con agua como líquido manométrico. Antes de conectar al manómetro se registró la posición de equilibrio de éste. El matraz Erlenmeyer se sumergió en un baño de hielo y agua y después de 2 minutos se registró la temperatura, altura y volumen de líquido manométrico desplazado. Se repitieron las mediciones a cinco diferentes temperaturas mediante la adición de volúmenes distintos de agua a temperatura ambiente al baño. Mediante gráficas entre las diferentes variables que describen a un gas se mostraron las leyes empíricas de los gases (Wine, 2010). Adicionalmente se demostró que los contaminantes, en este caso el líquido volátil puede transportarse entre matrices como el suelo y aire.

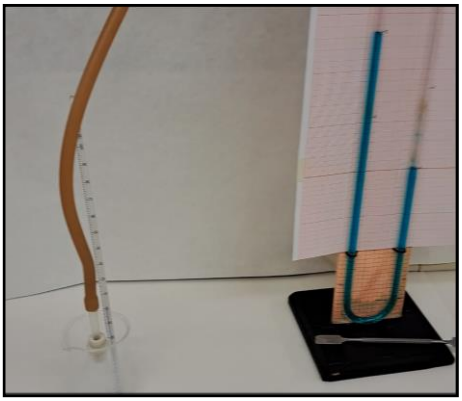


Figura 1. Presión de vacío del vapor de isopropanol a una temperatura de 2°C medida con un manómetro de U

Temperatura, calor y los gases de efecto invernadero

Se purgó un matraz de bola de 50 mL con tapón de hule con un flujo constante (1 L/min) de un gas (N_2, O_2, aire, CO_2 u O_3) durante un minuto. Posteriormente, se cerraron las válvulas de entrada y de salida de gas del matraz y el matraz se expuso por 3 minutos a una lámpara incandescente a una distancia de 10 cm, registrando la temperatura (T) del gas cada 30 s (Sieg et al., 2019). En una sola gráfica de calor (Q) en función de la temperatura (T) se mostraron las diferencias entre los gases. La discusión se centró en las diferencias de Q absorbido para cada gas y su relación con el efecto invernadero y la capacidad térmica específica de las sustancias (Keating, 2007).

Figura 2. Efecto de la temperatura sobre gases de efecto invernadero, en este caso CO_2

Entropía como dispersor de la energía entre diferentes ambientes

En un vaso Dewar se colocaron 150 mL de agua a 65°C. Posteriormente, conectada a la tapa se colocó un termómetro digital. Por otro lado, se pesaron tres porciones de arena seca de 5 g cada una y tres porciones de acero en viruta de 5 g cada una. Se adicionaron los primeros 5 g de arena al vaso Dewar registrando la temperatura cada 10 s por un minuto, posteriormente se adicionó la siguiente porción de arena y se repitió el procedimiento. Posteriormente, se continuó con la adición del metal empleando la misma estrategia y registrando los cambios de temperatura. Con los datos de temperatura, masa de agua y su capacidad térmica (4.184 J g^{-1} °C^{-1}) se estimó la cantidad de calor transferida entre el líquido y los sólidos a diferentes tiempos. Adicionalmente, se estimó el cambio de entropía en cada punto de medición. Una gráfica de cambio de entropía en función del tiempo es el resultado principal para mostrar a los estudiantes la importancia de esta función con la interacción entre ambientes (Dittrich et al., 2016).

Rúbrica de evaluación

Todos los experimentos fueron desarrollados al menos por triplicado antes de probarse frente a los estudiantes. La evaluación del aprendizaje se realizó mediante una rúbrica que consistió en una serie de preguntas interactivas a través de la plataforma Kahoot, antes y al terminar el experimento. El cotejo de las respuestas sirvió como métrica para determinar el nivel de aprendizaje. Adicionalmente, se desarrollaron las unidades didácticas que homologan la forma de impartir las prácticas de laboratorio y la evaluación del aprendizaje de los estudiantes.

Resultados y discusión

Repetibilidad y viabilidad de los experimentos

En la Figura 3 se muestran las gráficas obtenidas en los experimentos propuestos para la determinación de las leyes empíricas de los gases (1A, 1B y 1C) y del incremento de entropía resultado de la interacción entre ambientes con el tiempo (1D). Cada resultado muestra las barras de error correspondientes a la repetibilidad por parte del profesor antes de aplicarse frente a grupo. Como puede observarse, se muestra el comportamiento esperado por las leyes de Charles y Gay-Lussac. En el caso de la ley de Boyle, se obtuvo un resultado inverso al esperado, el cual estuvo contemplado desde el inicio para observar si los estudiantes eran capaces de discriminar por qué sucedió tal tendencia (la temperatura no fue constante).

Con respecto a la Figura 1D se puede observar que el cambio de entropía creció con respecto al tiempo debido a la disperisón de la energía calorífica del líquido hacia otros ambientes simulados, en este caso, la arena (suelo) y el acero (suelo contaminado).

Los errores experimentales estuvieron debajo del 5% con respecto al promedio de las mediciones (n=3) por lo que se consideró el experimento como repetible y viable para desarrollarse por los estudiantes en un periodo de tiempo de 3 horas, incluyendo la explicación del tema y la aplicación de la evaluación interactiva antes y después del experimento.

Con respecto a los experimentos sobre la relación de presión, volumen y temperatura de los gases ideales con la contaminación de contaminantes ambientales, fue posible demostrar que un sólido que representa el suelo al ser contaminado con sutancias volátiles, en este caso isopropanol, las consecuencias no solo impactaron a dicha matriz; sino que existe una migración medible y evidente hacia el aire, en este caso, el volumen contenido entre el sistema experimental y el instrumento de medición (manómetro de U, Figura 1).

En el caso de los experimentos sobre la relación del concepto de temperatura y capacidad térmica con los gases de efecto invernadero, se pudo demostrar en un experimento sencillo que gases como CO_2, H_2O y O_3 tienen una alta capacidad térmica y por lo tanto, bajo una misma fuente de energía (lámpara incandescente simulando al sol) su temperatura se elevó en mayor proporción durante un tiempo determinado (3 minutos) y transfieren la energía de una manera más lenta que gases como el aire cero (mezcla N_2 y O_2 en porporción 4:1) o el nitrógeno.

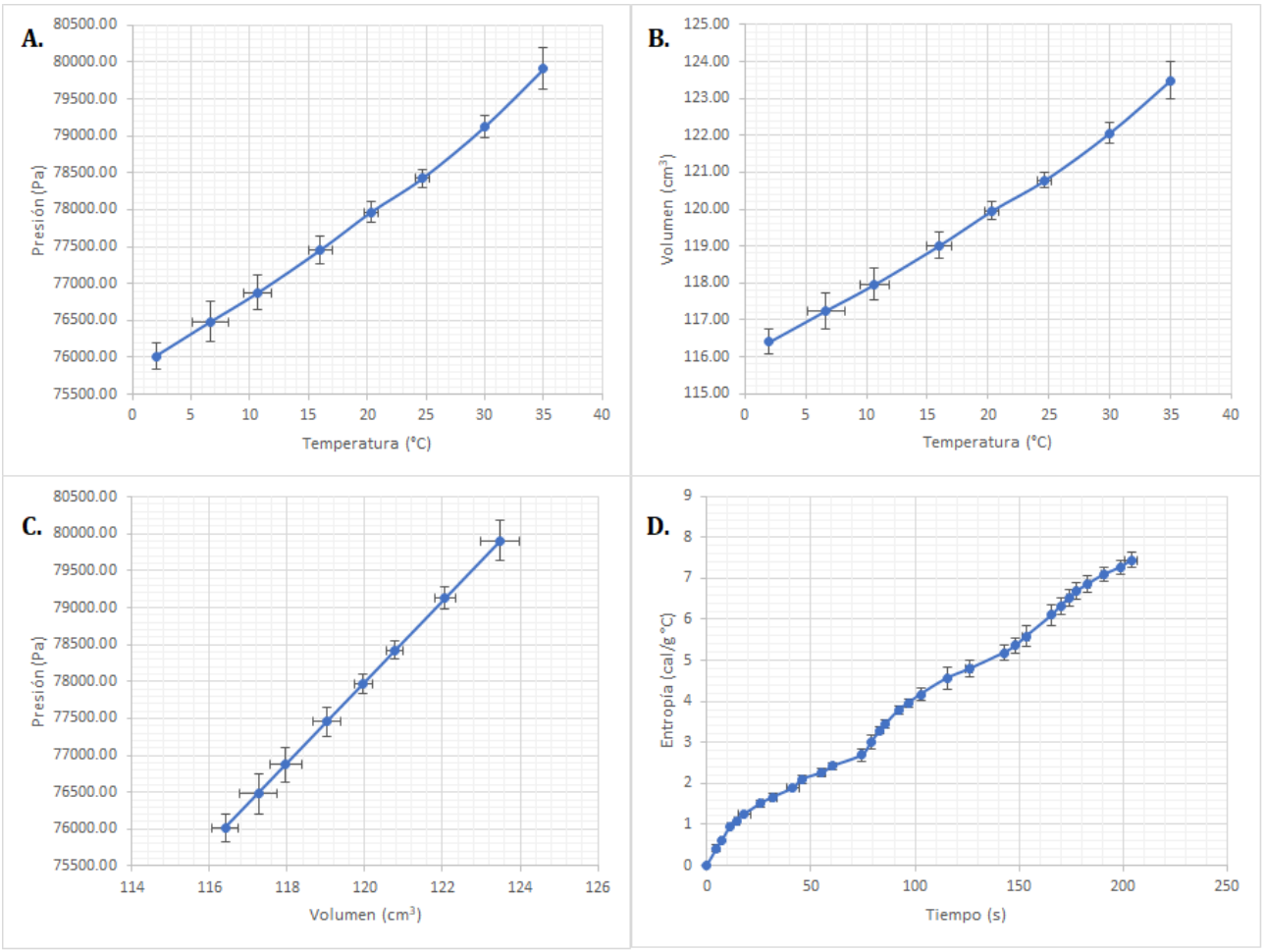


Figura 3. Diagramas de las relaciones empíricas de los gases ideales para isopropanol en fase vapor: **A.** Presión(Temperatura), **B.** Volumen(Temperatura), **C.** Presión(Volumen) y **D.** Diagrama de Entropía(tiempo).

Finalmente, durante la medición del cambio de entropía en la interacción de suelo (arena), aire y agua, la transferencia de energía se favoreció cuantos más sistemas interaccionaron. Se observó que el líquido transfirió la energía calorífica a los otros sistemas al mismo tiempo que el cambio de entropía se incrementó. De esta manera los estudiantes fueron capaces de comprender un concepto abstracto como la entropía como una manifestación de la dispersión energética relacionado a la espontaneidad o dirección de un proceso fisicoquímico.

Las evaluaciones dinámicas e intereactivas antes y después de la experimentación, permitieron evaluar el desempeño de las herramientas didácticas en el aprendizaje de los estudiantes. La rúbrica de evaluación permitió homogeneizar la froma de calificar a los estudiantes. Ambas utilidades demostraron que el nivel de aprendizaje fue mayor con la experimentación para un 60% de los estudiantes, un 20% obtuvo la nota más elevada y un 20% no mejoró su aprendizaje.

De esta manera la vinculación de conceptos abstractos de fisicoquímica con problemas ambientales permitió una mejor asimilación del conocimiento. Aunque los resultados fueron positivos, se propone la aplicación de la misma estrategia a un mayor número de estudiantes y con un número mayor de experimentos con el fin de robustecer la evidencia de las ventajas del aprendizaje activo y la relación entre fiicoquímica y química ambiental.

Conclusiones

Se desarrollaron tres experimentos cuya duración fue de 3 horas, incluyendo explicación y evaluación interactiva, que permitieron el aprendizaje activo de conceptos de fisicoquímica como presión, temperatura y volumen de gases ideales, capacidad térmica y entropía con fenómenos ambientales como la contaminación de los suelos, la migración de contaminantes entre matrices, el efecto invernadero y la interacción entre ambientes como dispersor de la energía.

Las rúbricas de evaluación y las unidades didácticas permitieron la homogeneización de la enseñanza y la mejora del aprendizaje activo de los estudiantes en un 60% de ellos.

Agradecimientos

Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME – PE205823) por los recursos para el desarrollo de este trabajo.

Al Departamento de Fisicoquímica y a la Facultad de Química de la UNAM, por las instalaciones y parte del equipo y mobiliario empleado.

Referencias

Dittrich, W., Drosd, R., Minkin, L., & Shapovalov, A. S. (2016). The Law of Entropy Increase – A Lab Experiment. *The Physics Teacher*, *54*(6), 348–350. https://doi.org/10.1119/1.4961176

Dos Santos Belmonte, I., Borges, A. V., & Garcia, I. T. S. (2022). Adaptation of Physical Chemistry Course in COVID-19 Period: Reflections on Peer Instruction and Team-Based Learning. *Journal of Chemical Education*, *99*(6), 2252–2258. https://doi.org/10.1021/ACS.JCHEMED.1C00529/SUPPL_FILE/ED1C00529_SI_002.DOCX

Facultad de Química UNAM. (2022). Presentación Licenciaturas - Facultad de Química. UNAM. https://quimica.unam.mx/ensenanza/licenciaturas/presentacion/

Grassian, V. H. (2022). Physical Chemistry of Environmental Interfaces and the Environment in Physical Chemistry—A Career Perspective. *Journal of Physical Chemistry C*, *126*(30), 12320–12326. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.2C04100/ASSET/IMAGES/LARGE/JP2C04100_0002.JPEG

Keating, C. F. (2007). A Simple Experiment to Demonstrate the Effects of Greenhouse Gases. *The Physics Teacher*, *45*(6), 376–378. https://doi.org/10.1119/1.2768699

Selco, J. I. (2018). *Designing an Active Learning Physical Chemistry Course Using Best Practices* (pp. 115–130). https://doi.org/10.1021/bk-2018-1279.ch008

Sieg, P. G., Berner, W., Harnish, P. K., Nelson, P. C., & Phys Lett, A. (2019). A Demonstration of the Infrared Activity of Carbon Dioxide. *The Physics Teacher*, *57*(4), 246–249. https://doi.org/10.1119/1.5095383

Université de Genéve. (2022, August 23). *Environmental physical-chemistry* - Environmental physical-chemistry - UNIGE. Department For Environmental and Aquatic Sciences. https://www.unige.ch/phychimenv/

Wine, P. H. (2010). Atmospheric and Environmental Physical Chemistry: Pollutants without Borders. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*(11), 1749–1751. https://doi.org/10.1021/JZ1006252

Procesos de Evaluación Educativa

Creencias de lo que significa ser excelente profesor de laboratorio de química en ESIQIE - IPN

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

[1]Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Formación Básica Química UPALM Edif. 6 Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero. Ciudad de México. C.P. 07738. México
[2]Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Ciencias Sociales y Administrativas, Instituto Politécnico Nacional, Te 950 Col. Granjas, Delegación Iztacalco, Ciudad de México. C.P. 08400. México
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: *lamoraless@outlook.com ORCID *: 0000-0003-2325-7178

Recibido:
24/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Creencias,
docencia,
educación superior

Keywords:
Beliefs,
teaching,
higher education

RESUMEN

El objetivo del trabajo es indagar las creencias de lo que significa un excelente profesor del Laboratorio de Química Básica en la Carrera de Ingeniería Química Industrial. Se hizo un estudio descriptivo, con diseño transversal, prospectivo y univariado. El cuestionario fue de 89 ítems, entre los que se evalúa: el conocimiento del contenido, conocimiento didáctico del contenido, entre otros. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones: “totalmente de acuerdo” hasta “totalmente en desacuerdo”. La muestra fue de 98 alumnos, y 5 profesores, no probabilística. Los datos se procesaron en el software IBM SPSS Statistics versión 24. El análisis estadístico se realizó mediante frecuencias, porcientos y tablas estadísticas. En los resultados se encontró que las creencias de lo que significa ser un buen profesor se basan principalmente en la explicación clara, preparación de la enseñanza, la afectividad y los aprendizajes significativos de los alumnos, entre otras.

ABSTRACT

This work aims to investigate the beliefs about an excellent professor of the Basic Chemistry Laboratory in Chemical Engineering bachelor's degree of ESIQIE-IPN. A descriptive study was carried out, with a cross-sectional, prospective and univariate design. The questionnaire was made up of 89 items, among which were evaluated: knowledge of the content, didactic knowledge of the content, among others. The items are measured using the Likert scale with five options: "totally agree" to "totally disagree". The sample was 98 students, and 5 teachers, not probabilistic. The data was processed in the IBM SPSS Statistics version 24 program. Statistical analysis was performed using, frequencies, percentages, and statistical tables. In the results it was found that the beliefs of what it means to be a good teacher are based mainly in the clear explanation, preparation of the teaching, the affectivity and the significant learning of the students, among others.

Introducción

El estado de la mente en donde una persona tiene como verdadero un conocimiento o experiencia acerca de un suceso u objeto esto se llama creencia. Si está, además, tiene contenido y lo objetiva, y posee una proposición lógica, que se puede formular como afirmación, es una creencia (Linares, 1991, citado por Solís, 2015). La creencia también la definen como una actitud mental, consciente o inconsciente, que actúa en la vida mental y en la conducta de los individuos, guiándolos a su inclusión y cognición de su entorno. Las creencias son componentes del conocimiento y tienen su fundamento en los sentimientos y las experiencias. Esto produce su consistencia y permanencia en el tiempo. Si bien son explicaciones incompletas y simplificadas de su entorno, poseen un cierto grado de organización interna, estructuración y sistematicidad. Las creencias contribuyen a la concepción del pensamiento, opiniones, aptitudes y actitudes (Solís, 2015). Las creencias tienen un desarrollo complejo de formación, confirmación y establecimiento (Dávalos, 2018).

Los procesos de enseñanza-aprendizaje y la concepción de lo que es un estudiante, que tienen los docentes están estrechamente relacionados con las creencias que poseen los profesores. Las creencias de los profesores determinan la planeación, instrucción, evaluación y formas de actuar de los docentes en el aula. Así también, tienen impacto en el aprendizaje, el rendimiento académico del alumno, la atmosfera que prevalece en el aula y la evaluación, las practicas pedagógicas, del modelo de lo que es un buen profesor, entre otros. Todas las creencias se constituyeron en la trayectoria del docente, que experimentaron en su formación escolar y universitaria. Bajo esta premisa los docentes tienden a reproducir los modelos de enseñanza, didácticas y prácticas pedagógicas ya experimentadas por ellos, derivadas de lo vivido (Solís, 2015).

Las creencias docentes son un sistema de constructos que se ponen en juego cuando, se formula y ejerce la acción pedagógica. Estas son dinámicas, y pueden sufrir cambios graduales a través del tiempo (Dávalos, 2018). Las creencias de los docentes direccionan y guían el ejercicio de la profesión ya que se transmiten las opiniones sobre lo que es y debe de ser el ejercicio de la profesión ya que a partir de esas creencias se construye el código deontológico de cada profesión. Las creencias contribuyen a regular las contradicciones que se encuentran en el ejercicio de la docencia. Para Davalos las creencias se construyen de acuerdo con lo siguiente: a) los estudiantes en el contexto donde se encuentran, b) la disciplina que imparten, el contenido y discernimiento de lo que se debe de enseñar, y c) su marco de referencia como estudiantes (Davalos, 2018).

Las creencias docentes son el soporte de las posturas pedagógicas, en el proceso de enseñar y aprender, que contribuyen en la motivación y calidad del aprendizaje y de lo que significa ser excelente profesor.

La excelencia docente se deriva de la teoría de la calidad, también llamada efectividad, desempeño, competente o eficiente docente, (Alanís, 2016, citada en Guzmán, 2016). La excelencia académica hace alusión a la excelencia docente, así pues, un docente de excelencia es aquel que satisface los códigos de conducta, normas y principios instaurados por las instituciones en función de lo que llaman calidad académica; los criterios se formalizan en la también nombrada evaluación del docente, esta evaluación académica se constituye a partir de los propios fines y principios de las universidades, hasta los parámetros que dictan las instituciones internacionales (Alanís, citada en Guzmán, 2016).

La evaluación docente fundamentalmente tiene dos funciones esenciales: corregir la calidad de los profesores y que los profesores se den cuenta de su labor docente.

Los principales rasgos de los profesores que se consideran excelentes según Bruns y Luque, en las evaluaciones docentes son: a)los rubros referidos a la enseñanza, b) desempeño integral de los profesores, (observación en el aula, opinión de los alumnos, logros de aprendizaje de los alumnos, c) sistemas de evaluación efectivos con instrumentos validados y salvaguardan la integridad de los procesos de evaluación, d) sistemas que avalen los resultados de las evaluaciones imparcialmente (Bruns y Luque, 2014).

En la preparación de la enseñanza Bruns y Luque afirman que los indicadores son: a) dominio de los contenidos y el programa, b) conocer a sus alumnos, c) dominio de la didáctica, d) organización de los objetivos y los contenidos de forma vinculada, e) estrategias de evaluación justas para los alumnos (Bruns y Luque, 2014).

En la atmósfera que se genera en el aula para el aprendizaje Bruns y Luque afirman que los rubros son: a) fomenta una atmósfera de aceptación, equidad, confianza y respeto reciproca, b) motiva a los estudiantes en el aprendizaje, c) propone con los alumnos normas en el aula, d) establece un ambiente de trabajo organizado (Bruns y Luque, 2014).

En las responsabilidades profesionales Bruns y Luque proponen: a) reflexionar continuamente en cuanto a la enseñanza, b) trabajo en equipo con pares, c) orientación de los alumnos, d) actualización docente (Bruns y Luque, 2014).

En la enseñanza para el aprendizaje de los estudiantes Bruns y Luque dan prioridad en las siguientes características: a) comunique los objetivos de aprendizaje, estrategias de enseñanza que sean coherentes y significativas para el alumno, b) el contenido de la clase con la precisión conceptual, accesible y clara para la comunidad estudiantil, c) se optimice el tiempo de la clase, d) promueve el pensamiento crítico y lógico, se evalúe y verifique el aprendizaje de los estudiantes (Bruns y Luque, 2014).

La evaluación docente en el IPN propone que ésta coadyuve a que los profesores desarrollen nuevas prácticas de enseñanza de acuerdo con su modelo educativo, promueva la superación y formación académica y contribuya a aumentar la eficiencia terminal de sus egresados.

En el Instituto Politécnico Nacional el personal docente es "*miembro del personal académico del I.P.N., quien realiza actividades de docencia, de investigación científica y desarrollo tecnológico, de difusión de la cultura y las complementarias que se relacionan con las anteriores*" (IPN, 2022). La docencia la define como "*el conjunto de actividades que el personal académico desempeña en el aula, el laboratorio, el taller; para planear, programar, llevar a efecto el proceso de enseñanza aprendizaje, conforme a los planes y programas de estudio aprobadas y de acuerdo con el programa de actividades que corresponden a su categoría académica. Además, el desarrollo de esta función incluye la preparación de clases, atención de alumnos, preparación de prácticas, aplicación y evaluación de exámenes*" (IPN, 2022).

El Modelo Educativo del IPN menciona que la finalidad de la evaluación de los docentes tiene como fin evaluar los vínculos de enseñanza-aprendizaje en correspondencia con los estudiantes. Así como, corregir las prácticas de enseñanza y evaluación y así detectar las necesidades de formación del personal docente para optimizar el proceso de enseñanza-aprendizaje y mejorar el rendimiento académico de los estudiantes, a partir de los principios y objetivos generales del Instituto (IPN, 2003).

Metodología

La investigación tiene como objetivo: indagar las creencias de lo que es un excelente profesor del Laboratorio de Química básica en la Carrera de Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE.

La definición conceptual de la variable de acuerdo con el modelo educativo del IPN: "*un profesor de excelencia es aquel que cumple con eficacia las actividades que se llevan a cabo en el laboratorio de química básica, como planear, programar, realizar el proceso de enseñanza aprendizaje, en concordancia con el programa, que incluye la preparación de clases, atención de alumnos, preparación de prácticas y evaluación.*"

La operacionalización de la variable se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. De operacionalización.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Creencias de lo que es un excelente profesor del Laboratorio de Química Básica	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal

El tipo de investigación es observacional – cuantitativo y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable, creencias de lo que es un excelente profesor del Laboratorio de Química Básica, en virtud de que los datos fueron recabados en un solo periodo 2023. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2023 y solo se describen frecuencias y tablas estadísticas. *El tipo de investigación es observacional* en función de que no hubo intervención del investigador; los datos reflejan la evolución natural de los eventos, ajena a la voluntad del investigador (Supo, 2015). *Es una investigación prospectiva*, debido a que los datos se recogieron a propósito de la investigación, por lo que no se tiene control sobre su medición. El análisis estadístico es univariado ya que se analizó solo la variable; creencias de lo que es un excelente profesor del Laboratorio de Química Básica. La unidad de estudio son los docentes de la ESIQIE. La investigación es de tipo transversal ya que solo se hizo una medición de la variable tanto para profesores como para alumnos de la variable. Es una investigación descriptiva ya que solo se describe y estiman parámetros de una sola variable de la población constituida por los alumnos y docentes de la carrera de Ingeniería Química Industrial.

El instrumento utilizado para medir la variable creencias de lo que es un excelente profesor del Laboratorio de Química Básica fue una adaptación del instrumento: "Cuestionario de Autosuficiencia de las Competencias Profesionales del Docente (CACPD)" de Rodríguez, (2017)., que tiene las siguientes características: Nombre del cuestionario: Cuestionario de Autosuficiencia de las Competencias Profesionales del Docente (CACPD), que está constituido por 89 ítems que mide: a) conocimiento del Contenido de Enseñanza (CCE), (7 ítems), b) conocimiento didáctico del contenido, (34 ítems), c) gestión y organización de la clase (GOC), (10 ítems) d) capacidad de liderazgo y creatividad (CLC), (38 ítems).

También se agregó una pregunta abierta. En donde a los alumnos se les preguntó: ¿Por qué creían que eran excelentes profesores? Y a los docentes se les preguntó ¿por qué creían que eran considerados como excelentes profesores por los alumnos?

El cuestionario mide cada ítem mediante la escala de Likert con cinco opciones: "Totalmente de acuerdo (5)", "De acuerdo en parte (4)", "Indeciso (3)", "Desacuerdo en parte (2)" y "Totalmente desacuerdo (1)", con base en la escala de Likert.

En lo que se refiere a la validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 0.83 mediante el SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versión 15.0. Este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hérnandez, 2010), que para este caso es considerado regular.

Los cuestionarios fueron aplicados al término del semestre después del último examen extraordinario. Una vez recolectados los datos se procesaron.

Muestra. Es una muestra no probabilística a criterio y conveniencia del investigador y a propósito de la investigación debido a que la elección de la muestra fue de manera informal y condicionada. El cuestionario se aplicó a 98 alumnos que cursan el primer semestre de la carrera de Ingeniería Química Industrial. La muestra de maestros fue de 5.

Recolección de la información. En la primera etapa fue mediante la visita a los grupos y preguntarles cuáles eran los profesores que consideraban eran profesores de excelencia. En la segunda etapa se aplicó el cuestionario a los grupos que consideraron que los profesores de laboratorio de química eran los docentes de excelencia. En la tercera etapa, se realizaron entrevistas y se aplicó el cuestionario.

Resultados y discusión

La exposición de los resultados la haremos siguiendo el orden de nuestra encuesta, iniciando primero con las características de la muestra.

Resultados de las características de la muestra de los alumnos

Edad de los alumnos

En la tabla 2 se muestran los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados.

El 42.8% de los alumnos encuestados tiene 18 años, el 33.4% de los alumnos tiene 19 años, el 19% de los estudiantes tiene 20 años, mientras que el 4.8% tiene 21 años. Derivado de estos resultados observamos que 95.2% oscila entre los 18 y 20 años.

Tabla 2. Muestra los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados.

Edad	18	19	20	21
Porcentaje	42.8	33.4	19	4.8

En la tabla 3, se muestran los resultados del género de los alumnos. En ella vemos que 52.4% son del género femenino y 47.6% son del género masculino. Como se puede observar es ligeramente mayor la población femenina.

Tabla 3. Muestra los resultados en porciento de género de los alumnos encuestados.

Genero	Femenino	Masculino
Porcentaje	52.4	47.6

Resultados de la descripción de la variable

En la tabla 4 se muestran los resultados del instrumento Autosuficiencia de las Competencias Profesionales del Docente (CACPD).

Tabla 4. Muestra los resultados en porciento del cuestionario de creencias de autosuficiencia de las competencias profesionales del docente, desde la apreciación de los alumnos encuestados.

Creencias	Porcentaje positivo	Porcentaje negativo
Conocimiento del Contenido de Enseñanza (CCE)	100	0
Conocimiento Didáctico del Contenido (CDC)	100	0
Actividades y Tareas	100	0
Aprendizajes del alumnado	100	0
Evaluación	100	0
Respeto al proceso de evaluación	100	0
Gestión y Organización de la Clase (GOC)	100	0
Capacidad de Liderazgo/Relación del Profesor (CL-R)	100	0
Autoeficacia Creativa docente	100	0

Las creencias de los alumnos con respecto a las competencias profesionales de los excelentes profesores desde su apreciación fueron evaluadas todas con un 100%.

Estas fueron: conocimiento del contenido de enseñanza, conocimiento didáctico del contenido, actividades y tareas, aprendizajes del alumnado, evaluación, respecto al proceso de evaluación, gestión y organización de la clase, capacidad de liderazgo y relación del profesor y autoeficacia creativa docente.

El hecho de que todos los estudiantes observan estos rasgos en los docentes que consideran excelentes profesores, corrobora la conformación de un punto de vista unificado sobre las competencias profesionales que posee un docente de excelencia.

Resultados de la pregunta abierta

En la tabla 5, se muestran las respuestas que los alumnos dieron a la pregunta: ¿Por qué crees que es un profesor de excelencia? Para el análisis de las respuestas, después de revisarlas concienzudamente formulamos las categorías: dominio del contenido, explicación clara, preparación de la enseñanza, atmosfera en clase y afectividad, aprendizajes significativos y evaluación.

Dentro de estas categorías agrupamos las repuestas. Encontramos que están principalmente centradas en el dominio del contenido que los profesores tienen de la unidad de aprendizaje, la explicación clara de la teoría, la experimentación y el desarrollo del reporte, la preparación de la enseñanza, la atmósfera en clase y afectividad, aprendizajes significativos y la evaluación.

Se puede apreciar que la preparación de la enseñanza es muy significativa para los alumnos. Ya que la mayor cantidad de las respuestas estuvieron alrededor de ésta, sin embargo, se escogieron las más significativas para plasmarlas en la tabla.

En la categoría atmósfera en clase y la afectividad, están presentes en las respuestas, la empatía, la amabilidad y el respeto, por lo que observamos que, para los estudiantes, estos rasgos juegan un papel importante en sus creencias.

La categoría de aprendizajes significativos denota que para los alumnos adquiere gran relevancia los ejemplos que cita en profesor, así como su facilidad en la explicación.

En la evaluación, la flexibilidad que el maestro les da para corregir sus reportes es muy importante.

Tabla 5. Resultados de los alumnos a la pregunta ¿Por qué crees que es un profesor de excelencia?

Comentarios, observaciones
Dominio del contenido
"Tiene muchos conocimientos no solo teóricos sino también en el laboratorio de química, cuando teníamos dudas nos sabía responder y domina bien los temas".
Nunca deja dudas en su explicación
Los temas de las practicas los explica de forma sencilla y comprensible.
La teoría siempre la relaciona con problemas relacionados con la industria
Explicación clara
Te explica de una manera clara tanto al realizar el reporte como también a la hora de la experimentación.
Al desarrollar su curso, en los temas que explicaba se comprendían con facilidad.
Explica súper bien los temas de las practicas.
Tiene un buen nivel de explicación
Las practicas, la profesora las explica muy bien,
Las prácticas realizadas en laboratorio fueron claras, así como su introducción a los temas de las prácticas.
Da explicación teórica antes del procedimiento, explica paso a paso el procedimiento de que se hará y está atenta durante toda la clase y resuelve dudas amablemente.
Explica muy bien.
Porque al desarrollar los temas del curso de laboratorio se entiendan con claridad
Preparación de la enseñanza
Es muy buena profesora en laboratorio, gran forma de realizar las prácticas y de evaluar
Maestra atenta durante todo el procedimiento, resuelve dudas, explica bien el procedimiento que se llevara a cabo.
Explica súper bien los temas.
Tiene un nivel de exigencia alto.
Te explica de una manera clara tanto al realizar el reporte como también a la hora de la experimentación.
Da explicación teórica antes del procedimiento, explica paso a paso el procedimiento y no fallas.
Tiene un nivel de exigencia que hace que uno mismo aprenda a hacer las cosas bien.
Siempre daba hasta el mínimo detalle del proceso de la experimentación y sus criterios del reporte.
Su manera de enseñar simplemente te envuelve y aprendes, siempre está contigo cuando la necesitas, entender y realizar cada practica es sencillo, gracias al plan de trabajo con el que cuenta.
Explica bien, ágil y concisa.
"Nos daba ejemplos con la vida cotidiana y con la industria."
"Porque al desarrollar su curso los temas se entendieron con claridad".
Atmósfera en clase y afectividad
"Resuelve dudas amablemente".
"Es muy respetuosa y explica bien las prácticas".
"Es buena maestra y es empática con los estudiantes".
"Siempre fue muy respetuosa y comprometida".
Cuando le preguntas dudas, siempre tiene una sonrisa y te contesta amablemente.
Nunca te da miedo preguntarle.
Es muy agradable ir al laboratorio a tomar clase.
Nunca se enoja, aunque nos equivoquemos.
Es tranquila y amable.
Aprendizajes significativos
Hace que aprendas, aunque estes muy cansado, con los ejemplos que relaciona con las prácticas y la industria.
"Es estricta con los reportes y la experimentación. Y eso hace que aprendas mucho de lo que imparte la profesora".
"Porque tiene un buen nivel de explicación y empatía con los estudiantes."
Entiendes la teoría con mucha facilidad.
Evaluación
"Es estricta con los reportes y la experimentación. Y eso hace que aprendas mucho, te revisa el reporte y si tienes errores, te da la oportunidad de que lo corrijas".
"Es flexible para evaluar."
Si te equivocaste en el reporte, te da oportunidad de volver a entregarlo.

Resultados de la caracterización de la muestra de los docentes

Edad de los docentes encuestados

Los profesores de Laboratorio de Química considerados como excelentes profesores fueron 5 de 22 profesores que imparten Laboratorio con evaluaciones por parte de los alumnos con un 100% en su desempeño académico. De los docentes encuestados el 100% son del sexo femenino. En la tabla 6, se muestran la edad y el grado académico de los profesores. El promedio de edad de las docentes se encuentra entre 34 y 73 años. El 80% cuenta con formación de posgrado y solo el 20% de licenciatura.

Tabla 6. Muestra los resultados de las edades y grado académico de los docentes encuestados.

Edad	34	42	49	58	73
Grado académico	M. en C. IQI	Dr. en Q.	M. en C. E	M. en C. TE	Lic. IQI

El 40% de las docentes son profesoras con categoría de asignatura 19 +1 y el 60% de tiempo completo Titular "C". Los años de servicio de las profesoras oscilan entre 10 y 48 años de servicio.

Resultados de las creencias de la muestra de los docentes

En la tabla 7 se muestran los resultados del instrumento Autosuficiencia de las Competencias Profesionales del Docente (CACPD). Las creencias de los docentes con respecto a las competencias que poseen, las evaluaron con un 100%. Como son: conocimiento del contenido de enseñanza, conocimiento didáctico del contenido, actividades y tareas, aprendizajes del alumnado, evaluación, respecto al proceso de evaluación, gestión y organización de la clase, capacidad de liderazgo y relación del profesor y autoeficacia creativa docente.

Tabla 7. Muestra los resultados en porciento del cuestionario de creencias de autosuficiencia de las competencias profesionales del docente de los alumnos encuestados.

Creencias	Porcentaje positivo	Porcentaje negativo
Conocimiento del Contenido de Enseñanza (CCE)	100	0
Conocimiento Didáctico del Contenido (CDC)	100	0
Actividades y Tareas	100	0
Aprendizajes del alumnado	100	0
Evaluación	100	0
Respecto al proceso de evaluación	100	0
Gestión y Organización de la clase (GOC)	100	0
Capacidad de Liderazgo/relación del profesor (CL-R)	100	0
Autoeficacia Creativa docente	100	0

Resultados de la pregunta abierta a las profesoras

En la entrevista todas las docentes, creen que son docentes por vocación. Asisten a más de dos cursos de superación docente al año. También reconocieron que dejan huella en los alumnos para su vida. Así también que su método de enseñanza promueve la reflexión y el pensamiento crítico en los alumnos. La actitud hacia los alumnos es de compromiso. Se involucran afectivamente con los estudiantes. Premian los logros de los estudiantes, mediante el reconocimiento de su trabajo dentro y fuera de clase. Siempre resuelven dudas con una actitud de amabilidad. Consideran que tienen un trato afable con los estudiantes. Jamás castigan a los alumnos, solo utilizan el dialogo para resolver conflictos. Siempre tratan de ponerse en el lugar de los alumnos cuando les plantean un problema los alumnos.

Conclusiones

A partir de los resultados podemos decir que las creencias en el caso de los estudiantes acerca de los rasgos que se destacan en un profesor de excelencia particularmente del laboratorio de química en la ESIQIE son, por una pate, las competencias profesionales: conocimiento del contenido de enseñanza, conocimiento didáctico del contenido, actividades y tareas, aprendizajes del alumnado, evaluación, respecto al proceso de evaluación, gestión y organización de la clase, capacidad de liderazgo y relación del profesor y autoeficacia creativa docente.

A estos rasgos circunscritos en la encuesta se agregan, los que, de manera espontánea añaden los estudiantes, que son: dominio del contenido, explicación clara, preparación de la enseñanza, atmósfera en clase y afectividad, aprendizajes significativos y flexibilidad en la evaluación. Como se observó los estándares institucionales sobre lo que debería ser un excelente profesor quedan rebasados con las características que los estudiantes atribuyen a los profesores de excelencia del laboratorio de química.

En el caso de los docentes sus creencias sobre lo que es un excelente profesor del laboratorio de química también integran las competencias profesionales definidas en la encuesta y a estos se adhieren la vocación, la actualización, la meta de proporcionar conocimientos significativos que transformen la vida de los estudiantes, el empleo de métodos de enseñanza que promuevan los procesos reflexivos y el pensamiento crítico, una actitud de compromiso con el aprendizaje de los estudiantes, de reconocimiento de su trabajo dentro y fuera del aula y la disposición amable y permanente para aclarar las dudas.

En conclusión, podemos decir que ambos orbes de creencias se estructuran por las dimensiones de competencias profesionales, manejo de contenidos, conocimiento de la didáctico, aprendizaje significativo, afectividad y métodos de enseñanza.

Referencias

Bruns, B. y Luque J. (2014). Profesores excelentes. Cómo mejorar el aprendizaje en América Latina y el Caribe. Banco Internacional de Reconstrucción y Fomento/Banco Mundial, pp. 34 – 38.

Dávalos, M. (2018). Creencias, propósitos y acciones sobre la enseñanza en docentes de la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), PSICUMEX, 2007-5936 pp. 22-39 Recuperado el 27 febrero de 2023 de https://doi.org/10.36793/psicumex.v8i1.268

Guzmán, E. (2016). Excelencia académica y compromiso organizacional de docentes en una institución de educación privada en México. EDETANIA 50. 0214-8560 PP 85-100. Recuperado el 1 de marzo de 2023 de https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6039915.pdf

Hernández, R. (2010). Metodología de la Investigación 5 Ed. Mc. Graw Hill, pp. 346-348.

Instituto Politécnico Nacional (2003). Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. Materiales para la Reforma. IPN pp. 53-54.

Instituto Politécnico Nacional, (2022). Reglamento de las condiciones interiores de trabajo del personal académico del Instituto Politécnico Nacional. Recuperado el 8 de febrero de 2023 de https://www.aplicaciones.abogadogeneral.ipn.mx/reglamentos/reg_condiciones_academicas.pdf

Rodríguez, I. (2017). Hacia un modelo de autoeficacia docente en educación primaria secundaria y bachillerato. Tesis de doctorado. Universidad de Madrid. España.

Solís, C. (2015). Creencias sobre enseñanza y aprendizaje en docentes universitarios: Revisión de algunos estudios. Propósitos y Representaciones, pp. 227-260. Recuperado el 14 de marzo de 2023 de http:// dx.doi.org/10.20511/pyr2015.v3n2.83

Supo, J. (2015). Seminario de análisis de datos categóricos y variables discretas. Modulo IV. Muestreo por niveles de investigación. [Programa ADACA - Análisis de Datos Categóricos y Variables Discretas]. YouTube. Recuperado el 20 de febrero de 2016 de https://www.youtube.com/watch?v=mI89fff8RJ8

Incorporación de *e*-portafolio y las plataformas educativas gratuitas para modernizar la entrega y su evaluación, en una materia humanística, en la carrera de ingeniería química. Caso ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*

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

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
01/junio/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
e – portafolio,
materia humanística,
ingeniería química,
escuela pública

Keywords:
e – portfolio,
humanities subject,
chemical engineering,
public school

RESUMEN

Se presentan los resultados de la incorporación del *e*-portafolio para la modernización de este documento y el uso de una plataforma educativa gratuita para facilitar la entrega de este instrumento dentro de la evaluación cualitativa de los aprendizajes de los estudiantes en la materia Comunicación Oral y Escrita impartida en el primer semestre a estudiantes de las tres carreras que oferta la ESIQIE. Digitalizar el portafolio de evidencias, mejorar el porcentaje de entrega, facilitar su retroalimentación usando las herramientas de la plataforma ESIQIE–Virtual y desarrollar las competencias comunicativas del alumno; fueron los objetivos principales de esta investigación al instaurar un nuevo esquema de evaluación para la materia en cuestión. Los resultados parciales y globales obtenidos con esta nueva forma de trabajo fueron alentadores y la buena aceptación del alumno para esta modalidad de trabajo, ha sido motivante para seguir incorporando las TIC en la educación.

ABSTRACT

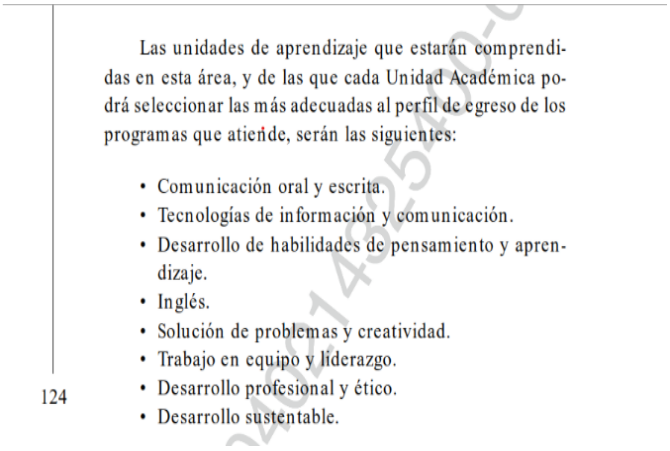
The results of the incorporation of the *e*-portfolio for the modernization of this document and the use of a free educational platform to facilitate the delivery of this instrument within the qualitative evaluation of student learning in the subject Oral and Written Communication are presented. Given in the first semester to students of the three careers offered by the ESIQIE. Digitize the evidence portfolio, improve the delivery percentage, facilitate feedback using the tools of the ESIQIE - Virtual platform and develop the student's communication skills; were the main objectives of this research when establishing a new evaluation scheme for the matter in question. The partial and global results obtained with this new way of working were encouraging and the good acceptance of the student for this modality of work has been motivating to continue incorporating ICT in education.

Introducción

Uno de los retos que se han presentado en la última década en la docencia de la educación superior, es la modernización, innovación e incorporación de los avances tecnológicos que se han manifestado en todo el mundo, así como dinamizar los procesos educativos en su conjunto. Sabedores de estos cambios, en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) se inició una cruzada de gran nivel para incorporar nuevas visiones educativas, complementar las formas de evaluación que habían caracterizado a esta casa de estudios y mantener el ritmo en la incorporación de tecnologías novedosas, a sus funciones sustantivas. Y es precisamente que dentro de los lineamientos del Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN desde el 2004, se indica que una de las características de esta casa de estudios, es que su labor debe estar centrada en un tipo de aprendizaje que promueva una formación integral de alta calidad científica, tecnológica y humanística (MEI, 2004,73) y ser la guía del trabajo cotidiano de su comunidad.

En este documento, se concibe al docente como la guía, facilitador y acompañante en el proceso educativo del alumno, que dedica tiempo al diseño y planeación de experiencias de aprendizaje que permitan la formación que demanda la institución (MEI, 2004, 74). Además, se señala que el Campus Virtual tendrá un papel relevante y se integrará de forma novedosa en planes y programas de estudio (MEI, 2004, 83) y que se incorporarán las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) dentro de las clases diarias acorde a los procesos formativos de los estudiantes en todos los niveles educativos donde el IPN oferta carreras (MEI, 2004, 103).

Con esta nueva visión, la transformación y modernización de las actividades académicas en esta institución, iniciaron con la actualización y flexibilización de los planes de estudio de todas las carreras que se ofrecen en el nivel de educación superior, siendo la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) una de las escuelas que inició estos trabajos desde el 2008 y culminaron en el 2010 con nuevos planes de estudio, que consideraron los lineamientos sugeridos por el Acuerdo de Tepic y el proyecto TUNNING establecidos para las carreras de Ingeniería Química en América Latina. En este mismo documento, se consideraron tres áreas de formación que fueron la base para el rediseño y actualización de los planes de estudio en el nivel de educación superior y en ellas, se encuentra el Área de Formación Institucional, donde se considera el desarrollo de las competencias básicas, así como las actitudes, habilidades y valores para el desempeño en una sociedad en constante transformación. En ella se incluye el desarrollo de lenguajes, capacidades de comunicación y habilidades de pensamiento y aprendizaje (MEI, 2004, 117) y dentro de las unidades de aprendizaje que se consideraron, se encuentra Comunicación Oral y Escrita como se muestra en la Figura 1:



124

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.

Figura 1. Unidades de aprendizaje consideradas en el área de formación institucional. Fuente: captura de pantalla del (MEI, 2004).

Por tal motivo, desde el 2010 se iniciaron las actividades para impartir esta materia en el primer semestre, en las tres carreras que se imparten en ESIQIE, a saber: Ingeniería Química Industrial (IQI), Ingeniería Química Petrolera (IQP) e Ingeniería en Metalurgia y Materiales (IMM) y además, se incorporó el concepto de evaluación cualitativa como el complemento necesario para crear un esquema de evaluación integral de las evidencias de los estudiantes, para darle el marco de evaluación que corresponde a una materia de corte socio – humanístico.

La inclusión de este concepto implicó un cambio muy drástico para el trabajo docente de todos los miembros de la academia socio – humanística; pues conocer nuevas estrategias e instrumentos de evaluación centradas en el proceso de aprendizaje del alumno, significó un problema en su aceptación, adaptación y puesta en marcha. La mayoría de los docentes que laboran en el IPN - y en especial en la ESIQIE - tienen centrada su evaluación en el uso de las pruebas objetivas y/o exámenes tipo departamental que tradicionalmente han sido aplicados por muchas décadas para evaluar el dominio de conocimientos teóricos y procedimentales.

Toda esta innovación educativa en la práctica docente en el IPN presentó fuertes resistencias en un porcentaje muy amplio de la planta de profesores que impartían esta materia. Por un lado, aquellos catedráticos con mayor antigüedad y forma de evaluación tradicional no deseaban abandonar sus prácticas docentes y aquellos maestros más jóvenes, lamentablemente carecen de la formación psico – pedagógica para desempeñar las nuevas actividades docentes plasmadas en el MEI, aún y cuando presentan niveles de altos de estudios.

Para una planta docente tradicionalista, se presentaba el reto de evaluar, o mejor dicho *valorar*, los logros de los estudiantes y diseñar actividades de aprendizaje que reflejen estos avances, lo cual, no fue una tarea fácil para muchos de ellos.

Desde el inicio de los cursos de esta unidad de aprendizaje, se presentaron retos importantes en el seno de la Academia de Integración Básica (AIB) que es la encargada de la ejecución de las clases oficiales en el Departamento de Formación Básica (DFB) de la ESIQIE, pues se tuvieron que tomar acuerdos para: a) elegir el tipo de instrumento de evaluación más apropiado para realizar esta evaluación cualitativa, b) el formato de entrega más favorable para su manejo físico, c) el número de evidencias que contemplaría, d) los lineamientos para su elaboración y e) la relación de las evidencias que se propondrían con los temas oficiales del curso, entre las características más importantes. Después de varias reuniones de academia y de analizar diversas propuestas presentadas por los docentes de ésta; se acordó trabajar con el Portafolio de Evidencias (PE), con formato de entrega físico y que contemplara evidencias de los temas de los tres parciales de la materia. Para definir el número de evidencias y los lineamientos para su elaboración, se concedió a los docentes la libertad de cátedra para fijarlos con los grupos que atendía y de acuerdo con las actividades propias de cada profesor. Estos acuerdos fueron aceptados desde el 2012 cuando se iniciaron los cursos de la unidad de aprendizaje, pero con el paso de los años han cambiado con las aportaciones personales de cada profesor que ha impartido la unidad de aprendizaje.

Tomando como base este acuerdo, se consideró el término del PE, acorde con (Pérez, 2022) como la recolección, colección, acervo de productos, documentos y/o evidencias, seleccionadas de manera intencionada por el docente y desarrollados y elaborados por el alumno, sobre los temas oficiales del programa oficial de la materia, como la construcción teórica central para iniciar la incorporación de esta forma de evaluar a la unidad de aprendizaje señalada. Para el diseño de este instrumento, se consideró incorporar varias características deseables como lo propone (Argudín, 2007) y (Parodi, 2022) y fueron: a) ser periódico para mostrar los avances del alumno a lo largo del ciclo escolar; b) ser diversificado y variado en los tipos de evidencias para reforzar los conocimientos teóricos del programa de estudios vigente; c) incluir diversas actividades que involucren todos los estilos de aprendizaje en el alumno e d) incluir, conocimientos previos para consolidarlos. 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 General de Estudios (RGE) vigente en el IPN (IPN, 2006, Art. 64, 65), y con estos cambios, se diseñó un esquema de evaluación integral que presente los avances del estudiante, en ambas categorías.

Otro de los movimientos que implicó la creación del nuevo esquema de evaluación integral, es otorgar el peso más apropiado para las dos categorías que se evaluarían: la cuantitativa y la cualitativa. Afortunadamente, en las reuniones de academia se logró el consenso de los miembros de la AIB para asignar pesos equitativos: a) 50% para los exámenes tipo departamental y 50 % para el *e*-portafolio de la materia. Esta nueva forma de evaluación se convirtió en toda una innovación dentro del DFB, lo que colocó a esta academia como una de las que tomó decisiones audaces al cambiar la evaluación tradicional y darle una nueva visión de modernidad.

Sin embargo, el resto de las academias del departamento emitieron comentarios desfavorables para esta decisión, indicando que, con esta medida, se "abaratarían" las calificaciones de la materia. Sin embargo, varios de los profesores de la AIB tomamos estos comentarios como uno de los retos a vencer y demostrar que la evaluación cualitativa puede ser una zona de oportunidad para el trabajo docente y sobre todo para el alumno. Además, demostrar que el diseño de las evidencias de aprendizaje reflejaría las habilidades comunicativas señaladas en el programa oficial de la materia y que el alumno necesita desarrollar durante su formación profesional.

Es lamentable que en estas épocas educativas, todavía existan comentarios adversos hacia las innovaciones tanto en el ámbito pedagógico como de evaluación, toda vez que existen muchas evidencias del uso del *e*-portafolio en el nivel de educación superior como el caso de (Barberá, 2006) quien aplicó este instrumento en estudiantes de psicología o bien como lo indica (Agrá, 1993) sobre su uso en estudiantes del posgrado en línea en la Universidad de Santiago de Compostela, España, además de la experiencia señalada por (Dino, 2017) para usarlo como una opción de titulación en escuelas normales o bien, la experiencia realizada por (Fosado, 2018) para la materia Desarrollo Sustentable en la UASL en México, en un proyecto multidisciplinario que involucró estudiantes de la carrera de Ingeniería Mecatrónica y que usaron plataformas multimedia para soportar su investigación; por mencionar sólo algunos ejemplos de las investigaciones que se han realizado sobre este tema.

Por otro lado, considerar las bondades que ofrecen las plataformas educativas gratuitas dentro de la modernización de la labor docente en las escuelas del nivel superior, implica la capacitación del docente en nuevas herramientas de la Web 2.0, mejorar sus

competencias digitales y usar estas opciones de forma continua para explotar cada una de ellas en beneficio de su docencia y del aprendizaje de sus estudiantes. En este mismo sentido, la autora coordina una plataforma educativa llamada ESIQIE – Virtual - basada en el software libre MOODLE - que opera desde el 2012 en la realización de exámenes de diagnóstico de conocimientos previos de Matemáticas, en estudios poblacionales (Aguirre, 2017) y muestrales (Aguirre, 2015) y aprovechando la experiencia obtenida en estos proyectos; ahora se abre la opción de usarla como el soporte tecnológico que permita alojar la entrega del *e*–portafolio de la materia Comunicación Oral y Escrita y así lograr la diversificación de este sitio hacia materias de corte humanístico.

Del mismo modo, el proceso de migración del PE elaborado y entregado en papel que se ha realizado desde el 2014 hasta el 2019 para esta materia (Aguirre, 2022) implica poner a prueba las habilidades digitales del alumno para: a) la elaboración del mismo documento pero ahora en formato digital, b) considerar lineamientos específicos para su elaboración en computadora, c) usar programas de aplicación específicos en la elaboración de sus evidencias y finalmente, d) explorar y manejar apropiadamente el ambiente virtual que presenta una plataforma educativa, son las actividades que los estudiantes deberán aprender y ejecutar a lo largo de los semestres en los que se llevó a cabo esta investigación. Por ello, la guía, apoyo y asesoría del docente fueron fundamentales para el logro de los objetivos principales que se plantearon para este estudio y así conjugar los lineamientos marcados en el MEI del IPN, como usar el Campus Virtual en la realización de actividades de aprendizaje que fomenten habilidades comunicativas individuales y grupales.

Siendo la ESIQIE una institución que atiende 1,000 estudiantes de nuevo ingreso cada Agosto a las tres carreras que ofrece y de 35 – 40 alumnos en promedio por grupo, tanto en el turno matutino como vespertino; el uso de herramientas informáticas y computacionales dejo de ser una zona de oportunidad para convertirse en un apoyo importante a través del uso de diversas plataformas educativas – como Teams, Google Classroom o Edmodo – para dinamizar los procesos de enseñanza – aprendizaje, colocar evidencias de aprendizaje, crear exámenes en línea y así soportar los sistemas de evaluación integrales para la acreditación de las unidades de aprendizaje que conforman los programas académicos.

Una característica que se mantuvo con respecto al trabajo realizado anteriormente con el PE en papel (Aguirre, 2022), fue darle un nombre especial a las evidencias que lo formaron y llamarlas "*tareas – reto*", pues la autora consideró que una actividad de aprendizaje debe presentar un cierto grado de reto en su realización para que tenga significado real para el alumno y fomente el aprendizaje significativo para él. Pero, sobre todo, en el diseño de este *e*–portafolio se consideró el contexto en el que se mueve el alumno y en el que se desenvolverá cuando se incorpore al campo laboral y por ello, algunas evidencias y/o tareas reto, están diseñadas bajo esta visión profesional

Metodología

Los trabajos de la unidad de aprendizaje Comunicación Oral y Escrita; iniciaron a partir del 2012. En los ciclos escolares de este año y hasta el 2019, se consideraron 15 semanas efectivas de clases y la realización de tres exámenes parciales escritos tipo departamental, en fechas establecidas por el DFB, que fueron considerados dentro de la evaluación cuantitativa de la materia. Gracias al acuerdo de la AIB, al conceder al docente la libertad de cátedra para definir el número y tipo de evidencias y/o trabajos a considerar para el *e*–portafolio dentro del nuevo esquema de evaluación integral; la autora diseñó 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, considerando en la planeación didáctica, las competencias generales y específicas de la asignatura, las competencias básicas señaladas en el área de formación institucional y el perfil de egreso de las carreras que se imparten en la ESIQIE. Se acordó con los alumnos que la fecha de entrega del *e*-portafolio fuera en días anteriores a la semana de los exámenes parciales tipo departamental. Esta propuesta de trabajo inició en el año 2018 y continuó hasta el 2019, en que se presentó la pandemia del SARS – CoV 2 (COVID -19) y se suspendió temporalmente el estudio.

Al igual que en los años anteriores, ahora se creó un documento *digital* específico donde se presentaron: a) el listado de las evidencias y/o tareas – reto que los alumnos deberían elaborar, b) la descripción de cada una de ellas, c) la codificación para cada evidencia y d) la forma de evaluación para cada una de las 15 actividades que conformaron el *e*–portafolio, a través de una lista de cotejo. Se aprovechó una de las zonas de oportunidades del PE y se incorporó el uso de programas de aplicación específicos para evidencias puntuales. Este documento digital se colocó en la plataforma ESIQIE–Virtual para que los alumnos tuvieran acceso a él desde la segunda semana de clases, junto con otro documento *digital* con los lineamientos para la elaboración de documentos del curso, se indicó la observancia de las normas del aparato crítico y el uso de las normas de APA para reportar las diversas fuentes de información consultadas.

Por lo que respecta al uso de la plataforma ESIQIE – Virtual, la autora creó el curso de Comunicación Oral y Escrita y dentro de este espacio, se crearon: a) los espacios para cada uno de los grupos para la materia como grupos separados, b) se programó una actividad de MOODLE llamada "tarea" como el espacio para la entrega del documento digital respectivo y c) se programaron los días, fechas y horarios específicos para la entrega del PE digital. Además, la profesora titular del curso creó usuarios y contraseñas para acceso al sistema para cada uno de los alumnos inscritos en los grupos oficiales, mediante el uso de una página web de propósito específico alojada en el servidor. En el espacio del curso, se creó una carpeta específica donde se colocaron los documentos digitales ya mencionados, así como los lineamientos para la elaboración de documentos del curso y materiales digitales de apoyo para los alumnos.

Uno de los cambios más importantes dentro de este proyecto de investigación, fue la necesidad de entrenar a los estudiantes en varios aspectos muy puntuales para el uso de la plataforma: a) el nombre que debería tener su archivo, b) la obligación de cumplir con el tamaño máximo del archivo, c) el uso adecuado de imágenes libres de autoría y d) la reducción en el tamaño de las imágenes usadas Esto aspectos fueron de suma importancia, pues facilita al profesor la identificación del archivo con el nombre del alumno y cumplir con los límites de tamaño de archivo que presenta la plataforma.

Esta propuesta de trabajo se realizó durante el semestre Agosto – Diciembre del 2018 con 2 grupos oficiales (70 estudiantes) de la carrera de IQI y Enero – Junio del 2019 con 2 grupos oficiales (60 estudiantes) de la carrera de IQI, que fueron asignados a la profesora titular.

En el semestre del 2018, la evaluación y retroalimentación de cada una de las evidencias que conformaron el *e*–portafolio, se realizó a través de la lista de cotejo digital y este documento se colocó en el espacio digital personal del alumno, posterior a la fecha de entrega del primer parcial y antes de la entrega del segundo parcial. Esto con la intención de que el estudiante revisara sus avances, errores u omisiones en su primera entrega y mejorara la segunda y tercera entregas.

Durante el semestre Enero – Junio del 2019, las actividades de retroalimentación y evaluación de cada una de las evidencias del *e*–portafolio se realizaron directamente en el archivo del alumno y calificación global de esta actividad, se colocó en el espacio de comentarios que la plataforma de ESIQIE – Virtual ofrece para ello.

El tipo de estudio que se realizó fue:

Muestral. Ya que se consideraron los alumnos oficialmente inscritos en el 1er. semestre que fueron asignados a la autora en los periodos escolares ya indicados;

De campo. Ya que se obtendrían datos directos de los participantes en la realización del *e* – portafolio y uso de la plataforma educativa ESIQIE – Virtual;

Longitudinal. Ya que la aplicación de la propuesta de trabajo se realizó a lo largo de 15 semanas de clase en los dos semestres ya señalados;

Descriptivo. Ya que el objetivo del estudio fue: a) mejorar el porcentaje de entrega del *e*–portafolio, b) desarrollar las habilidades de comunicación señaladas en el curso formal, c) cumplir con la retroalimentación a las evidencias de todos los *e*-portafolios y d) valorar de los espacios digitales que otorga la plataforma educativa ESIQIE–Virtual en la revisión de documentos específicos;

Exploratorio. Ya que es la primera vez que se realiza una experiencia académica de este tipo en la academia de AIB del DFB de la ESIQIE,

Piloto. Ya que al ser la primera vez que se realiza este tipo de experiencia académica;

Las variables que se incorporaron en el nuevo esquema de evaluación integral en el semestre Agosto – Diciembre del 2018 de esta experiencia, fueron de tipo:

- cuantitativas, a) el porcentaje de entrega del *e*–portafolio y b) la retroalimentación de todas las evidencias de los alumnos, en tiempo y forma y
- cualitativas, a) valorar el desarrollo de las habilidades comunicativas de los alumnos mediante los productos entregados.

Para el semestre Enero – Junio 2019, las variables con las que se trabajó fueron:

a) cuantitativas, a) el nivel de calificaciones obtenidas en el *e*–portafolio;
b) cualitativas, a) valorar la interacción de los alumnos con los espacios digitales que ofrece la plataforma de ESIQIE – Virtual para este efecto.

Resultados y discusión

El documento digital que presentó las evidencias de aprendizaje que los alumnos deberían de realizar para el PE en cada parcial, tuvo el siguiente formato que 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 *e*-portafolio de la materia de Comunicación Oral y Escrita.

Como se puede apreciar en la imagen anterior, además de la migración del PE en papel al documento digital, se aprovechó para colocar en el listado de evidencias las páginas web para el uso de programas de computadora de propósito específico como CmapTools, Canva o Resize My Pictures y se incluyeron las ligas donde los alumnos descargaron los programas sugeridos.

En la Figura 3, se presenta la página web con la que se realizó el registro de los alumnos oficialmente inscritos al sistema ESIQIE – Virtual:

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

Posterior al llenado de la página web, el sistema otorga al estudiante su usuario y contraseña para acceder al sistema, como se presenta en la Figura 4:

Figura 4. Captura de pantalla de la clave de usuario y contraseña para el usuario.

En la Figura 5, se presenta el listado de usuarios y contraseñas para los alumnos inscritos en los grupos oficiales. Este listado se realizó como una medida de prevención a futuro, pues la experiencia de la autora en el manejo de plataformas educativas durante 10 años, ha demostrado que – con mucha frecuencia y a lo largo del semestre - los alumnos pierden sus usuarios y contraseñas y eso les impide entrar al sistema para colocar sus tareas o realizar sus exámenes y ejercicios del curso formal.

Lista de Usuarios MOODLE Grupo: 1IV3 Comunicación Oral y Escrita Ciclo: Agosto – Diciembre 2018

No.	Nombre del Alumno	Correo electrónico	Usuario	Contraseña
1	ANGELES VAZQUEZ MARIEL ALEJANDRA	marielenovac2599@gmail.com	Maangeles_v42	Maanva.787
2	ARANA ALCANTAR VANIA JANET	vaniaa1ar78@gmail.com	Vaarana_a46	Vaaral.877
3	CABALLERO ORTEGA JOSE MAREA	caballero.ortega.jose.1am@gmail.com	Jocaballero_o13	Jocaor.553
4	CAMPUZANO GALLARDO ROSY ALEJANDRA	alejandracaallardo07@gmail.com	Rocampuzano_g57	Rocaga.931
5	CARRASCO LAMAS PAOLA NICOLE	pcrayola20@gmail.com	Pacarrasco_l25	Pacala.900
6	CORNEJO VEGA JOSE RICARDO	joericardo.cornejov@gmail.com	Jocornejo_v29	Jocove.734
7	DAVILA BELTRAN LUPITA ZOE	lupitazoe02@gmail.com	Ludavila_b90	Ludabe.672
8	GARCIA FRAGOSO GAEL	gaelfragosco@gmail.com	Gagarcia_f80	Gagarfr.725
9	GARRIDO RUIZ KAREWIT	klarita5ruiz@gmail.com	Kagarrido_r82	Kagaru.594
10	HERNANDEZ CIRIGO FRIDA ELIZABETH	frida040402@gmail.com	Frhernandez_c11	Frheci.549
11	LUCAS MENDOZA DAJANNY JIMENA	l.deja2626@gmail.com		
12	LUGO MENDEZ SARA ISHA	alugomendez111@gmail.com		
13	MARTINEZ GOMEZ JANETH ALEJANDRA	ospand6b13@gmail.com	Jamartinez_g23	Jamago.167
14	MEDINA REYES BRENDA ITZEL	itzel091234@gmail.com	Brmedina_r33	Brmere.421
15	MERIDA HERNANDEZ YHOALIBETH	Yhoali846@gmail.com	Yhmerida_h91	Yhmehe.218
16	PINEDA MARTINEZ ERIK OSVALDO	Erikopineda3a@gmail.com	Erpineda_m83	Erpima.265
16	PLAZA IBARRA CLAUDIA ITZEL	ibarraclau06@gmail.com	Ciplaza_i89	Ciplib.981

Figura 5. Captura de pantalla del listado de claves de usuario y contraseña de los alumnos por grupo oficial.

En la Figura 6, se observa la creación del curso de Comunicación Oral y Escrita dentro de la plataforma de ESIQIE - Virtual

Figura 6. Captura de pantalla para la Creación del espacio para la materia de Comunicación Oral y Escrita en el sitio ESIQIE - Virtual.

En la Figura 7, se presenta la creación de los espacios respectivos para la colocación del portafolio digital para la materia, para cada uno de los parciales del curso.

Figura 7. Captura de pantalla para la creación de los espacios para la entrega del *e* – portafolio la materia de Comunicación Oral y Escrita en el sitio ESIQIE - Virtual.

En la figura 8, se presenta la descripción de la actividad, fechas de entrega y características del tamaño del archivo.

Figura 8. Captura de pantalla de las instrucciones para la entrega del *e*–portafolio la materia de Comunicación Oral y Escrita en el sitio ESIQIE - Virtual.

En la figura 9, se presenta la galería de documentos con el nombre que se solicitó para los archivos digitales. Es importante señalar que se consideraron las normas computacionales para asignar nombres a los archivos ya que esto facilita el control dentro de la plataforma, identificar con mayor rapidez el grupo al que pertenece al alumno y la materia que cursa.

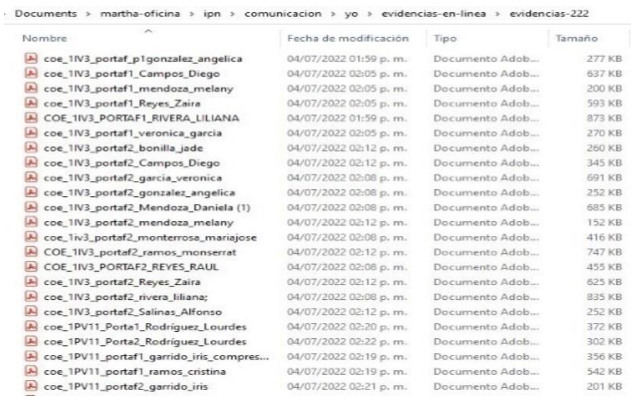


Figura 9. Captura de pantalla del concentrado de archivos del *e*-portafolio de curso de la materia de Comunicación Oral y Escrita en el sitio ESIQIE - Virtual.

El porcentaje de entrega de los *e*–portafolios por parte de los alumnos inscritos en los grupos oficiales de la materia fue del 95%, superando al porcentaje que se obtuvo en experiencias anteriores con la entrega en papel de este documento y que se documentó en (Aguirre, 2022). Uno de los comentarios de los estudiantes sobre la puntualidad en la entrega de sus productos, se basó en la anticipación – tres semanas – con la que se les entregó el documento digital y eso les permitió organizar sus actividades personales y contemplar las tareas escolares de las otras materias que cursan, para realizarlas con más anticipación.

Otro de los comentarios de los jóvenes, fue que, al ser un documento digital, les ofreció mayor facilidad de elaboración al dejar de escribir, dibujar, pegar imágenes impresas, etc. Es importante señalar que el 5% de los alumnos que no entregaron la actividad señalada, fueron alumnos que, aún inscritos en el curso, no se presentaron ni a las clases presenciales ni tramitaron usuario ni contraseña.

En la figura 10, se presenta la codificación que se solicitó para cada una de las evidencias del *e*–portafolio, haciendo énfasis en que el alumno debería elaborar cada evidencia, en una hoja separada del procesador de textos.

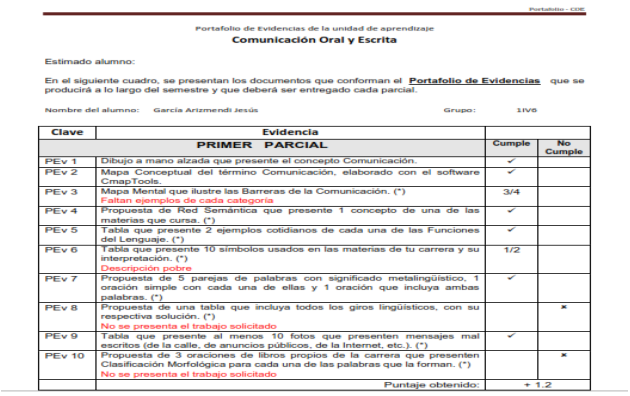
T.R. 5

Palabra	Silaba tónica	Tipo de acento	Clasificación por silaba tónica
Química	Quí -mi -ca	Ortográfico	Esdrújula
Materia	Ma- te- ria	Prosódico	Grave
Sólido	Só- li- do	Ortográfico	Esdrújula
Fenómeno	Fe- nó- me- no	Ortográfico	Esdrújula

Figura 10. Captura de pantalla de la codificación de las evidencias del *e*-portafolio de curso de la materia de Comunicación Oral y Escrita en el sitio ESIQIE - Virtual.

En este sentido, el cumplimiento en la codificación de cada una de las evidencias del *e*–portafolio, en cada parcial, fue del 97%. Esta particularidad en la elaboración de los productos fue un detalle novedoso para los alumnos y posterior a la explicación como una justificación de tipo profesional y guía del docente, fue realizada y aceptada por parte de los alumnos.

En la figura 11, se presenta la evaluación digital - mediante la lista de cotejo - que se realizó para cada uno de los *e*–portafolios y que se entregó a los alumnos durante el semestre Agosto – Diciembre del 2018, con comentarios específicos para cada una de ellas.



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 Arizmendi 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.		×
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		×
	Puntaje obtenido:	+ 1.2	

Figura 11. Captura de pantalla de lista de cotejo para la evaluación de evidencias del *e*-portafolio de la materia de Comunicación Oral y Escrita.

Durante el semestre Enero – Junio del 2019, la valoración de los productos realizados por los alumnos se realizó usando las herramientas que ofrece la plataforma educativa con cuadros de texto para comentarios específicos y signos especiales para señalar la aprobación o rechazo de la información colocada en cada evidencia del *e*–portafolio. Todos estos comentarios y/o señalamientos, se grabaron en el archivo del alumno y posteriormente, fueron revisados por ellos, dentro del espacio personal que le ofrece la plataforma y revisar la calificación definitiva para esta actividad e incluirla a la categoría de la evaluación cualitativa que se acordó al inicio del curso formal (Figura 12 y 13).
En los dos semestres en los que se aplicó la propuesta de trabajo del *e*–portafolio, se mejoró el tiempo de entrega de la retroalimentación de cada una de las evidencias de todos los portafolios, fluctuando entre 3 y 5 días hábiles después de la fecha de entrega. En ambos casos, las facilidades que otorga el manejo de la computadora fueron grandes ventaja para el trabajo de oficina del docente; pues en el semestre Agosto – Diciembre del 2018, se revisó de forma simultánea el archivo del alumno y el llenado de la lista de cotejo, las cuáles fueron actividades que se realizaron muy rápido y ahorró tiempo de gabinete al docente.

Del mismo modo, en el semestre Enero – Junio del 2019, el espacio que ofrece la plataforma de MOODLE para la revisión de documentos digitales es muy intuitiva, ofrece diversas herramientas para la revisión y colocar comentarios en cada una de las hojas del mismo documento y además ofrece un espacio aparte para colocar comentarios generales para todo el archivo. Toda esta información se guarda automáticamente y el estudiante puede realizar la revisión de su trabajo, al momento de entrar a su sesión en la plataforma.

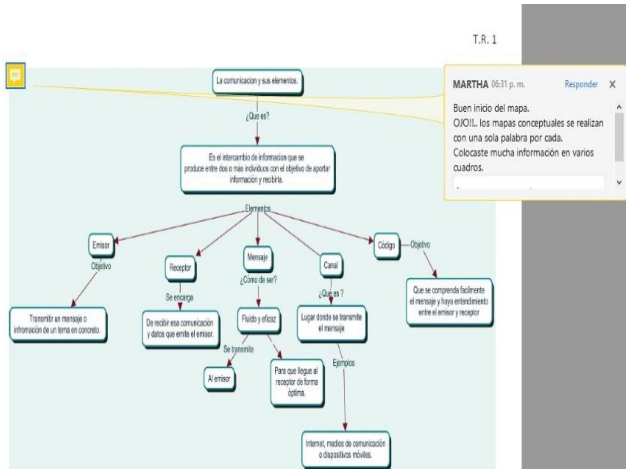


Figura12. Captura de pantalla comentarios favorables en la evaluación de evidencias del *e*-portafolio de la materia de Comunicación Oral y Escrita.

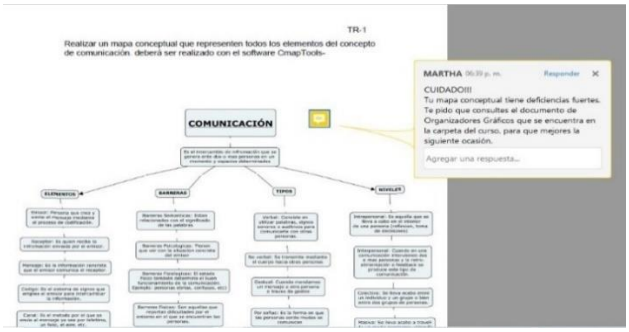


Figura 13. Captura de pantalla comentarios de alerta en la evaluación de evidencias del *e*-portafolio de la materia de Comunicación Oral y Escrita.

Después de una revisión sobre diversas experiencias en el uso de esta forma de evaluación cualitativa e identificar todas las experiencias indicadas en el uso del PE tanto en papel como en formato digital, se visualiza una zona de oportunidad para la autora para revisar cuidadosamente la información de los aspectos exitosos que otros investigadores señalan en sus trabajos, para mejorar el diseño de los siguientes PE que se realicen a futuro.

Otro de los retos que se presentaron en la aplicación de esta propuesta, fue la valoración de las competencias digitales de los estudiantes al inicio del curso para verificar que cuentan con conocimientos teóricos y procedimentales que les permitan la elaboración óptima de archivos digitales y el manejo de plataformas educativas. Además, se obtuvo información inicial sobre el comportamiento del sistema informático, identificar fortalezas y debilidades en aspectos de tipo técnicos como el tamaño y cantidad de archivos que se pueden colocar en este tipo de plataformas.

Conclusiones

Considerar cambios de tipo tecnológico dentro del trabajo cotidiano de un docente de educación superior y más dentro del IPN, implica tener audacia y una fuerte formación computacional para incorporar las plataformas educativas gratuitas como un apoyo para la evaluación cuantitativa y cualitativa de materias humanísticas dentro de una carrera de ingeniería dentro del IPN. Siendo la ESIQIE una escuela sumamente tradicional, incorporar este tipo de innovaciones puede tener riesgos en su ejecución, ya que encontrar un espacio en los centros de cómputo dentro de una escuela pública para realizar actividades fuera de los horarios oficiales programados, es todo un reto administrativo.

En el caso de la migración del PE en papel a incorporar el *e*–portafolio como una opción para valorar el desarrollo de las habilidades comunicativas de los alumnos de primer año de las carreras que imparten en esta casa de estudios, ha sido una experiencia innovadora y motivante para mantener y mejorar en los próximos años e incorporar especificaciones de tipo tecnológico y/o pedagógico, para fortalecer la valoración del trabajo continuo del alumno a lo largo de las semanas del curso formal. Como valor agregado para esta experiencia se ofreció asesoría en las competencias digitales básicas que presentaron los alumnos al inicio del curso; ya que muchos de ellos tuvieron que realizar actividades nuevas con el procesador de textos, lo que implicó tiempo de acompañamiento digital al alumno por parte del docente. Esto invita a la autora a realizar nuevas investigaciones relacionadas con el desarrollo de competencias digitales a través de los productos que conforman el *PE* a futuro, para una materia humanística.

Lamentablemente, existieron opiniones desfavorables de otros profesores de la AIB o de otras academias del DFB, en torno a que estas nuevas formas de trabajo digital, duplicaban el tiempo de revisión de las tareas y/o trabajos de los alumnos. Sin embargo, basada en la experiencia de la autora, en el tema de la retroalimentación de las evidencias de los alumnos y valoración del *e*-portafolio, el ahorro del tiempo administrativo y de oficina en la valoración de los trabajos digitales de los estudiantes, estriba en el buen nivel de las competencias digitales del profesor hacer buen uso de las herramientas digitales de las plataformas digitales y así, revisar las evidencias en el mismo tiempo que se hicieran en papel.

Un aspecto relevante de este trabajo es la eliminación total del uso de papel y la liberación del espacio de almacenamiento de las evidencias de los estudiantes, en comparación cuando se trabaja en papel.

Ahondando en este tema, es importante señalar que la revisión y retroalimentación de las evidencias de los alumnos en una materia de corte socio – humanístico es de suma importancia y que estos comentarios pueden ser un simple signo de aceptación “palomita” o un signo de rechazo “X” y con ello, la revisión de las tareas y/o trabajos llevaría poco tiempo; pero con esta filosofía de calificación, el alumno carece de información sobre su desempeño por parte del profesor titular de la materia. En cambio, con la revisión del *e*–portafolio usando plataformas digitales, se pueden colocar comentarios sobre: la forma del trabajo realizado, la calidad de la información colocada, la pertinencia del documento entregado acorde con el listado entregado al inicio del semestre y sobre todo, valorar la relación de los productos entregados con el logro de sus habilidades de comunicación para la materia y estas actividades, sí requieren de mayor tiempo de evaluación pero son necesarias para fortalecer el proceso de aprendizaje del alumno.

Muchos de los comentarios de los alumnos que se consideraron importantes para resaltar, no están relacionados tanto con la calificación del *e*–portafolio, sino con: a) el agrado de recibir comentarios personalizados para cada una de las evidencias que ellos prepararon; b) apreciar la afirmación sus aprendizajes o bien, c) para corregir los errores que se cometieron en las entregas. Otro aspecto que se considera relevante como valor agregado a la variable retroalimentación, es el hecho de que las primeras entregas del *e*–portafolio presentaron deficiencias en un 30 % y algunos alumnos no lograron acreditar la primera entrega. Sin embargo, el trabajo permanente del alumno, la retroalimentación recibida y sus deseos de mejorar fueron evidentes; a tal grado que la tercera entrega de este documento durante los dos semestres en los que se aplicó, tuvieron una notable mejoría en cuanto a: a) la presentación del documento, b) la calidad de cada evidencia y c) el contenido de la información entregada, presentó una mejoría evidente, al recibir estas entregas incluso con varios días de anticipación a la fecha límite de entrega. Del mismo modo, varios de los jóvenes externaron su beneplácito al trabajar con este formato digital, aunque al inicio tuvieron incertidumbre en la forma de entrega y el contenido de las evidencias, pero al final de cada semestre se convirtió en una actividad de interés para ellos y dedicaron tiempo de calidad en la producción de sus trabajos y varios de ellos externaron que se vieron obligados a abandonar las actividades de “copiar y pegar” con las que habían trabajado en el pasado.

Finalmente, el uso del espacio de ESIQIE–Virtual para una materia humanística, ha sido una experiencia innovadora porque el manejo de este tipo de materias difiere mucho en el manejo de materias científicas como

el caso de Matemáticas y abre una zona de oportunidad para el docente de este nivel educativo, para el diseño de actividades de aprendizaje que incluyan uso de aplicaciones informáticas de la web 2.0 e incluso el uso de trabajos elaborados en celular. Por lo que respecta a la entrega de las evidencias, se mejoró notablemente la entrega por parte de los alumnos, se logró que la totalidad de ellos revisaran sus retroalimentaciones para el portafolio general y cada una de sus evidencias y con ello, el manejo de la plataforma educativa para el alumno representó nuevos aprendizajes.

Además, el diseño que ofrece la plataforma ESIQIE–Virtual en los espacios de revisión de documentos permitió que la revisión y retroalimentación fuese fluida y conjuntamente, obtener archivos con los reportes de calificaciones de cada documento, descargar los archivos elaborados por los alumnos y conformar una galería de evidencias para cada grupo en discos externos, implica un ahorro importante de papel y/o espacio de almacenamiento y ahorro de tiempo administrativo en la labor de evaluación. Definitivamente, realizar este tipo de estudios piloto en escuelas públicas, donde la masificación es un factor importante de enfrentar, la incorporación de las herramientas Web 2.0 y plataformas educativas gratuitas, se convierte en nuevas zonas de oportunidad para los docentes que tenemos intensiones e inquietudes de mejorar nuestra docencia, dinamizarla con los avances de la tecnología y mantenerla actualizada con las nuevas tendencias pedagógicas existentes. Es importante señalar que – en opinión de la autora - mantener la tradición de la ESIQIE y del IPN en la formación de egresados líderes en el ámbito de ingeniería, tiene que considerar la incorporación de estos avances tecnológicos para mantenerse a la vanguardia educativa y mantener vigente el lema que dirige nuestra labor docente cotidiana.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia y Rangel Zamudio, Luis Ignacio. (2015). 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. (2015). Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre. Revista Tediq 3(3). UAM – Azcapotzalco.

Aguirre Jones, Martha Patricia. (2022). 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 Revista Tediq 8(8). UAM – Azcapotzalco.

Agra, M.J., Gewer, A. y Montero, L (1996). El portafolio como herramienta de análisis en experiencias de formación on line y presenciales. Recuperado el 6 de abril del 2023 de https://www.researchgate.net/publication/237798586_El_portafolios_como_herramienta_de_analisis_en_experiencias_de_formacion_on_line_y_presenciales

Argudín, Yolanda y Luna, María. *Procesos docentes I, II, III,* México, Posgrado en Historiografía/ UAM-A/, (2007). Recuperado el 7 de abril de 2023 de http://hadoc.azc.uam.mx/evaluacion/portafolios.htm

Barberà, E., Bautista, G., Espasa, A., Guasch, T. (2006), Portfolio electrónico: desarrollo de competencias profesionales en la red, Revista de Universidad y Sociedad del Conocimiento, Vol. 3, Nº 2, Octubre. Recuperado el 6 de abril del 2023 de https://rusc.uoc.edu/rusc/es/index.php/rusc/article/view/v3n2-barbera-bautista-espasa-guasch.html

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 04 de mayo de 2023, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-85502017000100069&lng=es&tlng=es

Fosado Quiroz, Rosa Eréndira, Martínez Ramírez Alejandro, Hernández Nava Nereyda, y Ávila Rodríguez Raquel. (2018). El portafolio virtual como una herramienta transversal de planeación y evaluación del aprendizaje autónomo para el desarrollo sustentable. RIDE. Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Educativo. VOL. 8 NÚM. 16 (2018): ENERO - JUNIO 2018 DOI: 10.23913/ride.v8i16.338 Recuperado de: https://www.ride.org.mx/index.php/RIDE/article/view/338/2006#toc

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

Instituto Politécnico Nacional. (2006). Reglamento General de Estudios. México.

Parodi, Daniela. Portafolio electrónico: una herramienta digital de evaluación. (20 – Marzo – 2022). Recuperado el 6 de abril del 2023 de https://ucontinental.edu.pe/innovacionpedagogica/portafolio-electronico-herramienta-digital-de-evaluacion/notas-destacadas/#:~:text=Un%20portafolio%20electr%C3%B3nico%20(e%2Dportafolio,su%20aprendizaje%20y%20sus%20logros

Pérez Porto, J., Gardey, A. (11 de enero de 2012). *Portafolio de evidencias - Qué es, definición y concepto*. Definición de. Última actualización el 14 de octubre de 2022. Recuperado el 5 de abril de 2023 de https://definicion.de/portafolio-de-evidencias/

QUÍMICA AMBIENTAL

Aplicación de la metodología TRIZ+DS para el modelado de un fotobiorreactor de microalgas

Córdova Grajales Elizabeth, Cortés Robles Guillermo, Delgado Maciel Jesús, Roldán Reyes Eduardo

Tecnológico Nacional de México Campus Orizaba, Departamento Académico División de Estudios de Posgrado e Investigación. Oriente 9 No. 852 Col. Emiliano Zapata, Orizaba, Veracruz, C.P. 94320. México.

Autor para correspondencia: m06010938@orizaba.tecnm.mx ORCID *: 0009-0001-0260-3740

Recibido:
07/mayo/2023

Aceptado:
14/noviembre/2023

Palabras clave:
Modelo,
TRIZ,
dinámica de sistemas

Keywords:
Model,
TRIZ,
system dynamics

RESUMEN

El presente artículo tiene como objetivo la aplicación de herramientas de innovación como la metodología TRIZ+DS para el modelado de un fotobiorreactor de microalgas. Los sistemas químicos por su complejidad requieren sistemas y modelos sistemáticos que analicen cada una de sus variables y los recursos inherentes en el mismo, qué es lo que se tiene y qué se puede mejorar. De acuerdo con la investigación bibliográfica, en un fotobiorreactor la mayoría de sus variables interaccionan entre sí, por lo que se recuperan los datos obtenidos de investigaciones realizadas a nivel laboratorio, para estructurar un modelo sistemático. Esta metodología identifica las variables en el sistema, su comportamiento y las contradicciones presentes en el mismo, con las que se puede llegar a proponer soluciones y buscar un sistema ideal.

ABSTRACT

The objective of this article is the application of innovative tools such as the TRIZ+DS methodology for the modeling of a microalgae photobioreactor. Due to their complexity, chemical systems require systematic systems and models that analyze each of their variables and the resources inherent in them, what is available and what can be improved. According to bibliographical research, in a photobioreactor most of its variables interact with each other, for which the data obtained from investigations carried out at the laboratory level are recovered, to structure a systematic model. This methodology identifies the variables in the system, their behavior and the contradictions present in it, with which it is possible to propose solutions and search for an ideal system.

Introducción

Es sabido que la problemática ambiental es un gran campo de estudio para las instituciones y las áreas de diseño y desarrollo de las empresas, lo cual ha abierto posibilidades infinitas de proyectos de investigación en pro del cuidado del medio ambiente. En el Tecnológico Nacional de México Campus Orizaba, se han venido desarrollando proyectos de investigación que involucran microorganismos como las microalgas, de ello derivó el diseño de un biorreactor y el análisis del funcionamiento de este.

Un biorreactor es un recipiente o sistema que mantiene un ambiente biológicamente activo. En algunos casos, un biorreactor es un recipiente en el que se lleva a cabo un proceso químico que involucra organismos o sustancias bioquímicamente activas (Damián et al., 2014). Como ya lo menciona el mismo concepto, un biorreactor involucra un ambiente biológicamente activo, por lo cual es difícilmente controlable. Es por ello por lo que se implementan modelos de diseño que resuelvan los conflictos en el sistema.

El biorreactor estuvo en uso durante un periodo en el cual se identificaron algunas problemáticas. Debido a ello y a volver al análisis en el laboratorio y suspender el seguimiento de los análisis a gran escala, se identificó un área de oportunidad para la Ingeniería Administrativa en implementar un modelo que resolviera la problemática actual del diseño y recomendara un modelo a seguir para la simulación de este sistema.

Antes de poner en marcha la creación del prototipo de un biorreactor, se recomienda realizar una simulación sobre el proceso que ejecutará ese biorreactor, con el fin de ir probando si las variables analizadas y las medidas determinadas son las adecuadas para el sistema.

Para llevar a cabo una simulación es necesario realizar el modelado del sistema que es en lo que se enfoca este trabajo, en conceptualizar el sistema y sus variables. Para ello se eligió una metodología, de la cual se abordará la primera fase para la identificación de los problemas presentes en el sistema y el modelado de este.

La metodología TRIZ+DS, de acuerdo a lo mencionado por (Delgado, et al., 2020), involucra la Teoría de la Solución de Problemas Inventivos y la Dinámica de Sistemas, las cuales en conjunto se utilizan para el modelado de sistemas dinámicos complejos en los que las variables involucradas en el sistema converjan entre sí y se requiera de un análisis de estas variables y sus contradicciones entre sí.

Metodología

La metodología que se utiliza en esta investigación es utilizada en

Metodología TRIZ+DS

TRIZ y Dinámica de Sistemas (DS) cuentan con metodologías propias para resolver problemas de acuerdo con su área.

TRIZ, el cual fue desarrollado por el ruso (Al'tshuller, G. S., 1973), identifica las contradicciones físicas y técnicas en un sistema, con ello, busca solucionar los problemas mediante herramientas innovadoras de una forma eficaz. Mientras que la dinámica de sistemas, desarrollada por (Forrester, J., 1961) se enfoca en modelar y simular sistemas dinámicos complejos, busca la relación de las variables del sistema y su comportamiento, comprende y analiza cómo cambia el sistema con el tiempo, esto es de gran ayuda para los investigadores en prever lo que ocurrirá en el sistema y en base a ello optimizarlo. Ambas herramientas en conjunto ayudan a comprender el sistema y las contradicciones entre las variables, se encuentra que esta modelo puede identificar problemas presentes en el diseño y en el sistema, así como dar soluciones para ello. El modelo TRIZ+DS está conformado por la siguiente metodología, mostrada en la figura 1.

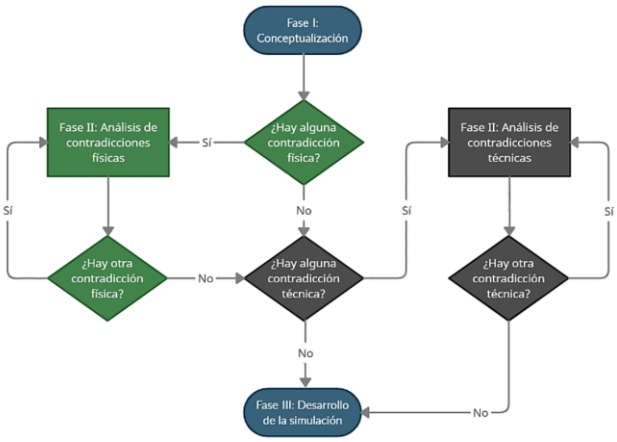


Figura 1. Etapas de la metodología TRIZ+DS (Delgado, 2021).

Fase 1. Conceptualización

La primera fase comprende un análisis inicial de variables. La metodología de la Dinámica de Sistemas sugiere utilizar un Diagrama Causal de Bucles (CLD). El CLD es un gráfico orientado, en estos diagramas, una flecha representa el vínculo causal entre las variables que conecta. Un enlace tiene una polaridad, que denota la influencia: positiva o negativa. En un CLD hay bucles negativos (balanceo) y positivos (realimentación).

Los bucles de equilibrio se utilizan para estabilizar el sistema, mientras que los bucles de retroalimentación dan crecimiento al sistema. El modelo de un sistema complejo tendrá varios bucles. Cada bucle en el CLD contiene al menos una contradicción. Por lo tanto, las variables o parámetros que forman un bucle en el diagrama son las fuentes de al menos una contradicción. La etapa de conceptualización transforma la información disponible en cada bucle en al menos una contradicción. La experiencia y la capacidad del usuario deciden la naturaleza del conflicto y la clasifican como una contradicción física o técnica (Delgado, 2021). Los pasos para seguir en la fase 1 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Fase de definición (Delgado, 2021).

Fase 1	Pasos
Conceptualización	1.1. Descripción del problema y sus componentes estableciendo condiciones iniciales
	1.2. Identificar las variables críticas del modelo y hacer un Diagrama Causal de Bucle (CLD)
	1.3. Aproximación al comportamiento del sistema ideal
	1.4. Identificar los bucles más importantes que generan contradicciones
	1.5. Formular contradicciones físicas o técnicas y pasar a la fase dos

Fase 2. Análisis de contradicciones

La segunda fase se centra en el análisis de las contradicciones físicas y técnicas con el objetivo de definir posibles vías de resolución.

Fase 3. Desarrollo de la simulación

En esta fase, las hipótesis dinámicas representadas en el CLD tienen un papel esencial porque permiten analizar diferentes escenarios y evaluar las mejores alternativas de solución.

Resultados y discusión

Metodología TRIZ+DS

Al aplicar la Metodología TRIZ+DS este es el desarrollo de las fases y los resultados obtenidos.

Fase 1. Conceptualización

Descripción del problema y sus componentes estableciendo condiciones iniciales

Un fotobiorreactor es un dispositivo capaz de cultivar masivamente microalgas. La función de las microalgas es la absorción de CO_2, ya que es una fuente de alimentación para ellas. Al ser un sistema biológicamente activo, este presenta variables que pueden afectar y/o mejorar el desarrollo de las microalgas.

Condiciones iniciales:

a) La intensidad luz es un factor muy importante para llevar a cabo la fotosíntesis, las microalgas deben estar expuestas a luz continua y uniforme. La luz natural ha sido considerada en las primeras investigaciones documentales sobre biorreactores de microalgas, pero ha sido poco efectiva pues no llega a iluminar a todas las microalgas del núcleo del biorreactor, solo las de la superficie, además de que se depende del estado del tiempo, por ello se desarrolló la creación de fotobiorreactores, biorreactores con luz artificial.

b) El medio de cultivo de microalgas es una mezcla de nutrientes establecido en este caso en el apéndice B de la NMX-AA-087-SFCI-2010, por lo que solo se contemplarán las cantidades de la solución y no de los ingredientes. La reproducción de las microalgas depende de su alimentación y el pH depende de la reproducción de las microalgas, la concentración del CO_2 va a depender del pH. Y a su vez estas variables dependen de la agitación y la intensidad de la luz en el sistema.

c) La temperatura se ha manejado como tal una temperatura ambiente en las investigaciones documentales de apoyo para esta tesis.

La creación de un modelo ideal de acuerdo a lo que menciona (González-Busto Múgica, B., 1999), debe contemplar que todas las variables convergen entre sí, sean parte de un sistema y puedan tener parámetros establecidos. Es el caso de un fotobiorreactor de microalgas, sin embargo, debe saberse que en el momento en que modificas variable cambia todo el sistema.

Identificar las variables críticas del modelo y hacer un Diagrama Causal de Bucle (CLD)

Microalga: El tipo de microalga a producir influye en la selección del medio de cultivo y el pH.

Medio de cultivo: Se selecciona de acuerdo con el tipo de microalga a producir.

Rotación: La agitación es indispensable en un fotobiorreactor ya que permite que el medio de cultivo y el CO_2 se disperse en todo el contenedor, que no haya estancamiento de población y con ello se impida el paso de luz a algunas zonas.

Luz: La intensidad de la luz es de gran importancia y se utiliza luz artificial para que esta sea constante y uniforme en todo el contenedor. De ella depende el desarrollo de la microalga.

CO_2: Este gas es muy importante para llevar a cabo el crecimiento de las microalgas y la fotosíntesis. Además de controlar la presencia de O_2, que como sabemos inhibe el crecimiento de las microalgas.

Temperatura: La temperatura es un factor importante, pero con un amplio parámetro de aceptación, por lo que se mantiene a temperatura ambiente el fotobiorreactor. De acuerdo con el tipo de microalga es el parámetro de temperatura aceptable.

pH: Este parámetro se debe estar monitoreando para mejorar el aprovechamiento de CO_2 por la microalga.

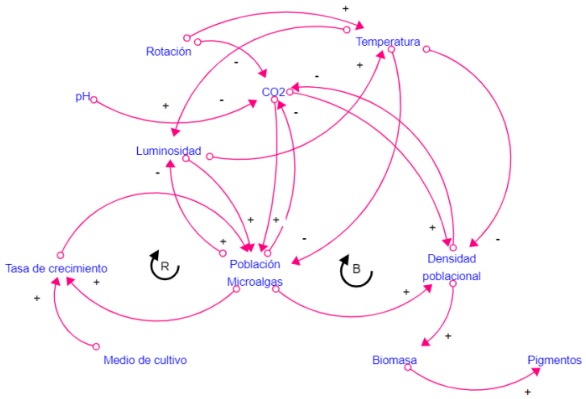


Figura 2. Diagrama de Causal de Bucle.

Aproximación al comportamiento del sistema ideal

Para TRIZ el sistema ideal va evolucionando hacia el mejoramiento del sistema. De acuerdo con la investigación bibliográfica (Caballero, 2019), las condiciones ideales para la producción masiva de microalgas en un fotobiorreactor se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones ideales para la producción de microalgas de acuerdo con los datos bibliográficos.

Variables	Microalga	
	Chlorella spp	*Spirulina máxima*
Medio de cultivo	Bold Basal (MBB)	Utex
	1.5 ml/L	150%
Rotación	10 L/d	
Luz	4000 lux de 12:12 luz:oscuridad	
CO_2	2%	
Temperatura	20 a 35 °C	20 a 35 °C
pH	7.90 a 10.10	8.0 10.60

La microalga Chlorella spp tiene con el medio de cultivo Bold Basal (MBB) tiene un punto máximo de crecimiento de 7.26 X107 al día 15 con la dosis de 1.5 mL/L.

La microalga *Spirulina* máxima tiene con el medio de cultivo Utex crecimiento de 1.81 X 106 al día 25 con la dosis de 150%.

Bajo iluminación por fotoperiodos de 4000 lux de 12:12 luz:oscuridad mediante 2 lámparas fluorescentes de luz fría de 20 Watts cada una, a temperatura ambiente y con sistema de aireación constante mediante burbujeo, esto con el objetivo de que las microalgas no se sedimenten y la luz pueda penetrar de forma uniforme al cultivo.

Identificar los bucles más importantes que generan contradicciones

En el diagrama de bucle se identifican las variables de acuerdo con su ubicación: variable de flujo, variable de estado y variable auxiliar, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Variables detectadas en el diagrama causal de bucle.

Variable	Descripción
Medio de cultivo	Variable de flujo
Población microalgas	Variable de estado
Densidad poblacional	Variable de flujo
Rotación	Variable auxiliar
Temperatura	Variable auxiliar
CO_2	Variable auxiliar
pH	Variable auxiliar
Luminosidad	Variable auxiliar
Biomasa	Variable auxiliar
Pigmentos	Variable auxiliar

Gracias al diagrama de bucle generado de la interacción de las variables, se puede concluir que estas son las variables que mayor interacción tienen y por lo tanto generan contradicciones.

Población microalgas, rotación, luminosidad, CO_2, temperatura, pH y densidad poblacional.

Formular contradicciones físicas o técnicas y pasar a la fase dos

Contradicciones físicas

Las microalgas deben tener una alimentación balanceada para que al momento de absorber el CO_2 éstas no aumenten excesivamente su tamaño y esto impida el paso de la luz.

La rotación interna debe ser rápida para que no haya adherencia de microalgas en las paredes, pero debe ser lenta para que esto no dañe la pared celular de las microalgas.

Las paredes del fotobiorreactor deben ser gruesas para soportar el proceso, pero no tan gruesas para que permita el paso de la luz.

Contradicciones técnicas

El CO_2 es una fuente de alimentación de las microalgas, de una buena cantidad depende su crecimiento, pero no tanta ya que aumentaría la densidad poblacional exponencialmente.

El medio de cultivo debe ser bastante, pero no demasiado sino aumenta el pH y debe mantenerse en su parámetro ideal de lo contrario no habría buena dispersión del CO_2.

La aireación (rotación) dentro del sistema debe ser suficiente para poder dispersar el CO_2, pero no tan rápida para no aumentar la temperatura y dañar las microalgas.

Medio de cultivo y el CO_2 deben ser suficientes para el crecimiento y reproducción de las microalgas, pero no tanto para no aumentar excesivamente su densidad celular.

De la luz depende la fotosíntesis y es necesario que la mayor parte del tiempo este bien iluminado el fotobiorreactor para que las microalgas sigan creciendo en población, sin embargo, tampoco debe ser demasiada luz sino aumenta la temperatura en el sistema y las microalgas mueren.

Fase 2. Análisis de contradicciones.

La segunda fase se enfoca en el análisis de las contradicciones físicas y técnicas.

Análisis de las contradicciones físicas. Para llevar a cabo el análisis de las contradicciones físicas se utilizan los principios de separación (en el tiempo, en el espacio, entre el todo y sus partes, o bajo condiciones) (Altshuller, 1986; Delgado, 2021).

Adhesión de microalgas en la pared del fotobiorreator

Separación en el tiempo: En un momento hay mucho flujo y turbulencia. Posteriormente se detiene para volver a comenzar nuevamente. Se debe buscar que algo incida en el momento en que este se detiene y mantenga en movimiento el flujo interior para que las microalgas no se adhieran a la pared.

Separación en el espacio: No se tiene determinada la velocidad de desplazamiento del fluido, es tentativa, así como solo se tiene flujo en una parte del fotobiorreactor, lo cual genera estancamiento en una parte porque no está fluyendo el mismo líquido del otro lado. Se tiene que buscar que el flujo influya en todos los ángulos.

Separación bajo condiciones: El movimiento del fluido por sí mismo reduce la adherencia en las paredes. Se tiene que buscar que este movimiento sea uniforme en todo el fotobiorreactor.

Separación entre el todo y sus partes: Buscar la manera de que dentro del fotobiorreactor se limpien las paredes y esto evite que se adhieran microalgas a ella.

Iluminación ineficiente

Separación en el tiempo: Durante el día se mantiene la luz ambiental, sin embargo, no todo el tiempo es uniforme por lo que genera inestabilidad en el sistema, así mismo la luz artificial que se tiene para el periodo de la noche, no cubre todo el fotobiorreactor, sería una recomendación que el fotobiorreactor se moviera de acuerdo con el movimiento del sol y en la noche se movieran las luces led en determinados horarios para cubrir la luminosidad en todas las áreas.

Separación en el espacio: La luz no llega a todas las paredes del fotobiorreactor con la misma intensidad, podría recomendarse que el fotobiorreactor rotara para que la luz fluyera en todas las paredes de este.

Separación bajo condiciones: No se tiene una buena iluminación ni en el día ni en la noche, se debe generar una luz artificial que sea uniforme en todo el fotobiorreactor durante todo el día.

Separación entre el todo y sus partes: La intensidad luminosa que llega a las paredes del fotobiorreactor debe ser la misma en todas las zonas de este, podría adaptarse una placa de leds que se distribuyan alrededor del fotobiorreactor.

Análisis de las contradicciones técnicas. Para llevar a cabo el análisis de las contradicciones técnicas se utiliza la matriz de Altshuller y usar los principios inventivos, explicados en el trabajo de (Kaplan, S., 1996).

La matriz de Altshuller es una herramienta que utiliza una tabla dividida en cuadrantes. En las columnas se encuentran los parámetros técnicos, es decir, los aspectos o características del sistema que queremos mejorar o resolver. Por otro lado, en las filas se listan los principios de solución, que son enfoques o estrategias que se pueden aplicar para resolver problemas técnicos. Cada celda de la matriz contiene un número que indica la efectividad de un principio de solución específico para superar una contradicción entre los parámetros técnicos. Las contradicciones ocurren cuando mejorar un parámetro implica empeorar otro.

La matriz proporciona una guía para identificar qué principios de solución han sido exitosos en situaciones similares, de modo que se puedan encontrar ideas creativas para resolver el problema en cuestión.

Tabla 4. Matriz de contradicción de Altshuller Principios inventivos.

	Problemas que surgen al realizar una mejora			
Parámetro Mejoras	14. Fortaleza	18. Intensidad de iluminación	26. Cantidad de sustancia o materia	37. Complejidad de control
1. Peso	1, 8		1, 3	
	15, 40	*	19, 33	*
13. Estabilidad		**4, 28**		20, 23
	*	**32, 33**	*	35, 37
35. Adaptabilidad	11, 15		18, 20	
	32, 36	*	33, 37	*
39. Productividad		10, 20		3, 23
	*	35, 37	*	35, 37

13. Estabilidad – 18. Intensidad de iluminación

Principio 4. Asimetría

a) Reemplazar una forma simétrica de un objeto con una forma asimétrica.
b) Si el objeto ya es asimétrico, incrementar el grado de asimetría.

Principio 28. Sustitución sistemas mecánicos

a) Reemplace el sistema mecánico por uno óptico, acústico u odorífero.
b) Use un campo electromagnético, eléctrico o magnético para una interacción con el objeto.

Principio 32. Cambio de color

a) Cambie el color de un objeto o sus alrededores.
b) Cambie el grado de translucidez de un objeto o sus alrededores.
c) Use aditivos coloreados para observar objetos o procesos que son difíciles de ver.
d) Si tales aditivos ya son usados, emplee trazadores luminiscentes o elementos trazadores.

Principio 33. Homogeneidad

a) Haga que los objetos interactúen con un objeto primario hecho del mismo material o algún material similar en comportamiento.

Cuando analizamos la forma en que se tiene proyectada la luz en el fotobiorreactor, es uniforme, sin embargo, esta no llega a todas las paredes del fotobiorreactor, podría ser que no se tiene que tener una placa lineal sino alguna en forma asimétrica, de acuerdo al principio 4, que proyecte la luz desde diferentes ángulos y esta llegue a todas las partes del fotobiorreactor.

En el principio 28 se propone una placa de luz led de forma tubular, que se mantenga girando durante la noche para que la luz logre penetrar todas las áreas del fotobiorreactor.

El principio 32 propone un cambio de color, o bien sería el emplear espejos, para reflejar la luz en los diferentes puntos del fotobiorreactor y que esta al reflejarse vaya con la misma intensidad en todos los puntos del fotobiorreactor.

En el fotobiorreactor las microalgas deben permanecer estables en el centro del mismo, evitar que estas vayan hacia las paredes y así mismo evitar que se congreguen en un solo espacio del equipo, por lo que se requiere un ambiente homogéneo, principio 33, para que la luz pase con la misma intensidad en todos los puntos del fotobiorreactor.

Conclusiones

El análisis de las variables que convergen en el sistema es de gran importancia para la metodología TRIZ+DS, además de buscar la forma de solucionar las contradicciones presentes en el mismo, busca modelar adecuadamente el sistema e incluir las variables de acuerdo con sus condiciones.

Una vez identificadas las contradicciones se busca solucionarlas y con ello identificar en el modelo de simulación la correlación de estas y las ecuaciones derivadas de esto.

Los resultados obtenidos en esta etapa de la metodología TRIZ+DS nos abre las puertas a la investigación documental y experimental con este fotobiorreactor, para observar su comportamiento y el de todas sus variables, con ello determinar el modelo adecuado para la simulación y a partir de esta la experimentación sea opcional y se utilice un modelo de simulación para el análisis de problemáticas futuras o variación de las variables en diferentes escenarios propuestos.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Guillermo Cortés Robles por el apoyo incondicional en el seguimiento a este proyecto.

Referencias

Altshuller, G., (1973). Algorithm of Inventions, Moskovskiy Rabochij, Moscow, 1973 (in Russian); TIC, Worcester, 1999 (in English).

Altshuller, G., (1986) To Find an Idea: Introduction to the Theory of Inventive Problem Solving, first ed. Novosibirsk, Nauka, Russia.

Caballero, M. (2019). Desarrollo de estrategias de operación de fotobiorreactores para la producción de pigmentos y nutrientes a partir de microalgas. Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Orizaba. Veracruz, México.

Damián, J. R., Ascanio, G., Launizar, N. y Cortés S. R. (2014). Control de Temperatura de un Bioreactor para Procesos Aeróbicos. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Jalisco, México.

Delgado, M. (2021). Modelación dinámica de problemas inventivos: Diseño de estrategias orientadas a la resolución simultánea de conflictos. Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Orizaba. Veracruz, México.

Delgado, J., Cortés, G., Sánchez, C., García, J., Méndez J.M. (2020). The evaluation of conceptual design through dynamic simulation: A proposal based on TRIZ and system Dynamics, Computers & Industrial Engineering, Volume 149.

Forrester, J., [1961]. Industrial Dynamics. Harv. Bus. Rev. 36, 37–66.

González-Busto Múgica, B. (1999). La dinámica de los sistemas como metodología para la elaboración de modelos de simulación. Documentos de trabajo (Universidad de Oviedo. Facultad de Ciencias Económicas).

Kaplan, S. (1996). An introduction to TRIZ: The Russian Theory of Inventive Problem Solving. Southfield, MI: Ideation International Inc.

NMX-AA-087-SCFI-2010. Análisis de agua. (2010). Páginas 34-35.

Química Analítica

Caracterización de ácidos húmicos (*AHs*) y su evaluación de agregación en presencia de aluminio

Villagrán Manilla Abril, Contreras López Elizabeth, Castañeda Ovando Araceli, Nieto Velázquez Silvia*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca – Tulancingo km. 4.5, colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

*Autor para correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx ORCID *: 0000-0003-4728-2087

Recibido:
24/mayo/2023

Aceptado:
09/diciembre/2023

Palabras clave:
Ácido-húmicos,
agregación,
espectroscopia UV-VIS

Keywords:
Humic-acid,
aggregation,
spectroscopy UV-VIS

RESUMEN

Los ácidos húmicos (AHs) son macromoléculas orgánicas con una gran cantidad de grupos fenólicos y ácidos carboxílicos (-OH y -COOH), siendo estos grupos los que le confieren interaccionar con diferentes sustancias, no obstante, al evaluar la agregación de los AHs (50 mg/l) con el metal trivalente aluminio (3 mM), ajustando el pH a 5 y obteniendo las absorbancias principalmente a 280, 450 y 650 nm de longitud de onda por espectroscopia UV-VIS a diferentes tiempos de interacción del *AH-Metal*. Logrando reducir hasta un ≈ 12% de AH como materia orgánica (MO) en solución por la presencia y formación del complejo estable con el aluminio.

ABSTRACT

Humic acids (HAs) are organic macromolecules with a large amount of phenolic and carboxylic acid groups (-OH and -COOH). These functional groups allow HAs to interact with different substances, however, when evaluating the aggregation of HAs (50 mg/l) with the trivalent metal aluminum (3 mM), adjusting the pH to 5 and obtaining the absorbances mainly at 280, 450 and 650 nm of wavelength by spectroscopy UV-VIS at different interaction times of the HA-Metal. The studies allowed to reduce up to ≈ 12% of HA as organic matter (OM) in solution due to the presence and formation of the stable complex with the aluminum center.

Introducción

La materia orgánica de un suelo (MOS) se divide principalmente en sustancias con una estructura química relativamente de bajo peso molecular (aminoácidos, carbohidratos, proteínas, taninos, etc.) comparadas con las sustancias húmicas (SHs), las cuales se definen como mezclas complejas y heterogéneas de materiales polidispersos formados en suelos, sedimentos y aguas naturales por reacciones bioquímicas y químicas durante la descomposición y transformación de restos vegetales y microbiano, un proceso llamado humificación (Sociedad internacional de sustancias húmicas, 2022). Las SHs se dividen en húminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, estos últimos compuestos los podemos separar o extraer con base a la solubilidad que presentan en medio alcalino (NaOH) y posteriormente, en un medio ácido (HCl), precipitando y obteniendo está fracción de ácidos húmicos (AHs) (Figura 1), siendo los componentes principales y más abundantes de la MOS. No obstante, los AHs presentan características muy similares y peculiares a la materia orgánica (MO), y en relación a las propiedades que le confieren a un suelo, como el color negro o café obscuro, la porosidad, el pH, estabilidad química, excelentes propiedades de adsorción de sustancias, alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), su capacidad de formar complejos difícilmente solubles con cationes polivalentes y metales pesados, y su alta capacidad de intercambio de electrones.

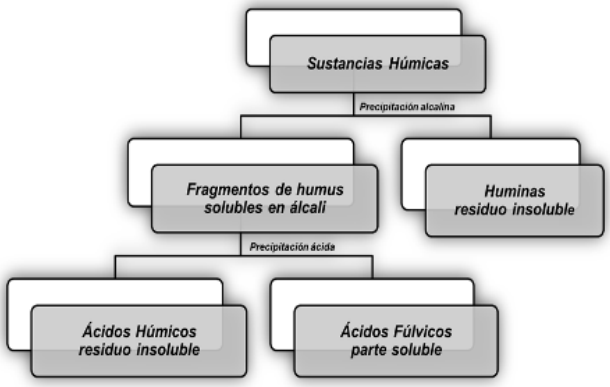


Figura 1. Clasificación de las Sustancias Húmicas (SHs) en términos de sus propiedades solubles.

Los AHs son ideales como medio de interacción para una serie de impurezas de agua y especialmente para metales pesados y sustancias lipofílicas (Humintech, 2023). Es por ello, que nos enfocamos a evaluar el comportamiento de estos ácidos como partículas pequeñas con cargas superficiales negativas en un intervalo de pH de 2 a 5 y en presencia de cationes polivalentes (Al^{3+}), presentado un proceso de coagulación (*AH-Me)* y facilitando la formación y estabilidad de agregados. Este proceso depende de la concentración del agente coagulante, en este caso el metal trivalente (Al^{3+}), el pH de la solución (pH = 5) y transporte de especies hidrolizadas para que se realice el contacto con las impurezas del agua (Figura 2). Este proceso es muy rápido (Kucerík et al., 2004), toma desde décimas de segundo de acuerdo con las demás características del agua: pH, temperatura, cantidad de partículas, etcétera.

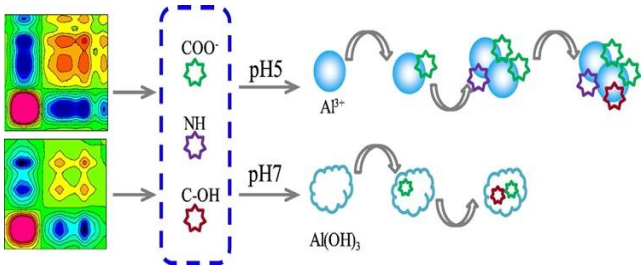


Figura 2. Proceso de interacción de los grupos funcionales del AH con Al^{3+} en función del pH (Pengkang et al., 2018).

La interacción y remoción de las partículas coloidales de AH está relacionada estrictamente con una adecuada coagulación, pues de ella depende la eficiencia de las siguientes etapas: agregación, coagulación y precipitación. El proceso de coagulación se encuentra fundamentalmente en función de las características del agua y de las partículas presentes, las mismas que describen los parámetros fisicoquímicos del medio, como el pH, color, turbiedad, temperatura, movilidad electroforética, fuerza iónica, sólidos totales disueltos, tamaño y distribución de tamaños de las partículas en estado coloidal y en suspensión, entre otros (Barrenechea 2004; Pengkang et al., 2018). La calidad del agua es de suma importancia, desde el color y la turbiedad que presenta, sin tomar en cuenta los restantes parámetros de calidad, este tipo de agua es candidata a coagular los contaminantes, precipitar y filtrar los sólidos mediante una microfiltración.

La incorporación de cargas opuestas entre el AH y el catión trivalente (Al^{3+}), permite que se unan y formen agregados submicrónicos estables que aumentan su densidad y precipitan, llevando a cabo este tipo de proceso al tratamiento de agua contaminada, en la cual, podemos añadir en este proceso alguna sal de aluminio como agente coagulante y dosificar una solución de AH a cierta concentración como un floculante polimérico de alto peso molecular. El floculante se adsorbe en los flóculos submicrónicos y facilita la reducción de los espacios entre los flóculos, el acercamiento de las partículas crea el espacio efectivo de las fuerzas de atracción de Van Der Waals para disminuir la barrera energética de la floculación y la formación de flóculos sueltos.

La agregación, unión y el fortalecimiento de los flóculos se desarrollan hasta que se forman macroflóculos visiblemente en suspensión, con el peso, tamaño y resistencia adecuada se produce la precipitación de las partículas (Barrenechea, 2004; Arriaga et al., 2023).

No obstante, en el presente trabajo de investigación se expone una metodología, centrada en utilizar concentraciones mínimas pero efectivas de AH y del agente coagulante como es la sal de Al^{3+}. Las sales de aluminio son muy utilizadas en el tratamiento de agua, sin embargo, es un método que se considera como obsoleto (Troconis, 2010). No obstante, lo interesante y novedoso de este trabajo experimental, es analizar el comportamiento de los AHs como macromoléculas y catalogados como un polímero orgánico que facilita la agregación y coagulación de sustancias en presencia de sales de aluminio, y al mismo tiempo analizar la interacción que estos ácidos presentan con otros contaminantes existentes en el medio como agua contaminada (Contreras et al., 2022).

La evaluación se enfoca en la agregación, coagulación, precipitación, eliminación y cuantificación de la MO en relación con los AHs presentes en solución mediante parámetros espectroscópicos (absorbancia y el grado de humificación mediante el cociente E_4/E_6) en la región ultravioleta-visible (UV-Vis), inicialmente se obtienen las absorbancias a una longitud de onda de 280 nm, región donde aparecen las transiciones electrónicas π-π^*, considerando la gran cantidad de grupos alquenos, aromáticos y cadenas alifáticas con dobles enlaces conjugados, posteriormente, evaluar el cociente o grado de humificación (E_4/E_6), mediante las absorbancias registradas a longitudes de onda de 465 y 665 nm, que nos presenta la humificación de los AHs relación con el grado de aromaticidad y una mayor cantidad de grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos fenólicos (-COOH y -OH) para AHs humificados, comparados con grupos funcionales metóxidos ($-OCH_3$) de AHs no humificados o nombrados como AHs jóvenes (Chin et al., 1994).

Metodología

Obtención de las muestras de suelo

Se adquirieron muestras de suelos de Tolcayuca y Huasca de Ocampo, Hidalgo, identificados como suelos no contaminados o nombrados como un suelo cero en relación con lugares alejados de la civilización o suelos de cultivo como es el caso de la muestra obtenida de Tolcayuca, Hidalgo. Son suelos de lugares boscosos o con una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal (Schnitzer, 1991; Schulten and Hempfling, 1992). En la obtención y preparación de la muestra de suelo (≈ 1 kg de muestra), se realizó escarbando de 15-20 cm de profundidad de la capa arable (horizonte A), posteriormente, a las muestras de suelo se les eliminó basura, piedras y raíces, se secaron en un horno convencional a una temperatura de 60 °C (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula de 1.0 mm y se colocaron en recipientes completamente limpios y herméticos. Para la extracción de los AHs se utilizó el método de Kononova (1982), es un método no agresivo, rápido, económico y eficiente, sin embargo, se sugiere utilizar muestras de suelos con un alto contenido de MO (Licona, 2007).

Método de extracción de los AHs

En el método de extracción de los AHs, se realizaron algunos cambios y ajustes al método de Kononova (1982), relacionados con la separación de los AHs en el fragmento del húmus. Para llevar a cabo de forma más adecuada y rápida la separación de los AHs de la mezcla con los ácidos fúlvicos (AF), se realiza previo a la microfiltración una centrifugación o simplemente eliminar la parte fúlvica con una pipeta Pasteur (Carpio, 2017).

Para la extracción del AH se pesaron 15 g de la muestra de suelo y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer con capacidad de 250 mL. Posteriormente, se agregaron 120 mL de una solución recién preparada de $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH, (11.15 g de $Na_2P_2O_7.10H_2O$ y 1 g de NaOH en 250 mL de solución) a pH ≈ 13; el matraz se cerró perfectamente con una septa para evitar la entrada de CO_2 y se mantuvo en agitación durante 30 min, se dejó reposar aproximadamente 24 h. Finalmente, se filtró utilizando papel filtro whatman No. 42. Al filtrado obtenido se le añadió aproximadamente 2.5 mL de HCl concentrado, se agitó cuidadosamente y se dejó reposar hasta observar la precipitación de AH. Para eliminar la parte fúlvica, la mezcla se puede centrifugar por 10 min a 2300 rpm o simplemente eliminar el líquido con una pipeta Pasteur, hasta obtener la mínima cantidad líquida, prosiguiendo con el filtrado a vacío utilizando membranas Millipore de tipo GVHP 0.22 µm. El sólido se secó en la estufa a una temperatura de 60 °C (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), durante 2 h aproximadamente; se retiró y se colocó en el desecador alrededor de 30 min y finalmente se pesó. Las muestras obtenidas se preservaron (recipientes color ámbar) para su posterior caracterización con diferentes métodos y técnicas analíticas.

Caracterización de los AHs (AH-To y AH-Hu)

Las muestras extraídas de los AHs nombrados como: ácido húmico Tocayuca (etiquetado: AH-To) y ácido húmico de Huasca (etiquetado: AH-Hu), fueron caracterizados mediante diferetes métodos y técnicas analíticas como: análisis elemental, métodos

espectroscópicos (UV-Vis y IRTF), porcentaje de cenizas, acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos.

Análisis Elemental

La determinación de la composición elemental de los AHs sólidos, se utilizó un Analizador Elemental Serie II CHNS/O 2400 Perkin Elmer, que permitió determinar los porcentajes totales de los componentes elementales (%C, %H, %N y por diferencia %O) y las relaciones: H/C y O/C con base en la relación de sus átomos.

Determinación del contenido de cenizas

Se pesó 0.1 g de cada uno de los AHs en los crisoles (por triplicado), se dejaron en la mufla a 900 °C durante 6 h; Luego de este tiempo los crisoles se colocaron en un desecador y se pesaron.

Espectroscopia UV-VIS

Las propiedades espectroscópicas como la absortividad molar (ε_{280}), porcentaje de aromaticidad, peso molecular promedio y el grado de humificación de los AHs mediante el valor del cociente E_4/E_6. Se determinaron en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 40, en el cual se obtuvieron los espectros a longitudes de onda λ= de 200 a 700 nm a partir de una solución de 10 mg/l de AH (dilución de la solución madre de 1000 mg/l) (Pacheco, 2002), registrando las absorbancias a diferentes longitudes de onda principalmente a 280, 465 y 665 nm. Se determinó el coeficiente de absortividad molar (ε_{280}) a 280 nm utilizando la ecuación de Lambert-Beer.

$$\text{Absorbancia} = \varepsilon\ c\ I \qquad \text{(ec. 1)}$$

El Porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones correlacionadas con la absortividad molar (Chin et al., 1994).

$$\text{Aromaticidad} = 0.05\ \varepsilon_{(280)} + 6.74 \qquad \text{(ec.2)}$$

$$\text{P.M.} = 3.99\ \varepsilon_{(280)} + 490 \qquad \text{(ec.3)}$$

Se calculó también la relación o el cociente E_4/E_6 (absorbancia de 465 nm dividida entre la absorbancia de 665 nm), parámetro utilizado para correlacionar el grado de humificación.

Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos

La acidez total (grupos: -COOH y –OH) se determinó por el método de $Ba(OH)_2$ (barita cáustica) (Ritchie y Perdue, 2003; Plaza et al., 2006).

Se pesaron 50 mg de AH, se agregaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y también un blanco), con 20 mL de $Ba(OH)_2.8H_2O$ 0.2 N, se favorece condiciones anaerobias, utilizando atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente; transcurrido el tiempo se filtró la suspensión lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2 para titular de forma potenciométrica el filtrado con una solución 0.5 N de HCl hasta llegar a pH de 8.4. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$AT = [(V_b - V_m)\ x\ N\ x\ 1000]\ /\ mg_{\text{(muestra)}} \qquad \text{(ec.4)}$$

Para la determinación de grupos carboxílicos se utilizó el método de $Ca(CH_3COO)_2$, para lo cual se pesaron 50 mg de AH, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y también un blanco), con 10 mL de $Ca(CH_3COO)_2\ .H_2O$ 1 N y 40 mL de agua destilada libre de CO_2; posteriormente, la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y transcurrido el tiempo, se filtró la suspensión lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2. Finalmente se tituló el filtrado de forma potenciométrica con una solución 0.1 N de NaOH hasta llegar a pH de 9.8. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$meq\ g^{-1}\ COOH = [(V_m - V_b)\ x\ N\ x\ 1000]\ /\ mg_{\text{(muestra)}} \qquad \text{(ec.5)}$$

La cantidad de grupos hidroxilos fenólicos fue calculada por diferencia entre la acidez total y la acidez de los grupos carboxílicos.

Espectroscopia de IRTF

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX, preparando pastillas con 2.0 mg de muestra de húmico en 200 mg de la sal binaria de KBr y utilizando el intervalo de número de onda comprendido de 4000 a 400 cm^{-1}.

Proceso de agregación de los AHs en presencia de Al^{3+}

En el proceso de agregación de los AHs (AH-To y AH-Hu), al interaccionar con el metal aluminio como un agente coagulante, fue necesario establecer las concentraciones del AH y de la sal del metal. Para ello a continuación se describen las soluciones madre de cada uno.

Preparación de las soluciones madre

La preparación de la solución madre de AH para cada una de las muestras, con una concentración de 1000 mg/l. Se pesaron de 10 mg de ácido húmico, se adicionó 360 µl de NaOH 1N y se aforó con agua desionizada hasta 10 ml (Pacheco, 2002).

La preparación de la solución madre del metal de Al^{3+}, se preparó con una concentración 10 mM a partir de las correspondiente sal de $Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ con 98% de pureza (marca SIGMA-ALDRICH).

Evaluación de la agregación-coagulación de los AHs-Al por espectroscopia UV-VIS

Se llevó a cabo la evaluación de agregación y coagulación de los AHs (AH-To y AH-Hu), se inició por preparar estándares para las líneas de calibrado a partir de la solución madre de cada uno de los ácidos húmico, descrita en el apartado anterior. Los estándares se prepararon con las siguientes concentraciones, de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/l.

Posteriormente, se obtuvieron las absorbancias de cada estándar realizando barridos de 200 a 700 nm de longitud de onda, sin embargo, se registró la absorbancia a una longitud de onda de 280 nm principalmente, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 40 (Chin et al., 1994).

En el proceso cinético de coagulación, se realizó la preparación de soluciones (AHs y AHs-Al) partiendo de una concentración inicial y constante de 50 mg/l de cada AH y añadiendo una concentración de 3 mM del metal trivalente (Al^{3+}), ajustando cada solución a pH de 5 (He et al., 2007; Ma et al., 2018), posteriormente, se realizó la microfiltración con membranas PALL de 0.2 μm.

La primera solución se filtró después de que transcurrió un tiempo de 5 min y posteriormente, el resto de las soluciones se filtraron después de cada 10 minutos de interacción del húmico con el metal (*AH-Al*) hasta completar una hora (Kloster et al., 2013; Watson et al., 2016). Se realizaron barridos de 200 a 700 nm de longitud de onda en el espectrofotómetro, obteniendo las absorbancias a las longitudes de onda de: 280, 465 y 665 nm principalmente.

Resultados y discusión

El método de extracción utilizado (método de Kononova) resulto ser un proceso no agresivo, rápido, económico y eficiente comparado con otros métodos reportados en la literatura (Sociedad internacional de sustancias húmicas, 2022), sin embargo, es importante mencionar que el método es recomendable para suelos que presente un alto contenido de materia orgánica (Licona, 2007).

Caracterización de los AHs

En lo que se refiere a la caracterización de los AHs (AH-To y AH-Hu) a continuación se presentan los resultados obtenidos.

Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental del AH-To y AH-Hu con la finalidad de comparar y discutir las variaciones en cuanto a sus propiedades y composición elemental (valores reportados: C 50-60%, O 30-40%, H 4-6%, N 1-6% y S 0.1-0.5%) (Tipping, 2002). En lo que corresponde a los resultados, éstos suelen expresarse por medio de las relaciones entre átomos.

Tabla 1. Composición elemental de los AHs en estudio.

Muestra de AH	Composición Elemental			
	%C	%H	%N	%O*
AH-To	$31.50_{(10.91)}$	$3.49_{(4.05)}$	$0.38_{(5.10)}$	$64.63_{(5.89)}$
AH-Hu	$37.33_{(1.04)}$	$4.53_{(2.97)}$	$1.97_{(2.38)}$	$56.18_{(1.56)}$

*%O calculado como la diferencia del 100%. (en paréntesis %DSR de tres análisis)

El porcentaje de Nitrógeno (N) en el AH-Hu se ubica en un valor mayor en comparación con el AH-To, con ello puede demostrarse que el proceso de extracción usado no eliminó a los compuestos nitrogenados. Por lo que se considera que el nitrógeno en el AH-Hu forma parte de compuestos cíclicos y cíclicos aromáticos, que presentan resistencia a la hidrólisis ácida (kononova, 1982). No obstante, el porcentaje de N en este ácido (AH-Hu) puede deberse a que proviene de un suelo con una gran cantidad de materia orgánica, debido a la presencia y a la constante degradación de la biomasa vegetal.

Tabla 2. Relaciones: H/C y O/C con base a sus átomos.

Muestra	Relación de átomos		
	C:H:N:O	H/C	O/C
AH-To	97:129:1:49	1.33	1.54
AH-Hu	22:32:1:25	1.46	1.13

Con respecto a la relación H/C para los dos AHs, se observa que son de naturaleza ligeramente aromáticos y predominan las cadenas alifáticas en diferentes grados, que de acuerdo a la literatura está relación es inversamente proporcional a la aromaticidad, es decir, valores ≤ 1 indica un predominante carácter aromático (Kononova, 1982).

Por otro lado, la relación O/C es superior a 0.5, indica que son AHs con un alto contenido de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, siendo el AH-To, el que presenta un mayor contenido de estos grupos. Es importante mencionar que las relaciones: H/C y O/C se ven afectadas por diversos factores (clima, topografía, biomasa, grado de humificación, entre otros) y por el método de extracción (Stevenson, 1994).

Determinación del contenido de cenizas

El porcentaje en cenizas es relativamente bajo para ambos AHs (del cual no es posible liberarse ni volviendo a precipitar) señala la existencia de firmes uniones (posiblemente complejas) con arcillas o metales que sustituyen al hidrógeno en la estructura de los AHs (Tabla 3).

Espectroscopia UV/Vis

Con los datos de los espectros se calculó el coeficiente de absortividad molar a 280 nm de longitud de onda y con base en la concentración de carbono (ec. 1). A 280 nm, ocurren las transiciones electrónicas π - π* de compuestos con dobles enlaces.

Posteriormente, utilizando el coeficiente de absortividad molar del correspondiente AH, se calculó el porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio (ecuaciones 2 y 3). Los resultados obtenidos de las propiedades espectroscópicas se exponen en la Tabla 3.

A pesar de que los espectros de los AHs caracterizados presentan la misma tendencia, existen pequeñas diferencias (Figura 3) que arrojan diferentes valores en su respectivo cociente E_4/E_6 (Tabla 3).

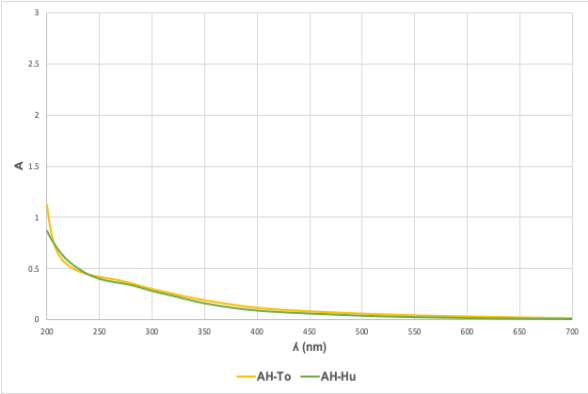


Figura 3. Espectros de absorción UV/Vis de los AHs: 10 mg/l y pH de 5.

Sin embargo, y de acuerdo a lo reportado en la literatura (Stevenson, 1994), el AH-To presenta un valor del cociente $E_4/E_6 < 5$, lo cual indica que es un ácido maduro o humificado (mayor carácter aromático y peso molecular), en comparación con el AH-Hu que presenta un cociente mayor a 5.

Esto último coincide con el porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio, obtenidos mediante el coeficiente de absortividad molar.

Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos

Para los AHs son característicos los grupos funcionales carboxílicos (-COOH) e hidróxidos fenólicos (-OH), cuyo hidrógeno es susceptible a las reacciones de sustitución. Debido a la presencia de estos grupos los AHs tienen propiedades ácidas y la capacidad de intercambiar iones. Los resultados del análisis (ver tabla 3).

Del análisis y correlación de los resultados presentados en las Tablas 1 y 3, se observa que el AH-Hu presenta ligeramente un valor mayor del porcentaje de hidrógeno, sin embargo, se reporta un menor valor de acidez comparado con el AH-To, es decir, presenta una menor cantidad de grupos funcionales carboxílicos (-COOH) y sobre todo de hidróxidos fenólicos (-OH). No obstante, la cantidad de hidrógenos en el AH-Hu, se relaciona con las cadenas alifáticas, que corresponde a un AH joven o no muy humificado. Por otro lado, de acuerdo a la relación O/C, el AH-To es el que posee mayor cantidad de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, lo cual se relaciona con mayor acidez (Tabla 3).

Tabla 3. Propiedades de los AHs en estudio.

Parámetros	Ácidos Húmicos	
	AH-To	AH-Hu
%Cenizas	3.69 (7.09)	2.73 (1.79)
$\varepsilon_{(280)}$/(L (mol de CO)-1 cm-1)	1 404.25 (5.27)	1 036.16 (7.63)
% Aromaticidad	76.95 (4.81)	58.55 (6.75)
P.M.	6 092.96 (4.85)	4 624.26 (6.82)
E_4/E_6	3.82 (13.46)	5.52 (9.03)
Acidez total (meq g-1)	6.67 (2.71)	4.00 (1.69)
COOH (meq g-1)	3.00 (5.56)	3.93 (2.55)
OH (meq g-1)	3.67 (5.56)	0.07 (2.55)

% DER entre paréntesis para un total de tres análisis.

Espectroscopia de IRTF

Los espectros de IRTF de los AHs (AH-To y AH-Hu) (Figura 4) revelan la presencia de bandas de absorción muy similares, independientemente de su fuente u origen natural, aunque con pequeñas diferencias de intensidad y desplazamientos. Esto permite proponer la presencia de los mismos grupos funcionales principales y más abundantes del tipo -OH, -COOH, -C=O, de alcoholes, fenoles, ésteres, cetona o amidas, aunque en diferente proporción.

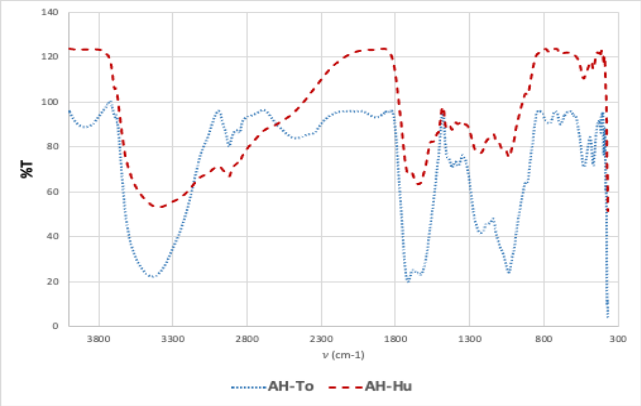


Figura 4. Espectro de IRTF de los AHs: analizados en pastilla con 2.0 mg de muestra en 200 mg de KBr.

En los espectros de IRTF de la Figura 4, se observa la presencia de bandas de absorción que caracterizan las vibraciones de alargamiento y de flexión dentro y fuera del plano, así como las huellas dactilares (912-450 cm^{-1}) en las diferentes agrupaciones atómicas (Tabla 4).

Tabla 4. Asignación de las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de la Figura 4.

ν (cm^{-1})	Asignación
3650-3100	ϒO-H, N-H
3100-2840	ϒC-H
1710-1585	ϒC=O, C=C
1440-1330	∫ O-H, =C-H
	ϒC-N
1320-1100	ϒC-O
	∫ C=O
1200-1020	ϒC-C
912-450	huellas dactilares

Se caracterizaron las señales principales en los espectros, resaltando y señalando las diferencias más representativas de los AHs.

El AH-To presenta un mayor peso molecular promedio y aunado a ello, la mayor cantidad de acidez y grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos fenólicos: -COOH y -OH, como se reporta en la Tabla 3, por otro lado, en la Figura 4 se presenta el espectro de IRTF con señales muy definidas y largas como: O-H (3650-3100 cm^{-1}) de los ácidos carboxílicos e hidróxidos fenólicos, para corroborar estos grupos aparece un ensanchamiento de la banda característica del grupo carbonilo –C=O (1710-1730 cm^{-1}), nuevamente confirmando la acidez de este AH (Shirshova et al., 2006).

Una característica importante, es que la banda C-H (2943-2850 cm^{-1} C-H alcanos y CH_3) de cadenas alifáticas es muy pequeña, no obstante, se observa una banda ancha de compuestos aromático (2000-1650 cm^{-1} sobretono). Respecto al espectro de IRTF para el AH-Hu (Figura 4) presenta mayor cantidad de cadenas alifáticas (2943-2850 cm^{-1} C-H alcanos y CH_3), traslapándose con la banda característica O-H de ácidos carboxílicos y alcoholes, presentando una señal muy ancha y una ligera disminución en la señal, lo que se relaciona con un bajo peso molecular promedio.

De esta forma se puede concluir, que en los dos AHs la aromaticidad, peso molecular, el grado de humificación y el grado de acidez decrece en el siguiente orden: AH-To > AH-Hu, correlacionando todos los resultados obtenidos por AE, espectroscopias UV/Vis e IRTF y titulaciones ácido/base.

Análisis de las cinéticas de interacción de los AHs en presencia de los iones aluminio

Se presentan los espectros obtenidos (Figura 5) por espectroscopia UV-VIS de los diferentes estándares de cada AH (AH-To y AH-Hu), con las concentraciones de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/l, registrando las absorbancias a una longitud de onda de 280 nm principalmente, pero también a 450 y 650 nm.

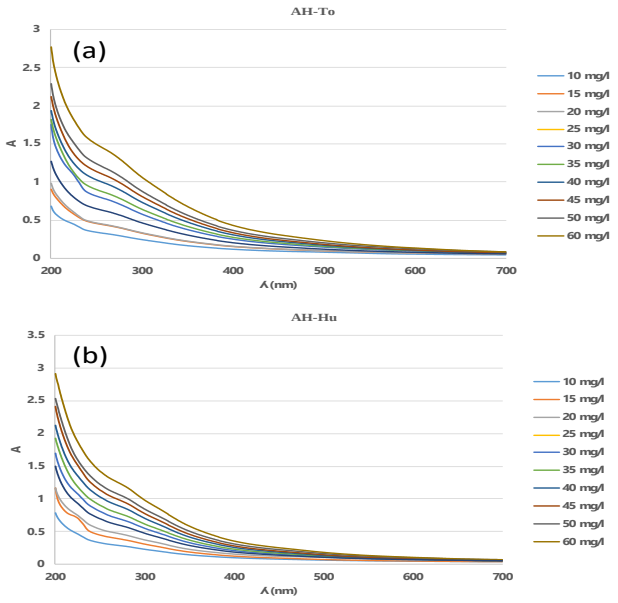


Figura 5. Espectros por espectroscopia UV-VIS de: **(a)** AH-To y **(b)** AH-Hu, a diferentes concentraciones.

A partir de las intensidades de absorbancia obtenidas a una longitud de onda de 280 nm de cada AH y con diferentes concentraciones, se obtuvieron las líneas de calibrado como se presentan a continuación:

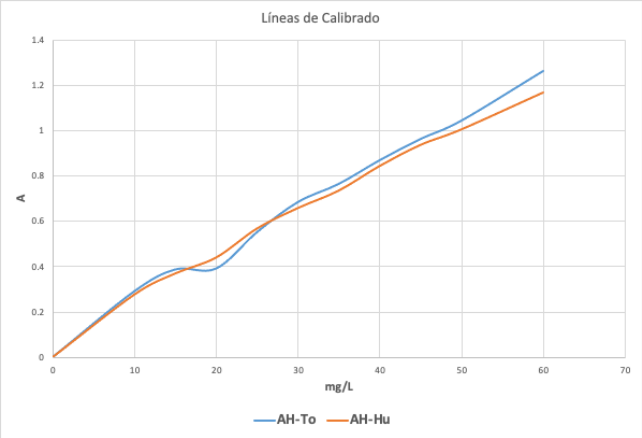


Figura 4. Líneas de calibrado a partir de los estándares de AH por espectroscopia UV-VIS.

Se presenta en la siguiente Tabla 5, los diferentes parámetros relacionados con el método de calibrado de las absorbancias (u.A.) contra la concentración de AH (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60) en mg/l.

Tabla 5. Parámetros de regresión de las líneas de calibrado.

Parámetro	AH- To	AH- Hu
Regresión lineal, R^2	0.9926	0.9930
Coeficiente correlación, r	0.9963	0.9965
Ordenada en el origen, b	0.0424	0.0637
Pendiente, m	0.0204	0.0191

Se realizaron las cinéticas de interacción de los AHs con el metal trivalente (Al^{3+}), iniciando a los 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min de interacción.

En la Figura 5 se presentan los espectros obtenidos por espectroscopia UV-VIS de cada AH, registrando las absorbancias a 280 nm de longitud de onda, como ya se mencionó, es donde ocurre la mayor cantidad de transiciones electrónicas: π - π* de las insaturaciones de los AHs.

No obstante, también se registraron las absorbancias a 465 y 665 nm para obtener el cociente E_4/E_6 (dividir la absorbancia de la longitud de onda de 465 nm entre la absorbancia de una longitud de onda de 665 nm), el cual nos indica el grado de humificación (predominan los grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos de fenoles), mayor oxidación sin llegar a la mineralización.

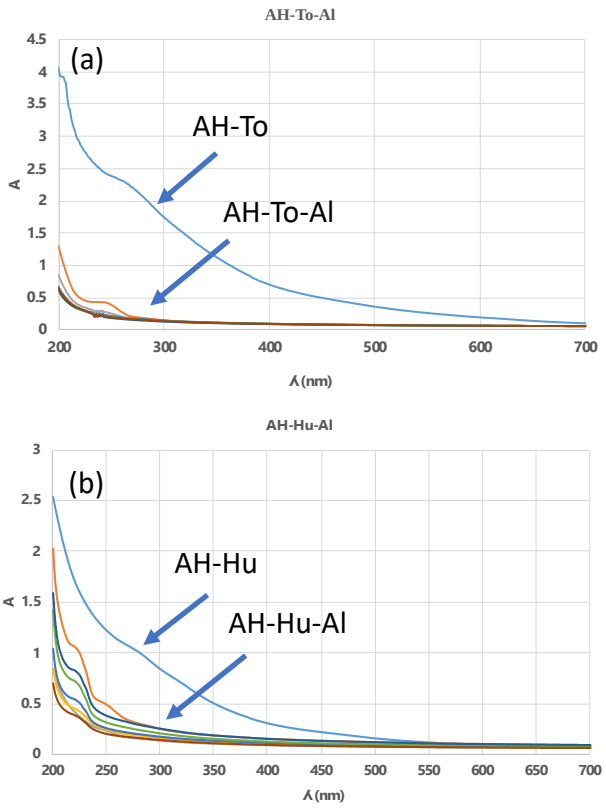


Figura 5. Espectros por espectroscopia UV-VIS de las cinéticas de interacción: **(a)** AH-To y **(b)** AH-Hu.

Se analizó cada uno de los espectros obtenidos por espectroscopia UV-VIS (Figura 5), el comportamiento que presentan ambos AHs es similar, es decir, al adicionar cierta concentración del agente coagulante (sal de Al), ajustando el pH a 5 y al filtrar la solución con respecto al tiempo, no se observan cambios significativos al comparar la interacción *AH-Al* a los 5 min que, a los 60 min, por medio de las absorbancias obtenidas a 280 nm de longitud de onda. La agregación del húmico con el metal se lleva a cabo en tiempos muy pequeños (décimas de segundo), es un proceso de aglomeración-coagulación extremadamente rápido.

La cuantificación se presenta en porcentaje de materia orgánica, en específico de AHs (como componente principal y más abundante de la MO), que quedaron en solución acuosa y el porcentaje de eliminación, después del proceso (Tabla 6).

Tabla 6. Porcentaje de eliminación de AH en agua (%DER ≤ 1).

Disoluciones de AH	% de AH Eliminado	% de AH en solución
AH-To	94.0	6.0
AH-Hu	82.0	18.0

El método se llevó a cabo por duplicado y presentó un porcentaje de desviación estándar relativa (%DER) menor e igual al 1% para cada AH, lo cual es un método de aglomeración-coagulación de los AHs en presencia de Al^{3+} muy eficiente, estable y sin diferencias significativas.

Por otro lado, se analizaron los cocientes E_4/E_6 (grado de humificación) de cada AH, después del proceso de microfiltración a los diferentes tiempos de interacción (AH-Al) obteniendo los siguientes valores.

Tabla 7. Promedios de los cociente E_4/E_6 de los AHs. %DER entre paréntesis para un total de tres análisis.

Disoluciones de AH	Promedio del Cociente E_4/E_6
AH-To	$1.32_{(1.59)}$
AH-Hu	$1.29_{(5.24)}$

Los valores presentados de E_4/E_6 son mucho menores a 5.0, en la literatura nos indica que son AH muy humificados con un alto grado de oxidación sin llegar a una mineralización, no obstante, resalta o predomina su carácter aromático y estabilidad (Akbour, et al., 2013). Logrando este proceso de humificación mediante la hidrólisis ácida en el ajuste de las soluciones a un pH de 5, llevando a cabo la eliminación de AH e hidrólisis del residuo en solución.

Conclusiones

Los AHs analizados y evaluados presentan una gran capacidad de interacción con el metal trivalente aluminio (*AH-Al*) a una concentración baja pero efectiva del metal y logrando llevar a cabo el proceso de agregación y coagulación a pH de 5, provocando la disminución de la carga neta negativa de la macromolécula y permitiendo así se estabilice (AHs humificados), formando los agregados o aglomerados y precipitando a los AHs como materia orgánica principal, no obstante se logró eliminar un promedio del 88% en solución acuosa, en un tiempo menor a 5 min. No obstante, se recomienda llevar a cabo el proceso de microfiltración en un tiempo menor a los 30 min, debido a que posterior a este tiempo se puede llevar a cabo un proceso de peptización.

Por otro lado, se logró evaluar el comportamiento de la macromolécula del AH como un polímero orgánico natural, que ayuda ampliamente en los procesos de tratamiento de agua al interaccionar no sólo con contaminantes muy tóxicos para el ambiente como ciertos catiónicos, aniones o especies neutras (X) (Contreras et al., 2022), sin dejar a un lado la fuerte interacción con el metal coagulante (Me), como es el caso del presente trabajo de investigación.

Agradecimientos

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento PRODEP, convenio no. 511-6/18-8644.

Referencias

Akbour R. A., Amal H., Addi A. A. (2013). Transport and retention of humic acid through natural quartz sand: Influence of the ionic strength and the nature of divalent catión. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.,* 436, 589-598.

Almendros G. (2008). Revisión analítica de sustancias húmicas en suelos y compost. *soilACE*, 239-255. Recuperado el 2 de mayo de 2018 de: https://www.soilace.com/pdf/pon2008/d26/Cas/04_G Almendros.pdf

Arriaga Trejo, A.L., Contreras López, E., González Olivares, L.G., Castañeda Ovando, A., Nieto Velázquez, S. (2023). Evaluación espectroscópica del proceso de coagulación de los ácidos húmicos en presencia de Fe^{3+}. *Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11, 111-115.

Barrenechea M.A. (13 de junio de 2022). Coagulación de Materia Orgánica. http://www.ingenieroambiental. com/4014/cuatro.pdf.

Carpio Domínguez, K. (2017). Análisis fisicoquímico de ácidos húmicos y evaluación cinética de su agregación con iones Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México].

Chin Y.P., Alken G., Loughlin E. O. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol* 28, 1853-1858.

Contreras López, E., González Olivares, L.G., Castañeda Ovando, A., Nieto Velázquez, S. (2022). Análisis de aglomeración de los ácidos húmicos con arsénico en presencia de Fe^{3+} o Al^{3+}. Impacto en la alimentación. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 9, 87-92.

He Z., Traina S.J., Weavers L. (2007). Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide: effects of pH, chloride and organic matter. *Environ. Sci. Technol*, 41, 779-784.

Humintech GmbH. (18 de abril de 2023). Tratamiento de aguas residuales.

https://www.humintech.com/es/industria/aplicaciones/tratamiento-de-aguas-residuales.

Kloster N., Brigante M., Zanini G., Avena M. (2013). Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* 427, 76 - 82.

Kononova M.M. (1982). Materia orgánica del suelo. 1ª Ed. Oikos-tau, Barcelona, España, 63-105.

Kucerík J., Kovár J., Pekar M. (2004). Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions. *J. of Termal Análisis and Calorimetry*, 76, 6242-6252.

Licona Sánchez T. J. (2007). Extracción y Análisis Fisicoquímico de Ácidos Húmicos y su Interacción con Interacción con Cu(II) y Pb(II). [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México].

Ma J., Guo H., Weng L., Li Y., Lei M., Chen Y., (2018). Distinct effect of humic acid on ferrihydrite colloid-facilitated transport of arsenic in saturated media at different pH. *Chemosphere*, 212, 794-801.

Pacheco Hernández, M.L. (2002). Capillary Electrophoresis and MALDI-TOF mass spectrometry of humic acids [Tesis de Doctorado, Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Masaryk, República Checa].

Pengkang J., Jina S., Xiaochang C. W., Xin., J. (2018). Two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and aluminum coagulant. *Journal of Environmental Sciences*, 64, 181-189.

Plaza C., Brunetti G., senesi N., Polo A. (2006). Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol*., (3), 40: 917–923.

Ritchie J. D., Perdue E. M. (2003). Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim,* 67, 85-96.

Schnitzer M. (1991). Soil organic matter. *Soil Sci*. 151, 41-58.

Schulten H.R., Hempfling, R. (1992). Influence of agricultural and management on humus compositon and dynamics: Classical and modern analytical techniques. *Plant Soil,* 142, 259-271.

Shirshova L.T., Ghabbour E.A., Davies G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*, 133, 204-216.

Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (19 de abril de 2023). What are Humic Substances?. https://humic-substances.org.

Stevenson F. J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions. 2nd Ed. Willey Interscience, New York, NY.

Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances. West Nyack, N.Y. USA: Cambridge University Press.

Troconis A. (2010). Tratamiento de aguas residuales. https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf

Watson M. A., Tubi´c A., Agbaba J., Niki´c J., Maleti´c S., Molnar Jazi´c J., Dalmacija B., (2016). Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *J. Hazardous Materials*, 312, 150-158.

Análisis de residuos orgánicos de tintes permanentes para cabello

Salinas Flores Argus Amalymaty*, García Martínez Cirilo

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 420, Col. Nueva El Rosario, Alcaldía Azcapotzalco, C.P. 02128, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: al2163075047@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0803-1675

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Colorante,
agua residual,
espectroscopia UV

Keywords:
Dye,
wastewater, UV
spectroscopy

RESUMEN

Se presenta un procedimiento para extraer, separar y determinar la concentración de colorantes permanentes para cabello contenidos en el agua de lavado del cabello recién teñido. La información obtenida en este estudio sirve para armar el protocolo de muestreo de aguas residuales provenientes de salones de belleza pues, la detección oportuna de residuos de colorantes para cabello podría evitar que éstos causen daño irreversible al ecosistema. El procedimiento desarrollado y basado en la espectroscopia de Ultravioleta-Visible, permite detectar hasta 6 ppm de los colorantes de tipo indofenol antes mencionados.

ABSTRACT

A practical and useful methodology was developed for extraction, separation and quantitative estimation of indophenol derivatives contained in aqueous phase of hair dying process. This sampling methodology, based on Ultraviolet-visible spectroscopy, will be applied in coming studies to analyze residual water from effluents of beauty parlors, where hair dying is offer to customers. Early detection of residual hair dyes in domestic sewage is strongly recommended to avoid irreversible damage to the environment.

Introducción

Los productos y cosméticos formulados químicamente que se emplean en los *spas*, las estéticas o salones de belleza y las peluquerías, regularmente terminan en el drenaje o en el aire; en consecuencia, dañan al ecosistema y a la salud de las personas (Benaiges, 2007; Guerra, et al, 2014). La contaminación causada por productos de belleza y cosméticos, está documentada mediante estudios de muestreo de aire y agua de estéticas ubicadas en zonas urbanas de la Unión Americana. En el aire de los salones dedicados a mejorar la apariencia de las manos se han encontrado más de 30 sustancias orgánicas (Morrison, 2016); en tanto que, en los efluentes de las estéticas dedicadas al cuidado y teñido de cabello se han encontrado decenas de sustancias inorgánicas y orgánicas (Pak et al., 2013). Aparentemente, en México no se ha documentado el tipo ni el número de sustancias tóxicas en aire y agua provenientes de salones de belleza; por esta razón, los autores de la presente contribución se propusieron analizar muestras de aguas de lavado del cabello recién teñido. El propósito principal del análisis es identificar las principales sustancias orgánicas residuales de los tintes permanentes para cabello, las cuales son de alta toxicidad para los humanos debido a que son derivados aromáticos de aminas, alcoholes y aminoalcoholes (Saitta et al., 2013), Para este propósito fue necesario establecer los métodos de separación, análisis e identificación de las sustancias de referencia provenientes del proceso de teñido de cabello efectuado en condiciones controladas de laboratorio. Los resultados correspondientes se presentan y discuten en el presente documento.

Metodología

Materiales

Se emplearon los siguientes tintes de marcas y colores indicados entre paréntesis, más solicitados en la zona urbana donde se colectarían las muestras de agua residual: Kolleston® (café castaño), Magicolor® (verde cromo), Hidracolor® (ciclamen), y Xiomara® (rojo cobrizo). El set de cada tinte contenía un tubo sellado y un frasco con tapa, el tubo contenía la crema activadora y el frasco, el agente oxidante. Se emplearon mechones de pelo natural donados por voluntarios y agua destilada para lavar el cabello teñido. La extracción de los componentes orgánicos se realizó con diclorometano recién destilado. Se empleó metanol de alta pureza para obtener los espectros de Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Los cambios de pH en la fase acuosa se realizaron con solución fresca y de concentraciones conocida de ácido sulfúrico. Los muestreos de los extractos orgánicos, se realizaron por cromatografía en capa delgada (TLC) empleando cromatoplacas de sílica gel 60 F254 soportada sobre láminas de aluminio. Para la separación por cromatografía en columna se empleó sílica gel 230-400 mallas.

Equipo

La separación en columna se realizó con un separador Büchi modelo Sepacor® equipado con bomba peristáltica. La concentración de los extractos y eluatos se realizó en un rotavapor Büchi modelo R200. El análisis de las muestras obtenidas en cantidades superiores a 30 mg se realizó en un espectrofotómetro de Infrarrojo (IR), marca Bruker modelo Vector 33 equipado con un accesorio de Attenuated Total Reflectance (ATR). El análisis de muestras orgánicas obtenidas en cantidades inferiores a 30 mg, se realizó en solución (celdas de cuarzo) empleando un espectrómetro de UV-Vis marca Agilent modelo Cary 100 de doble haz.

Preparación del tinte, teñido y lavado del cabello

Procedimiento general empleando la marca Kolleston® de formulación 1/1: En un vaso de precipitados de 250 mL limpio y seco, se pusieron 5 g de la crema base del tinte y 5 mL del agente oxidante, ambos componentes se mezclaron hasta obtener una pasta suave y sin grumos. Esta pasta se aplicó con una brocha a un mechón de cabello limpio y se dejó actuar el tiempo indicado en el instructivo del tinte. El cabello se lavó con abundante agua destilada y se dejó secar al aire libre. Enseguida se procedió a extraer el residuo orgánico contenido en el agua de lavado. Con el fin de tener el patrón confiable de los componentes responsables del color, se preparó el tinte empleando las cantidades de crema base del tinte y oxidante mencionados arriba. La pasta resultante se lavó con agua destilada y ésta se extrajo con diclorometano.

En su momento, el procedimiento general de preparación, teñido y lavado del cabello se empleó con los 4 tintes comerciales mencionados en la sección de Materiales, o sea que se realizaron 8 experimentos.

Extracción ácido-base

El agua de lavado de pH alcalino, se extrajo 4 veces con porciones de 30 mL de diclorometano. La fase orgánica colectada de esta manera se colectó en un solo recipiente y se concentró en el rotavapor a presión atmosférica. El concentrado obtenido se muestreó por TLC (diclorometano-hexano) para conocer el número aproximado de componentes orgánicos provenientes del tinte. La fase acuosa se acidificó con solución 1 M de ácido sulfúrico y luego se extrajo con diclorometano como se describe arriba para la fase orgánica de pH mayor que 7. Este extracto en diclorometano se concentró y se muestreó como se describe arriba.

Separación parcial de componentes provenientes de la extracción ácido-base

El concentrado de cada extracto se cargó en la columna empacada con sílica gel del Sepacor®. Los componentes de menor y mediana polaridad se separaron con diclorometano y los polares se eluyeron con metanol. Las respectivas soluciones se concentraron en el rotavapor y los concentrados se guardaron en viales cerrados y se etiquetaron para analizarlos ya sea por IR o por UV-Vis.

Análisis espectroscópico

Las soluciones patrón de los componentes polares parcialmente separados por cromatografía en columna (regularmente en metanol), se prepararon pesando determinada cantidad de soluto, en miligramos, y empleando matraces volumétricos de 10 mL. Con alícuotas medidas con jeringa hipodérmica de las soluciones patrón, se hicieron las diluciones necesarias para obtener los espectros representativos de UV-Vis y las lecturas de lambda máxima en función de la concentración.

Para descartar la presencia de componentes orgánicos en la fase acuosa proveniente de las extracciones ácido-base, ésta se evaporó por calentamiento y el residuo se analizó por espectrofotometría de IR y de UV-Vis.

Resultados y discusión

El alto valor de la constante dieléctrica del diclorometano (8.93), su bajo punto de ebullición (40°C) y baja miscibilidad con agua contribuyen a que esta sustancia sea uno de los disolventes muy populares en el laboratorio. De acuerdo con el análisis de IR y de UV-Vis de los sólidos residuales en las aguas de lavado y los concentrados de los correspondientes extractos, este disolvente retiene a casi todos los componentes orgánicos contenidos en el agua de lavado de los 4 tintes examinados; por lo tanto, es el disolvente ideal para la extracción efectiva. Aunque la extracción se realizó en medios básico y ácido, la primera fue suficiente para transferir los componentes orgánicos residuales desde el medio acuoso al diclorometano; de modo que la extracción en medio ácido es complementaria y podría omitirse.

El muestreo de los extractos por TLC fue necesario para conocer el número aproximado de componentes orgánicos y la polaridad aproximada de los mismos. Además, el perfil de machas en la placa de TLC permitió escoger el tipo de disolventes que se emplearía como fase móvil. Aunque el número de tintes comerciales para cabello es muy alto, casi todos tienen formulaciones parecidas. La crema base contiene 30 o más componentes adicionales a los precursores químicos del color específico; por su parte, la emulsión oxidante además de peróxido de hidrógeno, contiene, alrededor de 7 componentes diferentes entre sí. Entonces, al mezclar la crema base con el agente oxidante se generan compuestos nuevos que sumados a los que no experimentan reacción química, conforman una mezcla compleja de multicomponentes. Se esperaría que los aditivos inorgánicos y algunos orgánicos en forma de sales de ácidos sulfónicos y carboxílicos, se solubilizaran en agua, mientras que los componentes orgánicos estarían emulsionados en agua. De acuerdo con la información teórica disponible (Morel et al., 2011), la crema base del tinte contiene *p*-fenilendiamina como precursor y derivados fenólicos, de anilina y aminoalcoholes aromáticos como agentes entrecruzantes. Al mezclar el contenido de la crema base del tinte con el agente oxidante, la *p*-fenilendiamina se oxida formando un precursor químico de tipo imina altamente reactivo. Al mismo tiempo, el medio alcalino hace que el cabello se hinche agrandando las cavidades intermoleculares de la corteza y dejando que la imina y el agente de acoplamiento pasen al interior del cabello. En teoría, adentro del cabello se llevaría a cabo la reacción de acoplamiento que daría lugar a una molécula orgánica de mayor tamaño que la *p*-fenilendiamina. La nueva molécula que queda atrapada adentro del cabello experimenta una segunda reacción de oxidación para formar una estructura derivada de indofenol, como se muestra en el esquema de la Figura 1. La extensa deslocalización electrónica de las estructuras de tipo indofenol da lugar al nuevo color que adquiere el cabello al final del proceso de teñido.

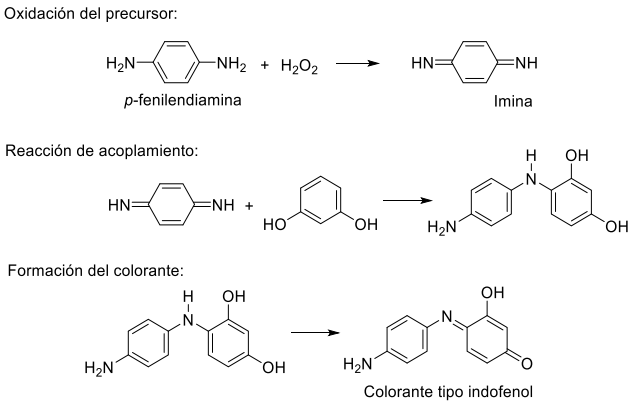


Figura 1. Transformación de los precursores del tinte para cabello en un el derivado de tipo indofenol causante del color.

De acuerdo con Figura 1, las moléculas causantes del color están constituidas por más de un anillo aromático, con grupos cromóforos y probabilidad de conjugación de orbitales π. Con base en estas características estructurales y electrónicas se puede anticipar que las moléculas responsables del color son polares y absorben energía en la región del espectro visible.

Por esta razón, se esperaría encontrarlos en la parte polar de los extractos. Los espectros de UV-Vis obtenidos en metanol, concuerdan con esta suposición. Los espectros de UV-Vis correspondientes a los extractos de los 4 tintes empleados en este estudio, se muestran en las Figuras 2 y 3.

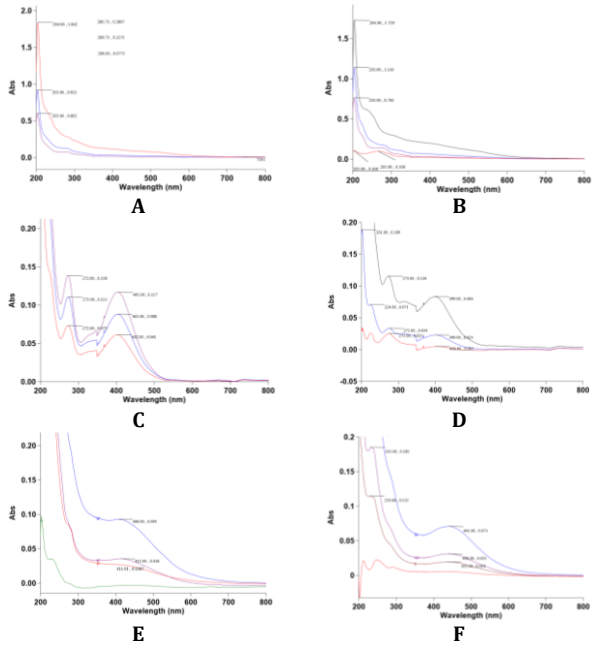


Figura 2. Cada grupo de espectros corresponde a los residuos polares extraídos del agua de lavado del cabello teñido (**A**) y directamente de la mezcla de la crema base con agente oxidante (**B**), del tinte Magicolor® respectivamente. Los grupos de espectros **C** y **D** corresponden al tinte Hidracolor®; mientras que los **E** y **F** corresponden al tinte Xiomara®.

La Figura 3 contiene los espectros de UV-Vis de los extractos polares provenientes de la marca Kolleston® a diferentes concentraciones de la mezcla de analitos. Los valores de absorbancia para la curva de lambda máxima en 521-523 mn, en función de la concentración mostradas en la Tabla 1, se ajustan a la ecuación:

Absorbancia = $9x10^{-6}$ (Concentración en partes por millón, ppm) + 0.0096, con factor de correlación de 0.9989.

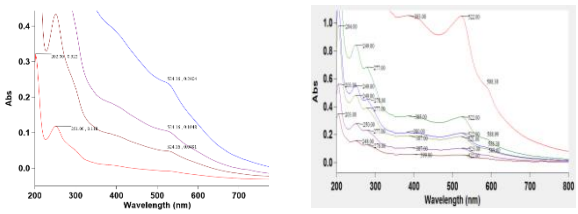


Figura 3. Grupo de espectros de residuos polares extraídos del agua de lavado del cabello teñido (**G**), y de los residuos polares extraídos directamente de la mezcla de la crema base con agente oxidante (**H**).

Tabla 1. Datos leídos del espectro **H** de la Figura 3.

Concentración [ppm]	Absorbancia	Longitud de onda [nm]
120	1.0478	522
36	0.3270	522
24	0.2100	522
18	0.1876	521
12	0.1019	523
6	0.0554	522

La función lineal antes mencionada es válida para el rango de 6 a 120 ppm de derivados indofenólicos, o sea que el espectrofotómetro Cary 100 puede detectar hasta 6 ppm de residuos de colorantes café castaño para cabello de la marca Kolleston®. Los datos obtenidos para los tintes de marcas Magicolor®, Hidracolor® y Xiomara, tienen rangos de validez similares a los mencionados para la marca Kolleston®.

Conclusiones

Se logró establecer el procedimiento experimental para la extracción de residuos de 4 tintes permanentes para cabello contenidos en el agua de lavado del cabello recién teñido. A pesar de que los tintes comerciales forman mezclas complejas de multicomponentes, los residuos orgánicos responsables del color se encuentran en las fracciones polares del extracto porque tienen momento dipolar alto.

Por lo tanto, los compuestos orgánicos indeseables provenientes de los aditivos del tinte, los residuos de los precursores y los agentes de entrecruzamiento que no hubieran reaccionado, conforman las mezclas de baja y mediana polaridad, las cuales pueden separase de los componentes polares mediante cromatografía en columna.

A diferencia de los compuestos polares, los de menor y mediana polaridad no absorben en la región del espectro visible; por lo tanto, la espectroscopía de UV-Vis permite diferenciarlos. Independientemente del color, los espectros de UV-Vis de los residuos indofenólicos, presentan absorciones máximas en la región del visible, de modo que es posible determinar la concentración de un colorante contenido en el agua de lavado del cabello recién teñido, en función de la absorbancia.

En estos resultados, está implícito el protocolo a seguir para determinar la concentración de tintes permanentes para cabello contenido en las aguas residuales de los salones de belleza.

Referencias

Benaiges, Aurora. (2007). Tintes capilares. Evolución histórica y situación actual. *Elsevier Vol. 26*, No. 10, 68-72.

Guerra, T., A., González, Guerra, E. (2014). Cosméticos capilares: Tintes. Academia Española de Dermatología y Veneorología. Vol. 105, No. 9, 833-839.

Morrison, J. (2016). New York requires nail salon ventilation. *C&EN Global Enterprise*, 94(31), 14–14. https://doi.org/10.1021/CEN-09431-NOTW14

Pak, V. M., Powers, M., Liu, J. (2013). Occupational chemical exposures among cosmetologists: risk of reproductive disorders. *Workplace Health & Safety*, 61, 522–528. Doi.org/10.1177/216507991306101204

Saitta, P., Cook, C. E., Messina, J. L., Brancaccio, R., Wu, B. C., Grekin, S. K., Holland, J. (2013). Is There a True Concern Regarding the Use of Hair Dye and Malignancy Development? *J. Clin. Aesthet. Dermato.*, 6, 39-46

Morel, O. J. X., Cristie R. M. (2011). Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. *Chem. Rev*., 111, 2537-2561. Doi.org/10.1021/cr1000145

Química del Agua

Diseño de un sistema de humedales para remover la DBO del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México

Espejo Montes Fátima de los Ángeles[2], Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Gómez Núñez Jersaín[3], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Gómez Salazar Sergio[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. División CBI, Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería, División CBI. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, División CBI. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[4]Departamento de Ingeniería Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán No.1421, Guadalajara, Jalisco, México, C.P. 44430. México.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com ORCID *: 0000-0002-3304-9404

Recibido:
05/mayo/2023

Aceptado:
08/diciembre/2023

Palabras clave:
Río Puerta Grande, tratamiento por humedales, cinética de remoción de MO

Keywords:
Puerta Grande River, wetland treatment, OM removal kinetics

RESUMEN

La microcuenca Tarango en la CDMX, declarada Área de Valor Ambiental, contiene una barranca y el arroyo Río Puerta Grande, con alta densidad urbana que vierte materia orgánica al arroyo. Se presentan los resultados de DBO en dos temporadas, un marco teórico con las ecuaciones cinéticas de reacción para obtener la constante cinética promedio para el diseño de un sistema de tratamiento por humedales superficiales, así como los parámetros necesarios para el diseño del sistema de tratamiento del agua de la quebrada con estos humedales utilizando plantas macrófitas. Se experimentaron prototipos usando plantas de *Eichhornia crassipes* y *Pistia stratiotes* y sus combinaciones. Con la *Eichhornia crassipes* se obtuvo un 90% de eficiencia en 20 días. Se presenta un proyecto del humedal con seis celdas, las dos primeras con *Eichhornia crassipes* como tratamiento principal, seguidas de otras cuatro como pulimento con plantas macrófitas de valor comercial para obtener agua de riego que utilizará el parque Tarango.

ABSTRACT

The Tarango micro basin in CDMX, declared an Area of Environmental Value, contains a ravine and the Río Puerta Grande stream, with a high urban density that discharges organic matter into the stream. BOD results in two seasons are presented, a theoretical framework with the reaction kinetic equations to obtain the average kinetic constant for one treatment system design by superficial wetlands, as well as the necessary parameters for the design of the treatment system of the stream water with these wetlands using macrophyte plants. Prototypes were experimented with using *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes* plants and their combinations. With *Eichhornia crassipes*, 90% efficiency was obtained in 20 days. One wetland project with six cells is presented, the first two with *Eichhornia crassipes* for the main treatment, followed by other four as polish with macrophyte plants of commercial value to obtain irrigation water that the Tarango park will use.

Introducción

En varias regiones del país existen barrancas generadas por erosiones del terreno, es decir fracturas a lo largo del tiempo, donde corren escurrimientos en las laderas y en otros casos hasta ríos, estos cuerpos de agua debido a infiltraciones en los mantos freáticos generan un beneficio ambiental, asimismo minimizan la erosión de suelos, generan bosques y biota, creando ecosistemas importantes para la oxigenación incluso de centros urbanos como la Ciudad de México, que requiere de una mejora del problema ambiental que padece en la actualidad, por lo que se hace necesario la conservación de la barranca y arroyos en esta ciudad (Dávila, 2013).

En la ciudad de México se encuentran alrededor de 2,300 escurrimientos en las diferentes barrancas existentes. En la parte sur de la ciudad su topografía permite que en las alcaldías: Álvaro Obregón, Cuajimalpa, Gustavo A. Madero, Iztapalapa, Magdalena Contreras, Milpa Alta, Tlalpan y Xochimilco se encuentren barrancas, donde en las tres primeras alcaldías se encuentran concentradas la mayor parte de las barrancas. Debido a la alta densidad de urbanización se ha perdido un gran parte de la actividad agrícola y forestal. Esta sobrepoblación en las barrancas afecta cada vez más los escurrimientos, principalmente en la época de las lluvias, donde los asentamientos en las laderas corren altos riesgos, además de afectar la cantidad de agua de infiltración que es necesaria para el Valle de México como consecuencia de la falta de control de los asentamientos y de la cantidad de desechos y del agua residual.

La Alcaldía Álvaro Obregón pertenece a la microcuenca Tarango, cuenta con una importante red pluvial formada por sus barrancas y cañadas que constituyen el descenso natural del agua en su camino hacia la microcuenca, donde el sistema hidrológico de esta zona contiene ocho subcuencas fluviales (PAOT, 2010). En el año de 2010, la Secretaría del Medio Ambiente decretó como Área de Valor Ambiental 32 barrancas ubicadas en el entonces Distrito Federal y en marzo del mismo año se puso en marcha un programa integral con el objeto de rescatar las barrancas, garantizando su conservación y estableciendo una estrategia denominada Plan Verde del Gobierno del Distrito Federal cuyo objetivo es alcanzar el equilibrio del acuífero del Valle de México (Robles, 2008). En esta microcuenca está la denominada, barranca Tarango y se encuentra en el Área de Valor Ambiental, con una superficie de 280 hectáreas, con dos arroyos denominados Río Puerta Grande y Rio Colorado (SIALT, 2020). La región recibe anualmente alrededor de mil milímetros de agua de lluvia, lo que significa que podría captar un volumen de 1.235.759,56 m^3 de agua para recargar la cuenca de Tarango (Diario Oficial del Distrito Federal 2010). El arroyo Río Puerta Grande, objeto de este trabajo, es el principal acuífero de la barranca Tarango y es preocupante su contaminación por las descargas urbanas, grupos como gobierno, empresas y sociedad civil buscan su recuperación, y su posible restauración, por lo que se han propuesto tratamientos naturales que no representen altos costos, los humedales podrían ser una de las opciones.

Considerando lo anterior, el objetivo de este trabajo es la presentación de los cálculos cinéticos de la materia orgánica (MO), como uno de los contaminantes del arroyo Río Puerta Grande y obtener la constante cinética promedio para establecer el diseño de un sistema de humedales de flujo superficial cuya finalidad es tratar el agua de este arroyo. Con los cálculos de las cinéticas, se presenta a su vez, un conjunto de cálculos para el diseño del sistema de humedales de flujo superficial, donde se utilizarán plantas macrófitas.

Sistemas con especies flotantes

El uso de plantas macrófitas, ha sido desarrollado bajo diversos sistemas de tratamiento. En la literatura se hace referencia, por una parte a humedales con plantas flotantes y por otra a humedales con macrófitas emergentes en flotación. Estos humedales consisten en zonas con profundidades someras, donde las plantas macrófitas se desarrollan naturalmente. Entre las especies más empleadas se encuentran el lirio acuático (*Eicchornia crassipes*), (Fernández, 2004). La EPA, 1988 desarrolló un procedimiento para el diseño de sistemas con especies flotantes, específicamente para del lirio acuático, dado que esta macrófita representa la mayoría de los sistemas con especies flotantes que han sido construidos, debido a su alta capacidad de asimilación y su fácil proliferación.

Modelo de primer orden para Humedales Flotantes (HF) con macrófitas emergentes

Los humedales flotantes (HF), pueden ser considerados como reactores biológicos de biomasa adherida y su funcionamiento para la remoción de la DBO (Kadleck y Knight, 1996). La velocidad de la reacción de primer orden incluye dos términos: el cuerpo de agua y las reacciones que ocurren en el HF. Los procesos aplicados a la masa de agua son: la sedimentación, la asimilación de las algas bacterianas y la adsorción del lodo, que se combinan en una velocidad de reacción de la masa de agua (Wang, 2013). Se puede estimar para la cinética de primer orden en este caso como un reactor de flujo pistón (Alasino et al., 2015). Las relaciones básicas para los reactores de flujo pistón están de acuerdo con la modelación de Reed, et al., 1995, considerando la cinética de primer orden según la ecuación 1:

$$\frac{dC}{dt} = -k_t C$$ Ecuación 1

Donde
C= Concentración del parámetro correspondiente (mg/L)
k_t=Constante cinética (d^{-1})

Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de diseño

Según lo reportado en la literatura (Reed, 1995), el comportamiento de los HF, como se ha indicado, puede estimarse como una cinética de primer orden para la remoción de la DBO, resolviendo la ecuación 1, se puede representar con la ecuación 2, para la obtención de la constante cinética k_T para el diseño:

$$\frac{Ce}{Co} = e^{-k_T t}$$ Ecuación 2

Donde
Co= Concentración del contaminante en el afluente (mg/L)
Ce= Concentración del contaminante en el efluente (mg/L)
k_t= constante cinética (d^{-1})
t=Tiempo de retención hidráulico (d)

El tiempo de retención hidráulico en el humedal puede ser calculado mediante la ecuación 3

$$t = \left[ln\frac{C_0}{C_e}\right] * \frac{1}{k_t}$$ Ecuación 3

Para el diseño geométrico e hidráulico se tuvo en cuenta la ecuación de Manning (ecuación 4) para definir el comportamiento del flujo de agua en cada celda de HF (Osornio et al., 2017). Dicho flujo en los humedales HF, se considera no permanente

$$v = \frac{1}{n} y^{\frac{2}{3}} S^{\frac{1}{2}}$$ Ecuación 4

Donde:
v = velocidad de flujo (m/s)
n= coeficiente de Manning ($s/m^{1/3}$)
y= profundidad del agua en el humedal (m)
s= gradiente hidráulico o pendiente de la superficie del agua (m/m)

El coeficiente de Manning (*n*) está relacionado con los parámetros anteriormente indicados donde la resistencia que produce la vegetación emergente es importante para el flujo de agua en cada celda del HF, este coeficiente está en función de la profundidad del agua, donde se incorporan las plantas macrófitas (plantas emergentes), asimismo por su densidad, que se debe considerar a un metro de separación entre plantas (Kadleck y Knight, 1996). La relación está definida por la ecuación 5.

$$n = \frac{a}{y^{1/2}}$$ Ecuación 5

Donde:
n= Coeficiente de Manning
a= factor de resistencia ($s\ m^{1/6}$)
y= profundidad del agua en el humedal (m)

Para establecer los valores del factor de resistencia ***a*** y de la profundidad **y**, se han establecido valores por Reed (1995), los cuales se indican en la tabla 1

Tabla 1. Profundidad de acuerdo al factor de resistencia por el tipo de vegetación.

a (s m $^{1/6}$)	y (m)	Vegetación
0.4	<0.4	Escasa
1.6	0.3	Moderadamente densa
6.4	≤ 0.3	Muy densa

Para el cálculo del área superficial (*As*), se aplicó la ecuación 6

$$A_s = \frac{Q(\ln C_0 - lnC_e)}{k_T(h)(n)}$$ Ecuación 6

Donde
As= área superficial del humedal (m^2)
Co= concentración del influente (DBO mg/L)
Ce= concentración del efluente (DBO mg/L)
k_T= constante de reacción en función de la temperatura del agua (d^{-1})
h= profundidad del humedal (m)
n= coeficiente de Manning
Q= caudal que entra al humedal (m^3/d)

Para el cálculo del ancho de cada celda, se utilizó la ecuación 7:

$$W = \frac{1}{h}\left[\frac{Q\ A_S}{m\ K_S}\right]^{0.5}$$ Ecuación 7

Donde
W= ancho de la celda del humeda (m)
h= altura de la celda del humeda (m)
As= área superficial de la celda del humedal ($m^{2)}$
m= pendiente de la celda del humedal (m)
Ks= conductividad hidráulica de una unidad de área del humedal perpendicular a la dirección del flujo (m^3 /m2 /d)

El cálculo del largo de la celda, se utilizó la ecuación 8

$$L = \frac{A_S}{W}$$ Ecuación 8

Donde
L= largo de la celda del humedal (m)
As= área superficial de la celda del humedal (m^2)
W= ancho de la celda del humedal (m)

Un parámetro importante es el gradiente hidráulico (***S***) para la obtención del área transversal, el cual se obtuvo mediante la ecuación 9 (Crites y Tchobanoglous,1998)

$$S = \frac{my}{L}$$ Ecuación 9

Donde
S= gradiente hidráulico (m)
m= pendiente (m)
y= profundidad del agua en el humedal (m)
L= largo de la celda del humedal (m)

Finalmente para el cálculo del área transversal se aplicó la ecuación 10

$$Ac = \frac{Q}{K_s S} \qquad \text{Ecuación 10}$$

Donde
Ac= área de la sección transversal perpendicular al flujo (m^2)
Q= cauda (m^3/d)
K_s= conductividad hidráulica de una unidad de área del humedal perpendicular a la dirección del flujo ($m^3/m^2/d$)
S= gradiente hidráulico (m)

Cálculo de número de macrófitas (Nv) requeridas para cada celda del humedal.

Mediante la ecuación 11 se calculó en número mínimo de plantas macrófitas que se requiere en cada celda del humedal

$$N_V = \left(\frac{l}{d_{m-m}} \mathbf{1}\right)\left(\frac{a}{d_{m-m}} - \mathbf{1}\right) \qquad \text{Ecuación 11}$$

Donde:
d_{m-m}= distancia entre planta y planta (m)
l=longitud total (m)
a= Ancho mínimo (m)

Cálculo del porcentaje de la eficiencia de remoción del contaminante

Con la ecuación12 se obtuvo el porcentaje de eficiencia de la remoción en función de la planta utilizada (Valipour et al., 2015):

$$\%\ \boldsymbol{de\ eficiencia\ de\ remoción} = \left(\frac{S_o - S}{S_o}\right)\text{x}100 \qquad \text{Ecuación 12}$$

Donde:
S_o=parámetro al inicio de DBO (mg/L)
S=parámetro al final DBO (mg/L)

Metodología

Sitios de muestreo en el arroyo

Como se indica en la figura 1a, se consideraron cuatro puntos de recolección de muestras, donde cada punto de muestreo se tomó a un metro de distancia del centro virtual de cada sitio. En la figura 1b, se indican los siete sitios del arroyo. Para el análisis de la DBO, se siguió el método indicado en la norma NMX-AA-028-SCFI-2001.

(a) **(b)**

Figura 1. (a) Puntos de muestreo por cada sitio. (b) Sitios de muestreo a lo largo del arroyo.

Metodología de análisis de la DBO en cada sitio

Diseño de un prototipo para la obtención de datos de cálculo para el humedal

Para la obtención de los datos que condujeron al diseño del sistema HF, se estableció un prototipo a escala con las plantas *Eichhornia crassipes* (lirio acuático) y *Pistia stratiotes* (lechuguilla).

Se recolectaron 50 L en frascos de DBO en el sitio S7, situado en la parte baja de la cuenca, lugar donde se pretende colocar el humedal. Las plantas se lavaron para eliminar la tierra adherida, se pesaron y se dejaron un día completo en agua para su depuración.

Posteriormente se midieron y pesaron de nuevo, utilizando cuatro plantas en cada caso, para el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), su altura promedio fue de 20.93 ± 0.52 cm y para la lechuguilla (*Pistia stratiotes*) fue de 10.47 ± 0.18 cm, con un diámetro promedio de 20.11 ± 1.17 cm para el lirio acuático y para la lechuguilla de 20.30 ± 2.23, estos tamaños fueron los adecuados para la organización de las plantas en los recipientes.

El sistema experimental estuvo integrado por seis recipientes de plástico con dimensiones de 0.75 m x 0.46 m x 0.20 m (largo, ancho y alto) con un volumen total de 10 L y un volumen líquido de 8 L, suficiente para mantener en buenas condiciones las raíces y follaje de las plantas utilizadas, tomando en cuenta lo indicado por Razania et al., (2016).

El prototipo se instaló y se desarrolló a una temperatura ambiente de 12 a 28°C. Para ello se utilizó un prototipo con solo lirio acuático, otro con lechuguilla y otro con una combinación de ambas (50% de cada planta). Estas plantas fueron seleccionadas por sus eficientes procesos de fitorremedación (Akinbile y Yusoff, 2012).

La experimentación consistió de 9 tratamientos con las plantas: 100% del lirio acuático durante 7, 14 y 20 días de tratamiento del agua muestreada en el sitio S7, 100% de la lechuguilla, con los mismos días que la planta anterior y de la misma forma con las plantas combinadas 50% de lirio acuático + 50% de lechuguilla.

En la figura 2 se presenta el diseño de la experimentación de forma que se utilizaron 6 recipientes, donde en cada recipiente se colocaron 6 plantas utilizando 28 de lirio acuático y 28 plantas de lechuguilla y la combinación de ambas con 14 de cada una.

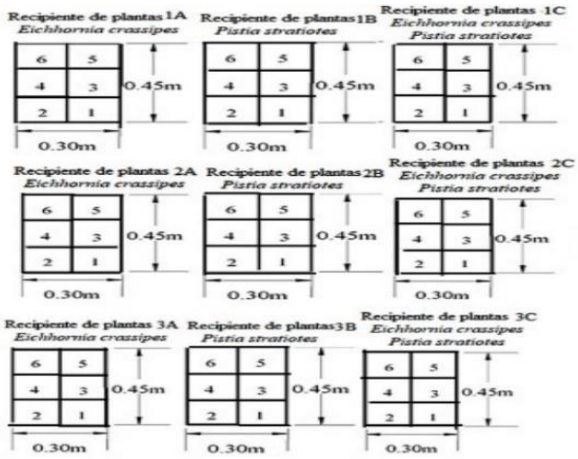


Figura 2. Organización de las plantas macrófitas en los prototipos

Para el muestreo, preservación y análisis de la DBO_5 en el agua de los recipientes, así como de las plantas, se siguieron los procedimientos indicados en la APHA, 2012.

Resultados y discusión

Comportamiento de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en el arroyo en el estiaje y posterior a las lluvias

La DBO es un parámetro importante ya que indica la cantidad de oxígeno consumido en la degradación de la MO biodegradable por los microorganismos presentes (Maskew et al., 1992; Ramalho, 1991; Stumm y Morgan, 1981). En la figura 3, se presenta la variación de la DBO_5 estiaje y posterior a las lluvias. en los siete sitios muestreados a lo largo del arroyo.

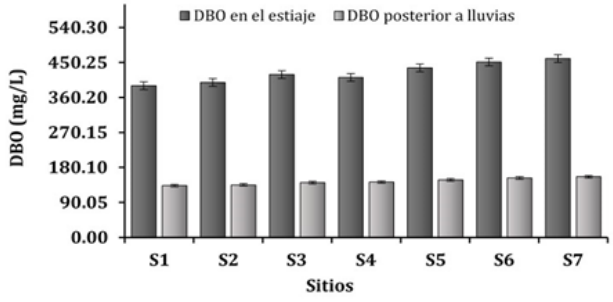


Figura 3. Comportamiento de la DBO_5 promedio en siete sitios del arroyo.

La DBO_5 presentó valores muy elevados en el estiaje, donde la materia orgánica (MO) está más concentrada, dominando el agua residual de las descargas urbanas.

Posterior a las lluvias hubo una gran disminución, originado por la dilución y el arrastre durante la temporada de lluvias, los valores fueron semejantes en cada sitio.

Determinación del crecimiento de las plantas utilizadas en el prototipo para selección para el sistema de tratamiento

En la tabla 2 se presentan los datos obtenidos en la experimentación de los prototipos para las plantas: lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), lechuguilla (*Pistia stratiotes*) y la combinación de ambas plantas. Como se puede observar la planta que funcionó eficientemente fue el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), removiendo muy bien a la MO como DBO, por lo que se seleccionó únicamente a esta planta para primera etapa de tratamiento.

Tabla 2. Datos de los pesos de las plantas macrófitas independientes y sus combinaciones.

Pesos de las plantas (*Eichhornia crassipes)* antes y después de la fase experimental

Recipiente 1 A (7 dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 2 A (14dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 3 A (20dias)	Peso inicial	Peso posterior
1	137.8	140.7	1	132.6	136.7	1	137.0	139.7
2	152.8	158.5	2	149.5	152.8	2	153.4	158.8
3	140.7	146.9	3	144.3	148.7	3	145.2	147.8
4	132.4	136.5	4	133.1	89.9	4	103.3	47.9
5	123.6	129.8	5	111.9	78.6	5	94.7	38.7
6	171.2	178.0	6	108.6	59.6	6	109.3	36.7

Pesos de las plantas (*Pistia stratiotes)* antes y después de la fase experimental

Recipiente 1 B (7dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 2B (14 dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 3 B (20 dias)	Peso inicial	Peso posterior
1	168.7	13.6	1	93.1	5.6	1	137.0	-
2	193.3	17.8	2	129.3	6.8	2	153.4	-
3	163.7	12.9	3	80.6	3.7	3	145.2	-
4	153.1	15.8	4	123.1	5.8	4	135.1	-
5	115.3	11.9	5	192.3	4.6	5	120.2	-
6	161.9	15.6	6	137.5	3.2	6	142.9	-

Pesos de las plantas (Eichhornia crassipes +*Pistia stratiotes)* antes y después de la fase experimental

Recipiente 1C (7 dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 2 C (14 dias)	Peso inicial	Peso posterior	Recipiente 2 C (20 dias)	Peso inicial	Peso posterior
1	137.8	140.7	1	132.6	136.7	1	137.0	139.7
2	152.8	158.5	2	149.5	152.8	2	153.4	158.8
3	140.7	146.9	3	144.3	148.7	3	145.2	147.8
4	132.4	57.8	4	133.1	89.9	4	103.3	47.9
5	123.6	64.8	5	111.9	78.6	5	94.7	38.7
6	171.2	97.9	6	108.6	59.6	6	109.3	36.7

Resultado de las cinéticas para la remoción de la materia orgánica como DBO

Se presentan las cinéticas del proceso de remoción de la DBO_5 por el lirio acuático. Para obtener el tiempo de retención para la remoción de la DBO, se utilizó la ecuación 3 donde se obtuvo un tiempo de 20 días que fue el % máximo de remoción para este parámetro. En la tabla 5 se indican los resultados de tres réplicas de las cinéticas de la DBO_5, se observó que a los 20 días prácticamente el lirio acuático efectuó una buena remoción de la materia orgánica biodegradable, medida como DBO_5. Se tomó para el tiempo de retención máxima los 20 días. Los demás experimentos con la lechuguilla y la mezcla no prosperaron.

Tabla 5. Corridas cinéticas para la remoción de MO del agua del arroyo como DBO_5 utilizando lirio acuático (*Eichhornia crassipes*).

Primera réplica				
Días	Co	Ce	Ce/Co	Ln(Ce/Co)
0	231.00			
3	205.31	25.69	0.111	2.196
7	188.63	42.37	0.206	1.578
14	134.14	96.86	0.513	0.667
20	96.191	134.81	1.005	-0.005
Segunda réplica				
Días	Co	Ce	Ce/Co	Ln(Ce/Co)
0	231.00			
3	203.25	27.75	0.120	2.119
7	186.97	44.03	0.217	1.530
14	132.71	98.29	0.526	0.643
20	94.35	136.65	1.030	-0.029
Tercera réplica				
Días	Co	Ce	Ce/Co	Ln(Ce/Co)
0	231.00			
3	202.91	28.09	0.122	2.107
7	185.72	45.28	0.223	1.500
14	133.28	97.72	0.526	0.642
20	94.15	136.85	1.027	-0.026

En la figura 4 se presentan las gráficas de las cinéticas de tres réplicas, con tratamiento del agua del arroyo utilizando el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*).

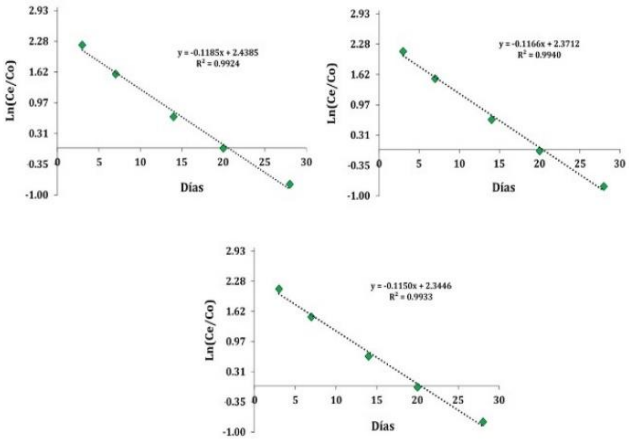
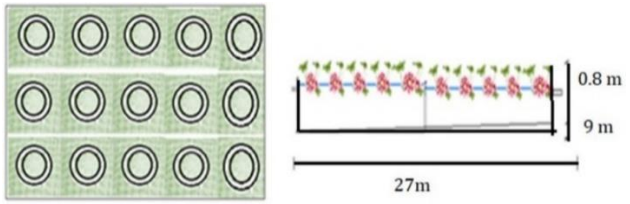


Figura 4. Gráficas de las corridas cinéticas de tres réplicas utilizando en el tratamiento el lirio acuático.

De cada réplica se obtuvieron las siguientes constantes: k_1=0.119 d^{-1}, k_2=0.117 d^{-1}, k_3=0.115 d^{-1} con un promedios de k_{prom}=0.117 ± 0.0018, siendo esta constante promedio la que se utilizó para los cálculos de diseño.

Resultados sobre el diseño de un sistema de humedales con macrófitas emergentes (HF)

Este sistema consiste de seis celdas, donde en cada una se encuentran dos balsas sembradas con plantas macrófitas emergentes sostenidas en las balsas mediante una malla plástica, figura 5a, donde las plantas serán distribuidas en tres hileras, con cinco posiciones por hilera, cada una con sus respectivas plantas.



(a) **(b)**

Figura 5. a) Esquema de balsa flotante en donde se colocarán las plantas. b) Perfil del sistema humedal

Las primeras dos celdas contendrán lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), por ser una planta potencial de tratamiento para la MO. En las siguientes dos celdas se pondrán macrófitas de valor comercial como primer pulimento, seguido de dos últimas también con macrófitas de valor comercial para completar el tratamiento y garantizar la calidad de un agua para riego del parque Tarango en el Área de Valor Ambiental. En la figura 5b se presenta el perfil de la balsa y las medidas de la misma.

En la figura 6 se presenta un esquema de tren de tratamiento que se plantea

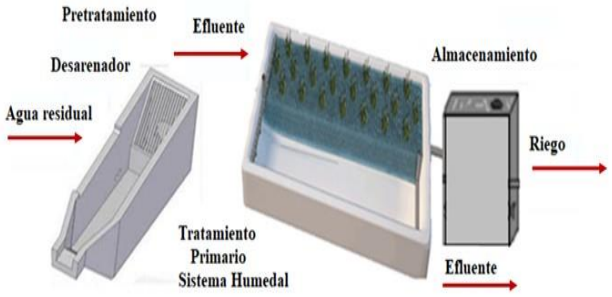


Figura 6. Esquema del tren de tratamiento mediante un sistema de humedales con macrófitas emergentes (HF)

Etapas de los resultados de los cálculos para el diseño del sistema de trato con Humedales Flotantes (HF)

Como primera instancia se tomaron los valores resultantes de las concentraciones de la DBO_5 obtenidas en los dos periodos de muestreo en el sitio S7, donde estará en una ladera de este, el sistema de humedales, además respetando NOM-001.SEMARNAT-1996. En la tabla 2 se indican los datos necesarios para el diseño.

Tabla 2. Datos para el diseño del humedal.

Parámetro	Valor	Referencia
$Co_{(DBO)}$	231.00 (mg/L)	Medido en campo
$Ce_{(DBO)}$	97.62 (mg/L)	Medido en el prototipo
Caudal (Q)	20.00 (m^3/día)	Cálculo
Profundidad (h)	0.80 m	EPA, (1998)
Conductividad hidráulica (Ks)	9750.40 (m^3 m^2 d)	Crites y Tchobanoglous. (1998)
Pendiente	1%	EPA, (1998)

Para el cálculo del dimensionamiento del humedal en función de la remoción de la DBO se realizó lo siguiente:

1. Con la constante obtenida de los datos experimentales se obtuvo un valor de la constante cinetica k_T de 0.12 d^{-1}, con un tiempo de retención de 14 días.

2. Se calculó el área superficial con la ecuación 6

$$A_s = \frac{20(\ln 231 - \ln 97.62)}{0.12\ (0.8)(0.63)}$$

A_s= 284 m^2

3. Posteriormente se aplicó la ecuación 7 para el cálculo del ancho de cada celda

$$W = \frac{1}{0.8}\left[\frac{20\frac{m^3}{d} * 284\ m^2}{0.01*(9750.4 m^3/m^2/d)}\right]^{0.5}$$

W= 9.5 m

4. En cuanto al cálculo del largo de cada celda se aplicó la ecuación 8

$$L = \frac{284}{9.5}$$

L= 30 m

5. Para el cálculo el área transversal (Ac), fue necesario considerar el gradiente hidráulico (S) para ello se aplicó la ecuación 9, obteniéndose un valor de 3X10^{-4} m/m, finalmente se calculó el área transversal

$$Ac = \frac{20\,\frac{m^3}{d}}{9750.4 m^3\ /m^2/\ d\ (2.66X10^{-4} m/m)}$$

Ac= 8m^2

Diseño del sistema de humedales

Con los datos anteriores se propone el diseño para la remoción de la MO medida como DBO_5. A continuación en la figura 7, se muestran los planos considerando las curvas de nivel y la colocación del sistema humedal en el sitio S7 a un lado de su ribera.

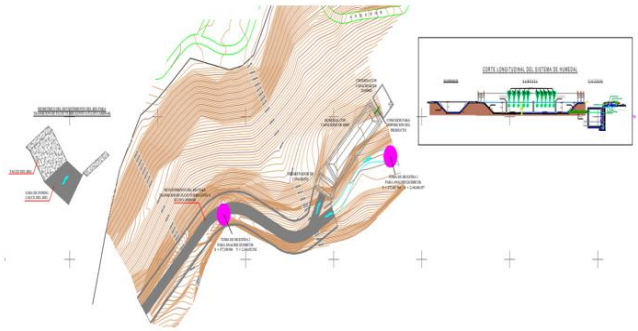


Figura 7. Vista en planta del sistema humedal. (Espejo-Montes, 2023).

Se propone un desarenador previo a la entrada del sistema, con la finalidad de retener la mayor cantidad de sólidos y evitar que el sistema se compacte. En la figura 8 se presenta el esquema de la vista longitudinal del sistema del humedal con el desarenador.

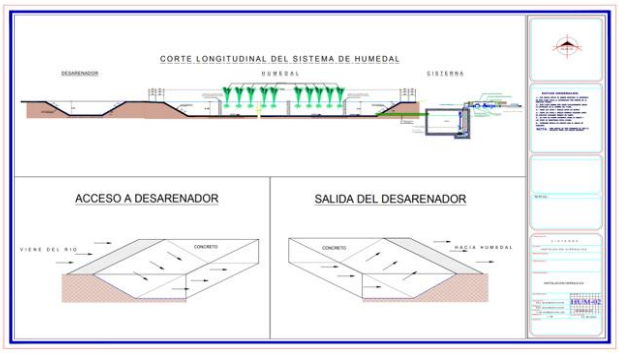


Figura 8. Vista longitudinal del sistema del humedal con un desarenador previo a la entrada del primer humedal. (Espejo-Montes, 2023).

En la figura 9, se muestra el sistema humedal dividido en 6 celdas con el que se pretende remover por etapas la DBO_5. En las 2 primeras celdas se tendrán 2 balsas en cada celda iniciando con 15 plantas de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) en cada una. Seguido de 2 celdas con dos balsas en cada celda también con 15 plantas que puede ser: de alcatráz (*Zantedeschia aethiopica*), antulia o anturio (*Anthurium andreanum*) y/o iris de agua (*Iris pseudacorus)*, que pueden rolarse por temporadas, al inicio en cada balsa, que servirán como giro económico del personal del parque ecológico que existe en la zona pegado a la salida del arroyo, además como complemento del tratamiento. Finalmente en las dos celdas restantes también con dos balsas en cada celda con 15 plantas por balsa, que pueden ser de ave del paraíso (*Strelitzia Reginae*)y/o lirio morado (*Iris germánica*), entre otras, de valor comercial.

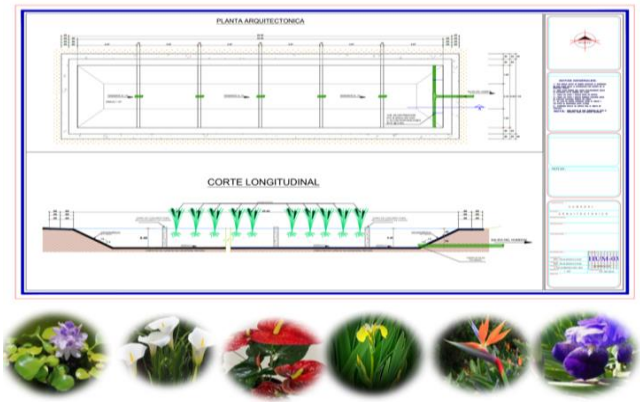


Figura 9. Diseño de sistema humedal con celdas y plantas acuáticas.

Conclusiones

La alta densidad de urbanización en la barranca Tarango es la causante de la pérdida agrícola y forestal de la región y de la contaminación de su arroyo principal, Río Puerta Grande, que pertenece a un Área de Valor Ambiental, afectando fuertemente los escurrimientos, principalmente en la época de las lluvias, donde los asentamientos en las laderas de la barranca corren alto riesgo, además de afectar la cantidad de agua de infiltración que es necesaria para el Valle de México, razón del interés de este trabajo de proponer a la Alcadía Alvaro Obregón, responsable de la región, el diseño de un sistema de tratamiento por humedales de flujo superficial (HF) con plantas macrófitas flotantes.

La DBO_5 resultó en el estiaje y posterior a las lluvias con altos valores que sobrepasaron la Norma 001 SEMARNAT, 1996, por lo que se considera la MO como contaminante de importancia.

En cuanto a los prototipos a escala, donde se utilizaron las plantas macrófitas *Eichhornia crassipes, Pistia stratiotes* y las combinaciones, la *Eichhornia crassipes* o lirio acuático fue la planta que funcionó a excelencia. En cuanto a la *Pistia stratiotes* o lechuguilla, el pH del agua entre 7.7 y 8.7, generó que no prosperase y en cuanto a la combinación quizá la presencia del lirio fue el que ayudó que continuara el tratamiento, pero con poca eficiencia.

Una vez obtenida la constante cinética promedio, con el tratamiento mediante el lirio acuático, se procedió a los cálculos de diseño a escala real del sistema HF, donde se indicó un tren de tratamiento con sus respectivos planos y etapas de construcción. A través de estudios topográficos (Espejo-Montes, 2003), se seleccionó el sitio S7 del arroyo, que se encuentra fuera de la barranca para colocar el sistema en la ribera derecha de éste.

Finalmente, es preciso indicar que, de aprobarse el proyecto, el agua tratada que se almacenará, servirá principalmente para el riego del parque Ecológico Tarango.

Agradecimientos

Al Conacyt por el apoyo a la becaria del doctorado Fátima de los Ángeles Espejo-Montes y a los laboratorios de Ingeniería y Desarrollo Tecnológico del Departamento de Ciencias Básicas durante los años 2020-2023.

Referencias

Akinbile, C. y Yusoff, M. (2012). Assessing water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lettuce (*Pistia stratiotes*) effectiveness in aquaculture waste water treatment. *Water*, 7, 329-347. doi:http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2011.587482, Int. J. Phytoremediation, 14(3), 201-211

Alasino, N., Nadal, F., Primo, L., Bollo, P., and Larrosa, N. (2015). Comportamiento cinético e hidráulico de un humedal construido a escala real. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 6(3), 93-104.

APHA, (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition edited by E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri.

Crites, R.W. y Tchobanoglous, G. (1998). Small and decentralized wastewater management systems, McGraw Hill Co., New York, New York.

Dávila, J., Díaz del Toro, G, González, R. I.S., Guerrero, M. G., Reyna, D.R.A., Saldaña, M. F.E. (2013). La problemática ambiental en la Barranca de Guadalupe y la percepción de sus habitantes. *Ciencias* 107-108

Diario Oficial del Distrito Federal. (2010). Secretaría del medio ambiente acuerdo por el que se emite el programa de gestión del área de valor ambiental. Barranca de Tarango, 34-35.

Environmental Protection Agency, EPA. (1988). Design Manual: Constructed wetlands and aquatic plant system for municipal wastewater treatment. EPA/625/I-88/022. US EPA Office of Research and Development; E.U.A.

Espejo-Montes, F .de los A. (2023). Diseño de un sistema de humedales artificiales para la recuperación del arroyo Rio Puerta Grande CDMX, utilizando parámetros hidrológicos, hidrodinámicos, fisicoquímicos, químicos y biológicos. Tesis en proceso. Doctorado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, División de Ciencias Básica e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana., Azcapotzalco, México.

Fernández, J., Beascoechea, F., Muñoz, J., Curt, F. de la M. (2004). Manual de fitodepuración. Filtros de macrófitas en flotación. Universidad Politécnica de Madrid.

Kadlec, R.H. y Knight, R. (1996) Treatment wetlands. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

Maskew, G., Geyer, J.Y. and Okun, D. (1992). Ingeniería Sanitaria y de Aguas Residuales. Edit. Limusa, Grupo Noriega, Vol. 3

Manahan, S.A. (1999). Environmental chemistry. Ed. Lewis Publishers, 7th edition. Pp 65-74

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. (1996). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a las aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación Mexicana.

Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001. (2001). Análisis de agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO_5) y residuales tratadas.

Osornio, L. (2017). Obtención de parámetros hidrodinámicos, fisicoquímicos y químicos para la operación eficiente del tratamiento de aguas residuales municipales en el sistema humedal de la UAM-Azcapotzalco. Doctorado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, División de Ciencias Básica e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana., Azcapotzalco, México.

Procuraduría Ambiental y Ordenamiento Territorial del DF (PAOT). (2010). Zona de riesgo y vulnerabilidad ambiental en barrancas de la delegación Álvaro Obregón, Distrito Federal, 1-26.

Ramalho, R.S. (1991). Tratamiento de Aguas Residuales. Edit. Reverté

Reed, S., Miledlebrooks, J. and Crites, R. (1995). Natural Systems for Waste Management and Treatment. 2th Ed. New York: McGraw Hill

Rezania, S., Din, M.F.M., Taib S., Dahalan, F., Songip, A., Singh, L. and Kamyab, H. (2016). The efficient role of aquatic plant (water hyacinth) in treating domestic wastewater in continuous system. *International Journal of Phytoremediation*, 18 (7), 679-685
doi: 10.1080/15226514.2015.1130018,

Robles, J. (2008). Programa Delegacional de Desarrollo Urbano de Álvaro Obregón. Cd de México. SEDUVI.

Simulador de Flujos de Agua de Cuencas Hidrográficas (SIATL). (2020). Red hidrográfica. http://antares.inegi.org.mx/analisis/red_hidro/SIATL/# (26 de mayo de 2022).

Stumm, W .and Morgan, J.J. (1970). Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons Publ.

U.S. EPA. (2000). Design Manual Constructed Wetlands for Municipal Wastewater Treatment, US EPA CERI, Cincinnati, Ohio (in press.)

Valipour, A., Raman, V. and Ahn, Y. (2015). Effectiveness of domestic wastewater treatment using a bio-hedge water hyacinth wetland system. *Water*, 7, 329-347.
doi: http://dx.doi.org/10.3390/w7010329.

Wang C. Y. (2013). Floating wetlands for urban stormwater treatment. Doctoral dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University.

Modelación del transporte de DBO, Coliformes fecales y SST en el arroyo Río Puerta Grande

Espejo Montes Fátima de los Ángeles[2], Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Solís Correa Hugo Eduardo[1], Gómez Núñez Jersaín[3], Gómez Salazar Sergio[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. División CBI, Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería, División CBI. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, División CBI. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[4]Departamento de Ingeniería Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán No.1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430. México,

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com ORCID *: 0000-0002-3304-9404

Recibido:
11/mayo/2023

Aceptado:
08/diciembre/2023

Palabras clave:
Transporte,
modelo ADEZ,
DBO-CF-SST

Keywords:
Transport,
ADZ model,
BOD-FC-TSS

RESUMEN

El arroyo Río Puerta Grande de la barranca Tarango, CDMX, se está contaminando principalmente por materia orgánica como DBO, coliformes fecales (CF) y sólidos suspendidos totales (SST). Los SST por tener superficies sorbentes transportan a éstos. Se presentan cálculos del transporte en el arroyo durante el estiaje y posterior a lluvias de estos contaminantes. Se consideraron efectos de advección, difusión, dispersión y otros factores para aplicar el modelo Advección de Zonas Muertas (ADEZ) para el transporte. La DBO transportada en el estiaje fue pequeña comparada con la dispersada y difundida; en el periodo posterior a lluvias la dispersión y difusión fueron mayores. Respecto a los CF, en el estiaje y posterior a lluvias disminuyó el transporte respecto a la difusión y la dispersión. Los SST en el estiaje estuvieron más en las fases dispersas y difundidas, en el periodo posterior a las lluvias las fuerzas dispersivas influyeron más. Este estudio complementa la calidad del agua del arroyo.

ABSTRACT

The Río Puerta Grande stream in the Cañada Tarango, CDMX, is being contaminated mainly by organic matter determined as BOD, fecal coliforms (FC) and total suspended solids (TSS), the latter are the transporters of them by its sorbent surfaces. Transport calculations of these pollutants in the water during the dry and after rainy seasons are presented. Effects advectives, diffusives, dispersives and other were considered to apply the Advection of Dead Zones (ADEZ) model for the transport. The BOD transported in the dry season was small compared to that dispersed and diffuse phases; in the period after rainy season, dispersion and diffusion were greater. The FC, in dry season and after rainy season the transport decreased with respect to the diffusion and dispersion. The SST in dry season were more in the dispersed and diffused phases. In after rainy season the dispersive forces had a greater influence. This study complements the water quality of the stream.

Introducción

Como se ha indicado en otros trabajos (Espejo, et al. 2022, Díaz, et al., 2022), el arroyo río Puerta Grande recibe contaminantes urbanos de la población situada en la barranca Tarango a la cual pertenece este arroyo, que además se encuentra ubicada en un Área de Valor Ambiental (AVA), se han valorado los contaminantes de mayor importancia en el arroyo, tanto mediante los ICAs (Díaz, et al., 2022; Espejo-Montes, et al., 2023), como a través de normas y criterios (Espejo, et al. 2022), resultando la Materia Orgánica Biodegradable medida como DBO, los Coliformes Fecales (CF) y los Sólidos Suspendidos Totales (SST), (Espejo-Montes, et al.; 2023, Espejo, 2023), son los contaminantes que más afectan al arroyo. Estos últimos son importantes por su composición que además de la materia orgánica (lodos o material coloidal en proceso de oxidación), contienen arcillas y óxidos hidratados como el $Fe_2(H_2O)_nO_3$ tipo Goethita (Dzombak y Morel, 1990; Barceló, 2000), que poseen grandes áreas superficiales que le permiten ser adsorbentes e incluso absorbentes en función del tamaño de grano y de su porosidad, por lo que, tanto en forma de sedimentos, como en suspensión, adsorben o absorben contaminantes, por lo que en los cuerpos de agua se comportan como transportadores de materiales. Se utilizará en este trabajo el término sorbato a la especie química relacionada con la superficie del sólido en suspensión. De acuerdo con Gavrilescu (2004), el transporte de sustancias puede afectar tanto las aguas superficiales como subterráneas. Así mismo, se pueden encontrar estas sustancias en solución o sorbidas a los SST, donde estos pueden decantarse y sedimentarse en el lecho de un arroyo o de un río (López, 2010). El destino de las sustancias sorbidas está relacionado con el destino de los componentes del material en suspensión, donde sorbentes y sorbatos son afectados por los mecanismos de transporte tales, como adsorción, sedimentación y re-suspensión. En la figura 1, se representa una aproximación al proceso de sedimentación y re-suspensión en una columna de agua también se indica la sustancia en la fase disuelta, los sólidos en suspensión y el efecto de sorción de las sustancias sobre los sólidos en suspensión. Estos sólidos pueden mantenerse en la dirección del flujo de agua y ser arrastrados, pero también pueden ser dispersados, difundidos verticalmente y horizontalmente, donde estos procesos son los que determinan la distribución en general de las sustancias en los ríos, arroyos lagos y embalses, es importante, por lo tanto, considerar todos los procesos hidrodinámicos involucrados, como las características hidráulicas del caudal, la velocidad del flujo de agua, la profundidad que a su vez está relacionada con los procesos de sedimentación, el número de Reynolds y el de Froude (Espejo, 2023).

Figura 1. Comportamiento de una sustancia en el agua y los efectos adsortivos en el sólido en suspensión, asimismo los efectos de sedimentación y la resuspensión.
Fuente: Modificado de López, 2010

Tanto los cauces naturales como los artificiales, transportan sólidos suspendidos, nutrientes y contaminantes, cuyas características varían según las condiciones que los rodean y del medio en que son transportados. Cuando un analito es transportado por un flujo de agua, su máxima concentración puede reducirse por efecto de dispersión, en función del tiempo de transporte (Benjumea-Hoyos, et al., 2018).

El objetivo de este trabajo, es la presentación de los cálculos y resultados efectuados mediante la modelación del transporte de la materia orgánica biodegradable (MO) como DBO, de los CF y de los SST a lo largo del arroyo Río Puerta Grande, considerando siete sitios del arroyo en dos temporadas de muestreo, estiaje y posterior a las lluvias, durante el año 2020, utilizando el modelo de Advección de Zonas Muertas (ADEZ).

Marco teórico

En este trabajo se presenta el transporte de la MO como DBO_5, de los CF y de los SST. Para la modelación del transporte de estas sustancias en el cauce del arroyo hay que considerar algunos aspectos teóricos, tales como: transporte, la primera dilución vertical, la lateral y la longitudinal, esta última es la más interesante, por no tener límites (Hubbard, et. al, 1982), considerando en el caso longitudinal cuando el flujo es unidireccional. Según, Chapra, 1997, el transporte horizontal es de los más predominantes, es impulsado por los flujos de entrada, las corrientes eólicas y olas internas, cuando éstas las hay. Cuando existe viento, causa un efecto en la capa superficial de la corriente y los flujos de entrada pueden presentarse a cualquier profundidad, lo cual genera corrientes internas importantes ya que pueden actuar en diferentes direcciones. Otro efecto es la difusión, que es el movimiento de la sustancia disuelta causado por movimientos aleatorios del agua que hacen que ésta se diluya y se difunda mediante algún movimiento en su centro de masa.

Finalmente hay que considerar a la dispersión, donde el movimiento del flujo de agua causa que las partículas del material en suspensión presenten movimientos aleatorios dispersándose en forma turbulenta si se forma una capa superficial bien mezclada o una dispersión, tanto horizontal como vertical, cuando se presentan gradientes espaciales de velocidad.

También es importante considerar otros factores, como el tiempo de arribo (**τ**), que es el tiempo en que tarda una sustancia disuelta en ser conducida exclusivamente por el movimiento del medio acuoso (advección). En la ecuación 1 se presenta la relación entre la longitud del tramo y la velocidad máxima del flujo de un agua, considerando la sección transversal de la corriente para el cálculo del tiempo de arribo (**τ**).

$$\tau = \frac{L}{V_{max}} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde:
τ= tiempo de arribo (d)
L= longitud del tramo (m)
V_{max}= velocidad máxima del flujo (m/d)

Otro factor, es el tiempo promedio de transporte **($\bar{t}$)**, es el tiempo que tarda una sustancia disuelta en ser conducida mediante el movimiento del agua y ser dispersada. Se puede calcular a través de la ecuación 2 considerando la relación longitud del tramo (L) y la velocidad promedio del agua ($\bar{v}$).

$$\bar{t} = \frac{L}{\bar{v}} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde:
$\bar{t}$ = tiempo promedio de transporte (d)
L= longitud del tramo (m)
$\bar{v}$=velocidad promedio (m/d)

También el tiempo de residencia **(Tr)** es importante, y es el tiempo que tarda una sustancia disuelta en dispersarse por efecto de zonas muertas o algún almacenamiento temporal, así como la dispersión longitudinal de la corriente principal. Se calcula como la diferencia entre el tiempo promedio del viaje y el tiempo de arribo, ecuación 3.

$$T_r = \bar{t} - \tau \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde:
T_r = tiempo de residencia (d)
$\bar{t}$ = tiempo promedio (d)
τ = tiempo de arribo (d)

Otro factor de importancia es la velocidad de sedimentación (**v_s**,), donde, aplicando la Ley de Stokes, se puede estimar la velocidad con la que una partícula que viaja pueda sedimentar. Thomann y Müeller, (1987) proponen para el cálculo la ecuación 4.

$$v_s = 0.033634\alpha(\rho_s - \rho_w)d^2 \qquad \text{Ecuación 4}$$

Donde:
v_s =velocidad de sedimentación (m/d)
ρ_s y ρ_w =las densidades de la partícula y del agua (g/cm^3)
d= el diámetro efectivo de las partículas (µm)
α= es un factor adimensional que representa el efecto de la forma de la partícula (igual a 1.0 para una esfera).

La viscosidad del agua se asume con un valor contante de 0.014 g/cm.s, se tiene como medio presente la arcilla con una densidad de 2.71 g/cm^3 (Barrera, 2002, Barceló, 2000), con un diámetro de aproximadamente 2 µm.

Finalmente, el otro factor es la fracción dispersiva (**FD**) en un flujo de mezcla completa, siendo ésta la fracción de volumen total del tramo en el que la sustancia disuelta participa y es dispersada, considerando la fracción del tiempo de retención. Un valor de FD de 0 representa advección pura y de 1, dispersión pura, (Lees et al., 2000). Se puede estimar de forma aproximada, mediante las velocidades medias y máximas del agua medidas en la sección transversal en el tramo de la corriente, según la ecuación 5.

$$FD = 1 - \frac{\tau}{\bar{t}} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde:
FD: Fracción dispersiva
τ: Tiempo de arribo (d)
$\bar{t}$: Tiempo promedio de viaje (d)

Para el modelado de transporte de una sustancia se puede utilizar el modelo Advección de Zonas muertas o de Zonas Muertas Agregadas (ADEZ), el cual fue desarrollado por Beer y Young, (1983). Es un modelo importante para ríos, donde considera el tramo de un río como un sistema completamente mezclado donde la sustancia o contaminante en la fase disuelta, por un lado, tiene influencia de la advección pura y por otro lado, una dispersión longitudinal, el cual se ha adaptado para el arroyo Río Puerta Grande. Para la advección pura, es importante considerar en el frente de concentración, un parámetro temporal explícito de retraso advectivo. En cuanto a la dispersión, se modela de forma agregada en la zona de mezcla activa, donde se toma en cuenta el tiempo de residencia Tr, por lo que el modelo se denomina ADEZ, ya que describe el transporte de sustancias bajo condiciones de estado estable (Sánchez, 2017). Estas zonas muertas son principalmente las causantes de la dispersión que experimenta una masa de la sustancia en el agua.

Para el transporte de SST, DBO_5 y CF, se modeló con el ADEZ, como se indicó, ya que describe en forma sencilla el fenómeno dispersivo en una cierta zona de almacenamiento con un volumen definido y con un tiempo de residencia asociado. En la ecuación 6 se presenta la ecuación adaptada para el cálculo de

transporte de SST, DBO_5 y CF en el estiaje, donde se encuentran zonas muertas en el cauce del arroyo debido a la baja velocidad del flujo y predominio de las aguas residuales que se incorporan. Para el periodo posterior a las lluvias, además se consideró el aporte de éstas, siendo el flujo de agua mucho mayor que en el estiaje disminuyendo las zonas muertas y aumentando los efectos de difusión y dispersión. Para el cálculo se utilizó la ecuación 6

$$M(t) = \frac{\frac{1}{Tr}(e^{-k\tau}.U(t))}{\left(\frac{1}{Tr}\right)+k} \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

M(t)= concentración de la sustancia en el tiempo (mg/L)
Tr= tiempo de residencia de la fracción dispersiva del tramo (d)
k= constante de decaimiento o de destino del contaminante(d^{-1})
τ= tiempo de arribo (d)
U= concentración de la sustancia en cada sitio (mg/L)
t= tiempo promedio (d)

Para poder aplicar la ecuación 6 es necesario calcular la constante k o tasa de desoxigenación o descomposición de la MO medida como DBO_5, que es importante para el transporte de este parámetro, donde esta constante se le representa como $\mathbf{k_{DBO}}$, y que según Thomann y Müeller, (1987), los valores de la tasa de descomposición de la MO ($\mathbf{k_{DBO}}$), están aproximadamente en el intervalo de 0.1 a 0.5 d^{-1} para cuerpos de agua con profundidad mayor a 1.5 m y para cuerpos someros con corrientes bajas, con profundidades menores a 1.5 m, los intervalos se encuentran entre 0.5 a 3.0 d^{-1}. Bowie *et al*., (1985) proponen la ecuación 7 para el cálculo de $\mathbf{k_{DBO}}$, estimando la tasa de descomposición de la MO y además considerando el caudal del flujo de agua:

$$k_{DBO} = 1.796Q^{-0.49} \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde:
k_{DBO}= constante de la descomposición de la MO medida como DBO (d^{-1})
Q =caudal (m^3/s)

Sánchez, (2017), consideró la ecuación 6, pero para el cálculo de la k utilizó el modelo de zona Muerta Agregada (ADZ) de Beer y Young, (1983) y para la modelación del proceso de transporte de organismos se acopló con el modelo de tránsito hidrológico de crecientes MDLC (Método hidrológico multi-líneal discreto de retraso y tránsito de crecientes) para ríos, combinado con el modelo de Chapra (1997), con el cual se adaptó mediante la ecuación 8 para el arroyo Río Puerta Grande, específicamente para el decaimiento de los CF, con el fin de obtener la tasa de decaimiento de patógenos k en corrientes superficiales, se utilizó un valor de 0.7 de Chapra, (1997), para la fracción particulada. Se utilizó la constante k como $\mathbf{k_{CF}}$ específicamente para los CF.

$$k_{CF} = 0.18 * 1.07^{T-20} + \frac{I_0}{(0.55)(SST)(H)}\left(1 - e^{-(0.55)(SST)(H)}\right) + f_p \frac{Vss}{H} \qquad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

k_{CF}= coeficiente de decaimiento (d^{-1}) para patógenos, equivalente al coeficiente de partición
T= temperatura del agua (°C),
I_0= radiación solar (ly/hr)
SST= concentración de sólidos suspendidos totales promedio en el tramo (mg/L)
H=profundidad media del agua (m)
f_p: fracción adsorbida de bacterias a las partículas sólidas
Vss: velocidad de sedimentación de las partículas (m/d).

Por otro lado, el modelo ADZ, también se utilizó para el transporte de los SST, de acuerdo a la descripción que se realizó para la tasa o constante k, es importante considerar la pérdida por radiación solar, que incluye el coeficiente de extinción, donde éste depende de la concentración de sólidos suspendidos totales, al igual que la pérdida por sedimentación k_s.

Por esto, es necesario acoplar el modelo de transporte y decaimiento como en el caso de los CF, en este caso para los SST, se utilizó la ecuación 9, denominando $\mathbf{k_{sst}}$ a la constante de reacción de decaimiento kb.

$$k_{sst} = \frac{Vss}{H} \qquad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

ksst= tasa de reacción (d^{-1})
Vss= velocidad de sedimentación de las partículas (m/d).
H= profundidad media del agua (m)

Metodología

Se efectuaron muestreos en el estiaje y posterior al periodo de lluvias, primero para la caracterización del agua del arroyo Río Puerta Grande en siete sitios del arroyo, captando cuatro muestras simples a un metro de distancia de un punto central (Espejo, et al., 2022, Díaz, et al., 2022), en este caso los resultados se utilizaron para los parámetros: DBO_5, CF y SST.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)

La determinación de la DBO_5 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.

Coliformes Fecales (CF)

Las muestras de agua se recolectaron en frascos estériles de 500 mL por muestra compuesta en cuatro puntos por sitio. Siguiendo la Norma NOM-112-SSA1-1994.

Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Para la medición de los SST se aplicó la norma NOM-AA-034-SCFI-2015

Resultados y discusión

Comportamiento de la DBO, CF y SST en el arroyo

Variación de la DBO_5 a lo largo del arroyo

La DBO_5, como se sabe, indica la cantidad de oxígeno consumido en la degradación de la MO biodegradable por los microorganismos presentes en un cuerpo de agua (Maskew et al., 1992; Ramalho, 1991; Stumm y Morgan, 1981). En la tabla 1, se presenta la variación de la DBO_5 en los siete sitios muestreados a lo largo del arroyo, en el estiaje y posterior a las lluvias.

Tabla 1. Comportamiento de la DBO_5 promedio en siete sitios del arroyo.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), mg/L		
Sitios	Estiaje	Posterior a lluvias
S1	**390.54 ± 2.03**	**133.64 ± 2.50**
S2	**398.87 ± 4.57**	**135.24 ± 1.84**
S3	**419.33 ± 5.81**	**140.96 ± 2.09**
S4	**411.84 ± 2.46**	**142.65 ± 2.92**
S5	**436.55 ± 4.97**	**148.31 ± 2.52**
S6	**451.57 ± 7.89**	**153.06 ± 3.40**
S7	**460.26 ± 8.45**	**155.94 ± 4.06**

Se observa que los valores resultaron muy elevados en el estiaje, al menos en este periodo de muestreo, donde la MO está más concentrada, dominando el agua residual de las descargas urbanas. Posterior a las lluvias hubo una gran disminución, originado por la dilución y el arrastre durante la temporada de lluvias, los valores en cada sitio disminuyeron fuertemente respecto a los del estiaje.

Variación de los coliformes fecales (CF) a lo largo del arroyo

Entre los CF se encuentran la *Escherichia Coli*, dado que en el arroyo se descargan aguas de origen doméstico sin tratamiento, de basura biodegradable y degradación de vegetales y animales en la misma agua del arroyo, este parámetro es de los contaminantes más importantes que se deben considerar principalmente por motivos de salud, por lo que es importante su determinación (Larrea-Murrell et al., 2013). En la tabla 2, se señala la variación de los CF a lo largo del arroyo, tanto en estiaje como después del periodo de lluvias, en ambos prácticamente los valores fueron semejantes.

Los sitios con los más altos valores de CF fueron del S3 al S7, donde en los sitios S2 al S5 están las descargas mayores, cabe indicar que este parámetro es el de mayor contaminación en el arroyo, aunque en el periodo posterior a las lluvias desciende un poco el valor en cada sitio, aumentando en ambos periodos en los sitios S6 y S7 de la salida del agua de la barranca, donde parece concentrarse en estos sitios por la hidrología del arroyo.

Tabla2. Comportamiento de los CF promedio en siete sitios del arroyo.

Coliformes fecales (CF), NMP/100 mL		
Sitios	Estiaje	Posterior a lluvias
S1	**2878.57 ± 78.44**	**2350.46 ± 87.30**
S2	**3112.49 ± 80.02**	**2611.34 ± 89.24**
S3	**3149.38 ± 58.42**	**2812.55 ± 22.42**
S4	**3305.45 ± 43.73**	**2910.97 ± 22.417**
S5	**3416.24 ± 21.79**	**3101.23 ± 59.68**
S6	**3496.44 ± 52.58**	**3386.74 ± 28.45**
S7	**3672.71 ± 51.64**	**3386.74 ± 87.60**

Variación de los sólidos totales (SST) a lo largo del arroyo

Un aspecto importante que se observó en el arroyo, es la concentración alta de los sólidos en suspensión en ambas temporadas, aumentando en el periodo posterior a las lluvias por la erosión del lecho del arroyo y el arrastre del mismo por el flujo del agua, ver la tabla 3.

Tabla 3. Comportamiento de los sólidos totales promedio en siete sitios del arroyo.

Sólidos suspendidos totales (SST), mg/L		
Sitios	Estiaje	Posterior a lluvias
S1	**764.34 ± 31.34**	**823.61± 8.48**
S2	**852.107 ± 39.92**	**1236.83± 2.39**
S3	**980.00 ± 30.17**	**1279.87± 4.57**
S4	**993.91± 27.50**	**1285.87± 4.92**
S5	**995.75± 20.61**	**1139.58± 4.63**
S6	**1022.54± 5.79**	**1224.76± 5.01**
S7	**1081.97± 12.39**	**1271.35± 7.21**

Por el arrastre del lecho del arroyo seguramente hay una participación importante de la MO, que es alta, según los datos de la DBO y del material arcilloso, que son superficies con grandes áreas de sorción, de ahí su importancia en los estudios de transporte, por lo que fue necesario medir la concentración de este material en cuatro puntos de cada uno de los siete sitios, donde cada punto no fue homogéneo en ambos periodos, situación importante para los estudios de la hidrodinámica del arroyo y por lo tanto del transporte, pues son las superficies que conducen a los contaminantes.

Resultado de la modelación del transporte de la DBO_5, CF y SST en el arroyo

Resultado del transporte de la DBO en el estiaje y posterior a lluvias

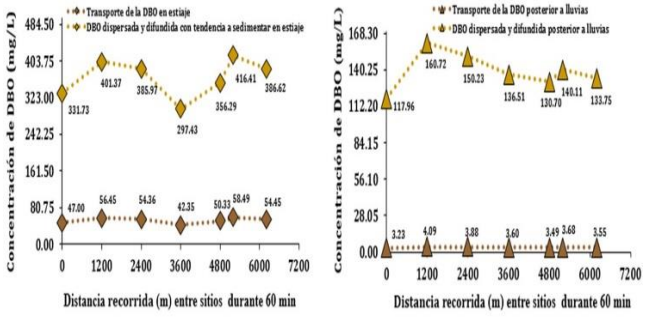
Este parámetro es representativo de la materia orgánica (MO) biodegradable, y debido a las descargas residuales domésticas, se incorporan al arroyo, en conjunto con los detritus naturales presentes, como la degradación de la vegetación y animales en estado de descomposición que pueden estar presentes en el agua. En la tabla 4, se presentan los datos del transporte de DBO_5 totales en la temporada de estiaje y posterior a lluvias.

Tabla 4. Datos del transporte de la DBO_5 en estiaje y posterior a lluvias.

Estiaje			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de la DBO (MO), (mg/L)	DBO (mg/L) dispersada, difundida (MO)* con tendencia a sedimentar)
S1	0	47.00	331.73
S2	1200	56.45	401.37
S3	2400	54.36	385.97
S4	3600	42.35	297.43
S5	4800	50.33	356.29
S6	5200	58.49	416.41
S7	6200	54.45	386.62
Posterior a lluvias			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de la DBO (MO), (mg/L)	DBO (mg/L), (MO) dispersada y/o difundida
S1	0	3.23	117.96
S2	1200	4.09	160.72
S3	2400	3.88	150.23
S4	3600	3.60	136.51
S5	4800	3.49	130.70
S6	5200	3.68	140.11
S7	6200	3.55	133.75

*MO: Materia orgánica biodegradable

Se puede observar en la figura 2, la concentración de la DBO_5 correspondiente al transporte es pequeña comparada con la dispersada y la difundida. Debido a la existencia de zonas muertas y a la baja velocidad del flujo del agua, puede haber una tendencia a sedimentar, en esto influyen también los SST, donde puede una gran parte de la MO estar adsorbida.



(a) (b)

Figura 2. (a) Transporte de la DBO en estiaje y DBO difundida y dispersada. (b) Transporte de la DBO posterior a lluvias y DBO difundidos y dispersados. Se consideran siete sitios y el tiempo utilizado en la modelación fue de 60 min.

Respecto a los valores de la DBO_5 dispersada y difundida en el estiaje, figura 2a, se observó que hay una tendencia al aumento del sitio S1 al S2, decreciendo del sitio S3 al S4, volviendo a aumentaren en los sitios S5 y S6, decreciendo algo en el sitio S7, donde puede haber una pequeña dispersión al aumentar la velocidad del flujo por la pendiente del lecho del arroyo. En el periodo posterior a las lluvias, figura 2b, hay una dispersión y difusión mayor, el flujo del agua fue algo grande, se observó una tendencia a aumentar de los sitios S1 al S2 y un decrecimiento algo constante desde los sitios S3 al S5 aumentando de nuevo en los sitios S6 y S7. En cuanto al comportamiento en el transporte, la concentración resultó casi constante en ambos periodos, pero en el periodo posterior a las lluvias, la concentración resultó muy pequeña comparada con la del estiaje

Resultados del transporte de los CF en el estiaje y posterior a lluvias

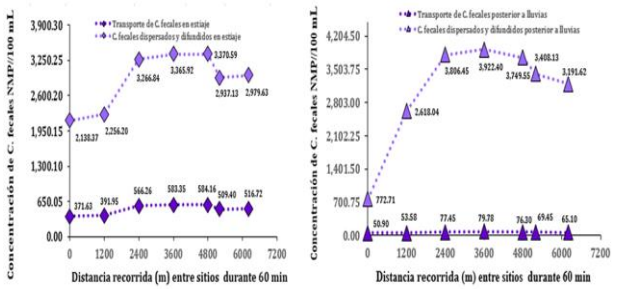
Según Bowie et al., (1985), los coliformes fecales pueden llegar a representar del 15% al 90% de los coliformes totales según el tipo de muestra de agua y su historia. A continuación, se presentan los resultados del transporte de los C. fecales determinados en este trabajo. En la tabla 5, se presentan los datos del transporte de los CF totales en la temporada de estiaje y posterior a lluvias.

Tabla 5. Datos del transporte de los CF en el estiaje y posterior a lluvias.

Estiaje			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de C. fecales NMP/100 mg/L	C. fecales NMP/100 mg/L dispersados y/o difundidos
S1	0	371.63	2,138.37
S2	1200	391.95	2,256.20
S3	2400	566.26	3,266.84
S4	3600	583.35	3,365.92
S5	4800	584.16	3,370.59
S6	5200	509.40	2,937.13
S7	6200	516.72	2979.63
Posterior a lluvias			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de C. fecales NMP/100 mg/L	C. fecales NMP/100 mg/L dispersados y/o difundidos
S1	0	50.90	772.71
S2	1200	53.58	2,618.04
S3	2400	77.45	3,806.45
S4	3600	79.78	3,922.40
S5	4800	76.30	3,749.55
S6	5200	69.45	3,408.13
S7	6200	65.10	3,191.62

En la figura 3a, se indica el transporte de los CF, la parte difundida y la dispersada en el estiaje. Se puede observar que hay una tendencia a aumentar el material transportado en los sitios S2 al S5, la concentración en la fase difundida y dispersada también aumentó en esos sitios y con valores muy grandes respecto a los del transporte. Cabe indicar la presencia de zonas muertas en el estiaje que justifica el decrecimiento de los sitios S6 al S7 en la fase de dispersión, donde aumenta el ancho del arroyo y casi no existen zonas muertas.

En el periodo posterior a las lluvias, donde hubo aporte del agua de las mismas, se observa en la figura 3b, según los resultados analíticos, que los valores correspondientes al material transportado en el sentido del flujo de agua, las concentraciones fueron mucho menores que la concentración de los difundidos y/o dispersados, donde probablemente debido a que la velocidad del flujo del agua aumentó en este periodo y hubo un crecimiento desde los sitios S1 al S4 y luego una tendencia a decrecer de los sitios S5 al S7, donde los efectos convectivos y advectivos aumentaron por la velocidad del flujo de agua debido a la pendiente del arroyo, generando que la dispersión y/o la difusión sean importantes.



(a) (b)

Figura 3. (a) Transporte de C. fecales en estiaje y C. fecales difundidos y dispersados. (b) Transporte de C. fecales posterior a lluvias y C. fecales, difundidos y dispersados. Se consideran siete sitios y el tiempo utilizado en la modelación fue de 60 min.

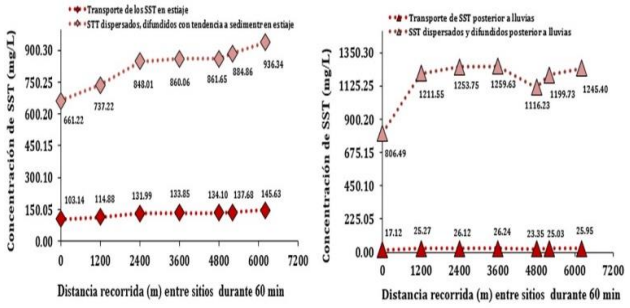
Resultados del transporte de los SST en el estiaje y posterior a lluvias

En la tabla 6, se presentan los datos del transporte de los SST en la temporada de estiaje y posterior a lluvias.

Tabla 6. Datos del transporte de los SST y SST dispersados y difundidos en estiaje y posterior a lluvias.

Estiaje			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de los SST (mg/L)	SST (mg/L) dispersados, difundidos con tendencia a sedimentar
S1	0	103.14	661.22
S2	1200	114.88	737.22
S3	2400	131.99	848.01
S4	3600	133.85	860.06
S5	4800	134.10	861.65
S6	5200	137.68	884.86
S7	6200	145.63	936.34
Posterior a lluvias			
Sitios	Distancia entre sitios	Transporte de los SST (mg/L)	SST (mg/L) dispersados y/o difundidos
S1	0	17.12	806.49
S2	1200	25.27	1211.55
S3	2400	26.12	1253.75
S4	3600	26.24	1259.63
S5	4800	23.35	1116.23
S6	5200	25.03	1199.73
S7	6200	25.95	1245.40

En la figura 4a se puede observar cómo estos aumentaron a lo largo del cauce en la época de estiaje, la mayor concentración se observó en la parte correspondiente a las fases dispersadas y difundidas, que al ser lenta la velocidad del flujo de agua y existir zonas muertas, es factible que una alta concentración tienda a dispersarse y sedimentar. En la figura 4b correspondiente al periodo posterior a las lluvias, es importante señalar que durante el evento de lluvia hubo mucho arrastre de sólidos, las fuerzas dispersivas influyeron considerando la pendiente del cauce, influyendo la hidrodinámica en este comportamiento. Se puede observar cómo la mayor parte de los SST se encontró en el sitio S7. Analizando la figura 4b, se observa que hubo menos concentración de sólidos en el sentido longitudinal del flujo del agua (correspondiente al transporte), en la gráfica de esta figura, se puede ver una alta concentración de los sólidos en la fase dispersa y difundida, donde dominaron estos efectos.



(a) (b)

Figura 4. (a) Transporte de los SST en estiaje y SST difundidos y dispersados. (b) Transporte de la SST posterior a lluvias y SST, difundidos y dispersados. Se consideran siete sitios y el tiempo utilizado en la modelación fue de 60 min.

Conclusiones

El arroyo río Puerta Grande al recibir descargas urbanas de las poblaciones arriba de la barranca, los contaminantes que más lo afectan son, la MO medida como DBO, los CF y los SST, a los cuales hay que prestarles la mayor atención.

Los SST son muy importantes, ya que por su composición poseen superficies adsorbentes y absorbentes por la multitud de tamaños de poro debido a su composición, donde existen arcillas, oxihidróxidos de Fe, materia orgánica como los humeatos, detritos en descomposición, entre otros y se comportan como transportadores de contaminantes cuando están suspendidos en el agua.

Para la modelación del transporte de los contaminantes estudiados en este trabajo, se utilizó el modelo Advección de Zonas Muertas (ADEZ) durante el estiaje y posterior a

lluvias, para ello, se consideraron efectos de advección, difusión, dispersión, el tiempo de arribo, el tiempo promedio de viaje, el tiempo de residencia y la fracción dispersiva

Para la MO medida como DBO_5, se observó que la concentración en la fase correspondiente a la transportación en el estiaje fue pequeña comparada con las fases dispersadas y difundidas. Respecto al periodo posterior a las lluvias, las fases dispersas y difundidas fueron todavía mayores. Debido a la existencia de zonas muertas y a la baja velocidad del flujo del agua, principalmente en el estiaje, puede haber una tendencia a sedimentar, en esto influyen también los SST, donde una gran parte de la MO puede estar adsorbida. En cuanto al comportamiento en el transporte de la MO, la concentración resultó casi constante en los sitios en cada temporada, pero en el posterior a las lluvias la concentración resultó muy pequeña comparada con la del estiaje.

En cuanto a los CF, en el estiaje se observó que en la mayoría de los sitios hubo tendencia al aumento en las fases difundidas y dispersadas, con una cantidad pequeña en la fase transportada. En los sitios ya fuera de la cañada, la fase dispersiva decreció, mejorando la fase transportada en estos sitios del arroyo donde no hay zonas muertas por aumentar el ancho del arroyo. En el periodo posterior a las lluvias hubo más concentración en las fases difundidas y dispersadas en los sitios dentro de la cañada, además en la mayoría de los sitios donde los efectos convectivos y advectivos aumentaron, por la velocidad del flujo de agua debido a la pendiente del arroyo, generó que la dispersión y la difusión sean importantes.

Finalmente, respecto al comportamiento de los SST, estos aumentaron a lo largo del cauce del arroyo en el estiaje, la mayor concentración se observó en las fases dispersadas y difundidas, que al ser lenta la velocidad del flujo del agua y existir zonas muertas, es factible que una alta concentración tienda a dispersarse y a sedimentar. En el periodo posterior a las lluvias se observó que durante el evento de lluvias hubo mucho arrastre de sólidos, donde las fuerzas dispersivas influyeron considerando la pendiente del cauce y la influencia de la hidrodinámica en este comportamiento. La mayor parte de los SST se encontró en el último sitio (S7) fuera de la cañada, donde los efectos dispersivos y difusivos pueden ser los causantes.

Este estudio complementa los resultados que se han tenido en otros trabajos en cuanto a la calidad del arroyo Río Puerta Grande

Referencias

Barceló, Q.I.D. (2000). Estudio de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en sedimentos de la presa José Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis doctoral en Ingeniería-Ciencias del Agua; Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería de Universidad Autónoma del Estado de México.

Barrera, B.C. (2008). Dinámica y cinética microalgal para el diseño de lagunas de estabilización facultativas en climas templado. Tesis doctoral, Posgrado de CBI de la UAM Azcapotzalco

Beer, T. and Young, P. (1983). Longitudinal dispersion in natural streams. *Journal of Environmental Engineering,* 109, 1049-1067.

Benjumea-Hoyos, C.A., Suárez-Segura, M.A., Villabona-González, S.L. (2018) Variación espacial y temporal de nutrientes y total de sólidos ensuspensión en la cuenca de un río de alta montaña tropical. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.*, 42(165), 353-363

Bowie, G L. (1985). Chapter 8-Coliform Bacteria. In G. L. Bowie, Rates, Constans, and Kinetics formulations in surface water quality modeling. California, Estados Unidos: Environmental Research Laboratory Office of Research and development.

Carrillo, E., Lozano, A. (2008). Validación del método de detección de coliformes totales y fecales en agua potable. Tesis para optar por el título de Microbiólogo Industrial. Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.

Chapra, S. C. (1997). Surface Water-Quality Modeling. Mc Graw Hill.

Díaz, R.S., Espejo, M.F., Gómez, N.J., Solís C.H.E., Gómez, S.S. y Barceló, Q.I.D. (2022). 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. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Año 8(8), 200-207.

Dzombak, D. and Morel, F.M.M. (1990). Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, New York, NY.

Espejo, M.F., Gómez, N.J., Solís, C.H.E., Valladares, R.M.R., Beltran, R.J.C., Barceló, Q.I.D. (2022). Caracterización del agua del arroyo Río Puerta Grande en la Ciudad de México durante el estiaje. Revista *Tendencias en Docencia e Investigación en Química,* Año 8(8), 200-207.

Espejo, M.F. de los A., (2023). Diseño de un sistema de humedales artificiales para la recuperación del arroyo Río Puerta Grande CDMX, utilizando parámetros hidrológicos, hidrodinámicos, fisicoquímicos, químicos y biológicos. Tesis doctoral, Posgrado de CBI de la UAM Azcapotzalco, en proceso.

Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from environment by biosorption, *Engineering in LifeSciences*, 4, 219-232.

Hubbard, E. F., Kilpatick, F. A., Martens, L. A., and Wilson, J. F. (1982). Measurement of time travel and dispersion in streams by the dye tracing. U.S. Geological Service.

Larrea-Murrell, J.A., Rojas-Badía, M.M., Romeu-Álvarez, B., Rojas-Hernández, N.M. y Heydrich-Pérez, M. (2013). *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 44 (3), 24-34.

Lees, M. J., Camacho, L. A., Chapra, S. A. (2000). On the relationship of transient-storage and aggregated dead zone models of longitudinal solute transport in streams. *Water Resources Research*, 36, 213-224

López, G.E. (2010). Determinación de la movilidad geohidrodinámica de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb en la presa José Antonio Alzate en el estado de México, Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec Toluca, México

Sánchez, N.C. (2017). Estimación del coeficiente de partición y modelación de organismos indicadores de patógenos en ríos. Tesis de maestría de la Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental. Bogotá D.C., Colombia.

Thomann, R. V. and Müeller, J. A. (1987). Principles of surface water quality modeling and control. Harper and Row Pub. New Yok.

Maskew, G., Geyer, J.Y. and Okun, D. (1992). Ingeniería Sanitaria y de Aguas Residuales. Edit. Limusa, Grupo Noriega, Vol. 3

Ramalho, R.S. (1991). Tratamiento de Aguas Residuales. Edit. Reverté

Stumm, J. and Morgan, J. J. (1981). Aquatic Chemistry: An Introduction emphasizing chemical equilibrate in natural waters. John Wiley and Sons Inc, New York.

Comparación de la remoción de un colorante catiónico mediante carbón activado obtenido de residuos agrícolas y carbón activado comercial

González Díaz María Ortensia[2], May Lozano Marcos[1], Domenzain González José[3], Elizalde Solís Octavio[4], Rivadeneyra Romero Gabriela[3*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]CONACYT – Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, C. P. 97200, México.
[3]Universidad del Istmo, Departamento de Ingeniería de Petróleos. Cd. Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Sección, Sto. Domingo Tehuantepec, Oax., C.P. 70760. México.
[4]Escuela Superior de Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Petrolera y Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. UPALM, Ed. 8, Lindavista, C.P. 07738, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: profesora.gaby.rivadeneyra@gmail.com ORCID *: 0000-0002-7925-1325

Recibido:
08/mayo/2023

Aceptado:
29/noviembre/2023

Palabras clave:
Carbón activado de residuo agrícola (CAA),
carbón activado comercial (CAC),
azul de metileno (AM)

Keywords:
Agricultural waste activated carbon (AAC),
commercial activated carbon (CAC),
methylene blue (MB)

RESUMEN

El azul de metileno (AM) es un colorante sintético, catiónico, y de difícil degradación, ampliamente utilizado en la industria textil y también en la farmacéutica. A determinadas concentraciones representa un riesgo para la salud. Su remoción por la mayoría de métodos químicos resulta costosa, una opción que implica un menor costo es mediante adsorción con carbón activado, por lo cual en la presente investigación se realizó una comparación entre la adsorción de AM empleando un carbón activado proveniente de un residuo agrícola (CAA) y un carbón activado comercial (CAC), mediante cinco dosis diferentes de carbón activado para ambos casos y empleando una prueba de hipótesis, teniendo la capacidad de adsorción máxima (q_e) como variable de respuesta, obteniendo como resultado que no existe diferencia significativa en el empleo de ambos carbones para la adsorción de AM, siendo el CAA una alternativa eficaz para la remoción del colorante.

ABSTRACT

Methylene blue (MB) is a synthetic, cationic dye that is difficult to degrade, widely used in the textile and pharmaceutical industries. At certain concentrations it represents a health risk. Its removal by most chemical methods is expensive, an option that implies a lower cost is through adsorption with activated carbon, for which in the present investigation a comparison was made between the adsorption of MB using an activated carbon from an agricultural waste (AAC) and a commercial activated carbon (CAC), through five different doses of activated carbon for both cases and using a hypothesis test, having the maximum adsorption capacity (q_e) as a response variable, obtaining as a result that there is no significant difference in the use of both carbons for the adsorption of AM, being the CAA an effective alternative for the removal of the dye.

Introducción

El azul de metileno es un colorante sintético, catiónico, y de difícil degradación, con un peso molecular de 319.85 g/mol (Olusakin, 2022). Su estructura se puede observar en la figura 1.

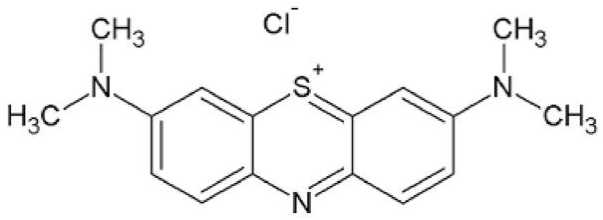


Figura 1. Estructura química del azul de metileno.

Su uso más conocido es quizás como colorante de diferentes fibras en la industria textil (Manimohan, 2020), sin embargo, también se emplea ampliamente en la industria farmacéutica, por ejemplo, en el tratamiento de la metahemoglobinemia, enfermedad caracterizada por una elevada presencia de metahemoglobina en la sangre, lo que provoca que no llegue suficiente oxígeno a los tejidos (AEP, 2023), así como también, en pacientes con síndrome vasopléjico (Booth et al. 2017).

Por otra parte, el azul de metileno puede representar también un riesgo a la salud a determinadas concentraciones debido a su toxicidad (Cheng et al. 2020) ya que es carcinogénico y no es biodegradable (Sun et al. 2019), debido a los usos mencionados, termina en los efluentes, por tal motivo es necesario removerlo de los mismos.

Para alcanzar el fin señalado, se han investigado diversos tratamientos tanto químicos como físicos, dentro de los primeros, se encuentran los métodos de oxidación avanzada, tales como la degradación fotocatalítica, la oxidación/degradación electroquímica, oxidación mediante UV/H_2O_2 o el proceso Foto-Fenton (Olusakin, 2022), los cuales tienen como principal ventaja, la degradación del azul de metileno sin la formación de subproductos (Fosso-Kankeu, 2020), sin embargo, una de sus principales desventajas es el elevado costo que representa el tratamiento.

Otra alternativa son los procesos de adsorción, en los cuales, los contaminantes se acumulan sobre la superficie de un líquido o un sólido. Este proceso depende de la existencia de un campo de fuerza en la superficie de sólido o líquido donde los átomos se encuentran sujetos a fuerzas de atracción desequilibradas que reducen la energía potencial de la molécula adsorbida (Karge y Weitkamp, 2008).

El empleo de carbón activado como adsorbente para diversos contaminantes, representa una alternativa económica (Han, et al. 2020) y eficaz, sin embargo, la gran mayoría de carbón activado empleado en la industria, proviene de fuentes de tipo inorgánico, además de no renovables (Anguin, 2014).

Dado lo anterior, hoy en día se investigan diversos precursores para la elaboración de carbón activado, con enfoque a residuos agrícolas o agroindustriales, con lo cual podría reducirse el costo de producción del carbón activado, además de que es necesario probar su eficacia con respecto al carbón activado comercial, para una futura sustitución.

Es por lo anterior que el principal objetivo de la presente investigación, fue comparar el carbón activado obtenido de residuos agrícolas, específicamente del hueso de mango (*Mangifera indica*) con un carbón comercial, para la remoción de azul de metileno (AM) en medio acuoso.

Metodología

Adsorbentes

Carbón activado proveniente de residuos agrícolas (CAA)

Para la preparación de carbón activado de residuos agrícolas, se empleó como precursor el hueso de mango (*Mangifera indica*), el cual fue lavado para posteriormente extraer la semilla, hasta obtener 10 kg. Se efectuó un proceso de deshidratación a 110 °C durante 12 horas en una estufa Thermo Scientific® Heratherm OGH100-S, posteriormente se redujo el tamaño de partícula a 6 mm mediante el empleo de un tamiz. El precursor mencionado se empleó para la preparación del carbón activado de residuo agrícola (CAA), el cual se preparó según lo descrito por Regalado et al. 2022, mediante activación química con H_3PO_4, optimizando el rendimiento del mismo.

Carbón activado comercial (CAC)

Se empleó carbón activado comercial (CAC) en polvo distribuido por Sigma-Aldrich®, CAS 7440-44-0, peso molecular 12.01 g/mol, el cual se sometió a deshidratación durante 24 horas a 110 °C, para estar en igualdad de condiciones físicas respecto al CAA.

Pruebas de adsorción de Azul de metileno (AM)

Se realizaron pruebas por lotes de adsorción, a 25 °C, para lo cual se utilizó Azul de metileno grado reactivo analítico Merck®, el cual se disolvió en agua desionizada para obtener una solución de 100 mg/L, de la cual se tomaron 50 mL y se colocaron en matraces Erlenmeyer, debidamente etiquetados, los cuales se agitaron a 125

rpm hasta el equilibrio. Dichas pruebas se realizaron tanto para el CAC como para el CAA, empleando para ambas pruebas, dosis de carbón activado de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 g/L.

La adsorción se evaluó mediante un espectrofotómetro UV-visible marca V-Lab, modelo 4S, a una longitud de onda de 664 nm. El porcentaje de adsorción de AM se evaluó mediante la ecuación (1).

$$\%AM = \left(\frac{q_1 - q_2}{q_1}\right) x100 \qquad (1)$$

Para la determinación de la concentración de AM adsorbido en el equilibrio (q_e), se empleó la ecuación (2):

$$q_e = (q_1 - q_2)\left(\frac{V}{m}\right) \qquad (2)$$

Donde q_1 representa la concentración inicial del AM y q_2, la concentración en el equilibrio de AM, en mg/L, V es el volumen de la solución y m, son los gramos de carbón activado.

Prueba de hipótesis

Para determinar la variación estadística de los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción, se empleó la prueba t-Student, teniendo como variable la capacidad máxima de adsorción de AM (q_e). Se utilizó un nivel de significancia de 5 %.

Se utilizó la siguiente hipótesis estadística:

$H_0: \mu_{CAA_qe} = \mu_{CAC_qe}$

$H_A: \mu_{CAA_qe} \neq \mu_{CAC_qe}$

En donde H_0 representa la hipótesis nula y H_A representa la hipótesis alterna.

Se empleó el software Minitab® 17 para el análisis de resultados.

Resultados y discusión

Pruebas de adsorción de AM

Tal como reportó Regalado et al. 2022, en la adsorción de AM en carbón activado proveniente de residuo agrícola de hueso de mango, la mayor se efectúa durante los primeros 60 minutos de contacto.

En la figura 2 se observan las pruebas de adsorción de AM realizadas para esta investigación y en la tabla 1, se observan los resultados obtenidos de las mismas, mediante las ecuaciones 1 y 2, correspondientes al porcentaje de adsorción y la capacidad máxima de adsorción de AM en el equilibrio.

Figura 2. Pruebas de adsorción a diferentes concentraciones de CAC y CAA.

Tabla 1. Capacidad máxima de adsorción (qe) y porcentaje de adsorción de azul de metileno (%AM) para CAA y CAC.

CAA		CAC	
q_e	%AM	q_e	%AM
401.08	80.217	416.45	83.291
248.67	98.340	247.98	99.192
166.39	99.834	166.40	99.843
124.85	99.882	124.86	99.890
99.90	99.899	99.86	99.860

Prueba de normalidad

Se realizó una prueba de normalidad a la capacidad máxima de adsorción de AM (q_e), presentada en la Tabla 1, con el uso de Minitab® 17. En la tabla 2 se presentan los resultados del valor p obtenido, en ambos casos se empleó un nivel de significancia α=0.05.

Tabla 2. Resultados de prueba de normalidad efectuada a q_e para CAA y CAC.

CAA	CAC
Valor p	Valor p
0.35	0.301

Debido a que en ambos casos el valor p es mayor que el nivel de significancia, se puede afirmar que siguen una distribución normal, por lo cual, la prueba de hipótesis planteada cabe a lugar.

Prueba de hipótesis

Los resultados obtenidos en la prueba de hipótesis planteada, se observan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la prueba de hipótesis para q_e.

q_e	N	Media	Desv. Est.	Error estándar de la media	Valor p
q_e CAA	5	208	122	54	0.971
q_e CAC	5	211	128	57	

En la tabla 3 se observa que, debido a que el valor p es mayor que el valor de significancia, se acepta la hipótesis nula, es decir, no hay diferencia entre las medias de los tratamientos, por lo cual estadísticamente no existe diferencia significativa entre la capacidad máxima de adsorción de AM para el CAA y para el CAC. El elevado valor de la desviación estándar se debe a que se trataron 5 valores.

Lo anterior mencionado, se corrobora también en la figura 3, en donde se aprecia la distribución de medias de los tratamientos muy cercana una de la otra.

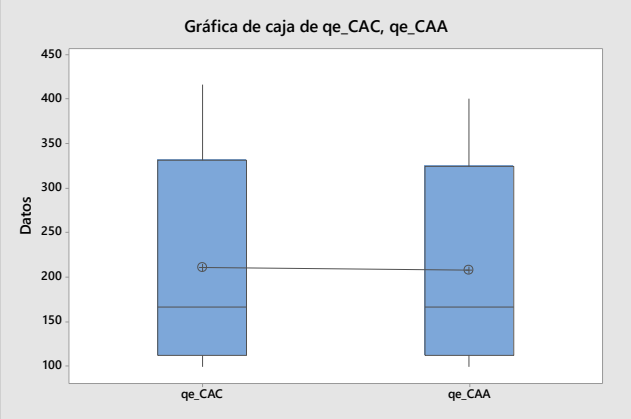


Figura 3. Gráfica de caja de la capacidad máxima de adsorción de AM para carbón activado de residuo agrícola (qe_CAA) y carbón activado comercial (qe_CAC).

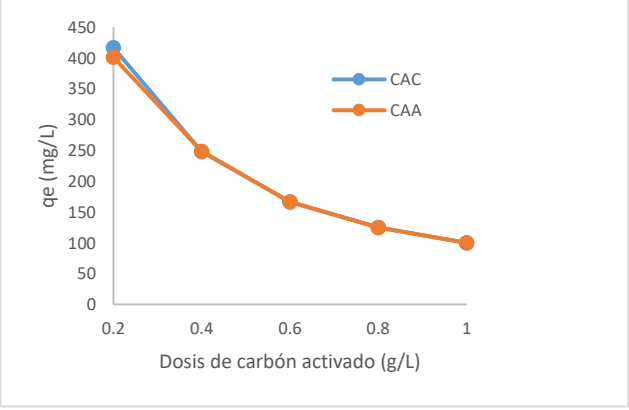


Figura 4. q_e vs dosis de carbón activado (g/L).

En la figura 4 se observa la capacidad máxima de adsorción (q_e) para cada uno de los carbones activados probados, en conjunto con la concentración del mismo empleado en la prueba de adsorción.

Si bien, estadísticamente no existe diferencia entre la capacidad de adsorción, en la figura 4 puede apreciarse que a la menor dosis de carbón activada probada, 0.2 g/L, el CAC presenta un valor ligeramente mayor para el AM.

En la figura 5 se observa el comportamiento del porcentaje de adsorción del AM respecto a la dosis de carbón activado empleada.

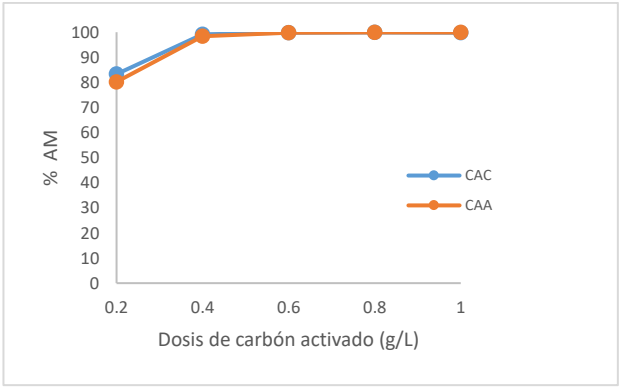


Figura 5. Porcentaje de adsorción de AM (%AM) vs dosis de carbón activado (g/L).

Se puede observar que, para ambos carbones activados, a medida que se incrementa la dosis, incrementa también el porcentaje de adsorción, observándose unos valores ligeramente superiores para el CAC a dosis de 0.2 y 0.4 g/L, sin embargo, a partir de 0.6 g/L, no se observa cambio respecto al porcentaje de adsorción de AM. Aboua et al. 2015, obtuvieron un comportamiento similar para el caso de carbón activado obtenido de fruto Macore.

En el equilibrio y a la dosis mayor, de 1 g/L de adsorbente, ambos carbones activados presentaron un porcentaje de adsorción de AM superior al 99 %.

Conclusiones

En el estudio comparativo entre el carbón activado comercial (CAC) y el carbón activado elaborado con un residuo agrícola consistente en hueso de mango (CAA).

Se evaluó la capacidad máxima de adsorción de contaminante azul de metileno (AM), q_e, encontrando que no existe diferencia significativa entre ambos carbones con respecto a la variable mencionada, por otra parte, el porcentaje de adsorción de AM para ambos carbones presentó resultados similares a partir de una dosis de carbón activado de 0.6 g/L.

Lo anterior demuestra que el CAA es un material eficaz para la remoción de AM, capaz de sustituir a los CA comerciales para la remoción del analito mencionado, lo cual resulta prometedor, puesto que, al provenir de un precursor renovable, podría incidir en un menor costo de producción del mismo dado el aprovechamiento de un residuo agrícola. Por lo que es necesario un estudio más profundo de la cinética de adsorción del AM en el carbón activado proveniente de hueso de mango.

Referencias

Aboua K. N., Yobouet Y. A., Yao K. B., Goné D. L., Trokourey, A. (2015). Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *Journal of Environmental Management*, 156, 10–14. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2015.03.006

Angin, D. (2014). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115, 804–811. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.04.060

Asociación Española de Pediatría. (2023). Azul de metileno, uso clínico. https://www.aeped.es/pediamecum/generatepdf/api?n=91169

Booth A.T., Melmer P.D., Tribble B., Mehaffey J.H., Tribble C.(2017). Methylene Blue for Vasoplegic Syndrome. *HSF,* 20(5):234. doi:10.1532/hsf.1806

Cheng J., Zhan C., Wu, J., Cui Z., Si J., Wang Q., Peng X., Turng L.S., (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5, 5389–5400. https://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php.

Fosso-Kankeu E., Pandey E., Ray S.S., (2020). Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.

Han Q., Wang J., Goodman B. A., Xie J., Liu Z. (2020). High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology*, 366, 239–248. https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.02.013

Karge H. G., Weitkamp J. (2008). Adsorption and Diffusion (Vol. 7). Springer Science & Bussines Media.

Manimohan M., Pugalmani S., Ravichandran K., Sithique M.A. (2020). Synthesis and characterisation of novel Cu(II)-anchored biopolymer complexes as reusable materials for the photocatalytic degradation of methylene blue. *RSC Adv*., 10, 18259–18279.

Olusakin Oladoye P., Oyewola O. J., Oladiran Ajiboye T. Oyinkansola Omotola E., Oyewola O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678, https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678.

Regalado-Ruíz R. Z., Martínez-Delgadillo S. A., May-Lozano M., Bautista-Barrera J.M, Yáñez-Bringas F. X., Rivadeneyra-Romero G. (2022). 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*). Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 8, 192-199.

Sun L., Hu, D., Zhang Z., Deng X. (2019). Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 4773.

Estudio teórico de los complejos de puente de hidrógeno entre el paracetamol y el agua

Escárcega Ramírez Clara[1], May Lozano Marcos[2], Yáñez Varela Juan A.[3], Lugo Hinojosa Jesús Eduardo[1], Martínez Delgadillo Sergio[2], Iuga Cristina[4]*

[1]Posgrado en Ingeniería de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[3]Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores Tultitlán, San Antonio s/n, Villa Esmeralda, C.P. 54910 Tultitlán de Mariano Escobedo, Méx.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos, Calzada del Hueso No. 1100, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: siuga@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6751-9163

Recibido:
11/mayo/2023

Aceptado:
01/diciembre/2023

Palabras clave:
Paracetamol,
complejos de puente de hidrógeno,
estudio teórico

Keywords:
Paracetamol,
hydrogen bonding complexes,
theoretical study

RESUMEN

En este trabajo se investigó la formación y estabilidad de los complejos de puente de hidrógeno que se establecen entre el paracetamol y una molécula de agua, utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. En estos complejos, el agua puede formar enlaces de hidrógeno intermoleculares con un átomo de oxígeno del grupo OH o del grupo >C=O, o con el grupo -NH del paracetamol. En todos lo casos, la formación de los complejos de puente de H es un proceso exotérmico, pero casi en todos los casos es endergónico. Los complejos de puente de H más estables son los que corresponden a la formación de un puente de H con el átomo de O desprotonado en el paracetamol anión. Las ΔE y ΔH de los complejos de puente de H del paracetamol anión son menores que los valores correspondientes a los complejos formados con el paracetamol neutro.

ABSTRACT

This study investigated the formation and stability of hydrogen bonding complexes between paracetamol and a water molecule using computational quantum chemistry methods. In these complexes, water can form intermolecular hydrogen bonds with an oxygen atom from the OH or >C=O group, or with the -NH group of paracetamol. In all cases, the formation of hydrogen bonding complexes is an exothermic process, but in almost all cases, it is endergonic. The most stable hydrogen bonding complexes are those involving the deprotonated oxygen atom in the paracetamol anion. The ΔE and ΔH values of the hydrogen bonding complexes in the paracetamol anion are lower than the corresponding values for complexes formed with neutral paracetamol.

Introducción

El paracetamol también conocido como acetaminofeno (N-acetil-p-aminofenol, 4-hidroxiacetanilida), es un fármaco de larga trayectoria, y es uno de los medicamentos más ampliamente utilizados a nivel mundial. Tiene propiedades analgésicas y antipiréticas, pero presenta escaso efecto antiinflamatorio (Bacon el al, 2002; Sandrini et al., 2001). En la actualidad es uno de los analgésicos más utilizados al ser bastante seguro y no interactuar con la gran mayoría de los medicamentos (Eccles, 1998). Por el momento, el mecanismo de acción del paracetamol no está del todo claro, pero se cree que actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, las cuales son mediadores celulares responsables de la aparición del dolor (Graham et al., 2013; Moriarty y Carroll, 2016; Sebastine y Wakeman, 2003).

Desde el punto de vista ácido-base, el paracetamol es un ácido débil con un pKa de 9,4 (Dastmalchi et al., 1995; Budavari et al., 1996). No se ioniza sustancialmente a pH menor a 8, por lo tanto, su solubilidad varía muy poco con los valores de pH fisiológicos (Prescott, 1980). El equilibrio ácido-base del paracetamol se muestra en la Figura 1.

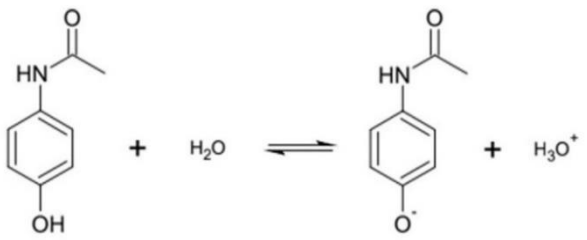


Figura 1. Equilibrio ácido-base del paracetamol.

Con base en su estructura molecular, el paracetamol (PAR) exhibe varias conformaciones moleculares que se distinguen entre sí por la orientación del enlace peptídico y el grupo hidroxilo. En función de la disposición geométrica del enlace peptídico en cada uno de estos confórmeros, se pueden identificar dos tipos de conformaciones: la conformación extendida (*trans*) y la conformación plegada (*gauche*) (Chino Cruz et al., 2020).

El estudio de los complejos de puente de hidrógeno entre el paracetamol y el agua reviste una gran relevancia científica por múltiples razones. En primer lugar, el paracetamol es un fármaco ampliamente utilizado y su interacción con el agua puede tener implicaciones en su solubilidad, absorción y distribución en el cuerpo humano. Además, comprender cómo el paracetamol se comporta en presencia de agua es esencial para predecir su estabilidad y degradación en diferentes condiciones ambientales.

Esto puede ser crucial para evaluar la vida útil y la eficacia de los productos farmacéuticos que contienen paracetamol, así como para el desarrollo de formulaciones mejoradas. Otra aplicación importante de estudiar los complejos de paracetamol con agua es su relevancia en la bioquímica y la farmacología. El agua es un componente esencial en los procesos bioquímicos y puede influir en la interacción del paracetamol con proteínas, enzimas y otros compuestos presentes en el cuerpo. Comprender cómo se forman los complejos de puente de Hidrógeno del paracetamol con el agua puede ayudar a elucidar los mecanismos de acción y los efectos terapéuticos del paracetamol.

Recientemente, se ha llevado a cabo una investigación exhaustiva sobre el paisaje conformacional del paracetamol utilizando técnicas de espectroscopía electrónica. (Beames et al, 2010; Lee et al, 2011; Sohn et al, 2013). En todos estos estudios se detectaron únicamente confórmeros de tipo *trans*. El primer estudio en el que se observó el espectro de los cuatro posibles confórmeros fue realizado recientemente por Varela y colaboradores (Varela et al, 2013) mediante espectroscopía de rotación. La identificación de los confórmeros *trans* se realizó en base a los valores de los componentes del momento dipolar mientras que la asignación de los confórmeros *cis* no fue posible con la información experimental disponible.

En su estructura química, el paracetamol presenta grupos funcionales que tienen la capacidad de participar en interacciones de puente de hidrógeno. Recientemente, se han estudiado los complejos de paracetamol y agua utilizando la metodología MP2/6-311G(d,p) (Xu et al., 2014). Este estudio ha sido el punto de partida para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

En este trabajo se estudió la formación de complejos de puente de Hidrógeno entre el paracetamol y una molécula de agua, utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. Se identificaron todos los posibles complejos y se calcularon las energías relativas asociadas en términos de la energía electrónica, entalpía y energía libre de Gibbs.

Metodología

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo mediante el uso del paquete de programas Gaussian 09 (Frisch et al., 2009). Se emplearon métodos de química cuántica basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), específicamente se utilizó el funcional M06-2X en combinación con varios conjuntos de funciones de base. El funcional M06-2X ha sido validado y ajustado mediante una extensa base de datos experimental que incluye barreras energéticas y energías de reacción (Zhao et al., 2006).

Se ha demostrado que este funcional proporciona resultados altamente precisos para la cinética de reacciones, describiendo de manera adecuada los enlaces de hidrógeno, las interacciones de Van der Waals y reproduciendo fielmente las geometrías de los puntos estacionarios en una amplia variedad de sistemas químicos (Zhao et al., 2006).

Se realizaron cálculos de análisis vibracional con el objetivo de caracterizar las estructuras como mínimos locales, identificando aquellas con todas las frecuencias vibracionales positivas.

Para tener en cuenta el efecto del solvente, se utilizó el método SMD (Solvent Model Density) (Cramer y Truhlar, 1999; Marenich et al., 2009) junto con las correcciones propuestas por Okuno (Okuno, 1997), basadas en la teoría de volumen libre de Benson (Benson, 1982). En este estudio, las correcciones a la energía libre se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\left\{ln\left[n10^{(2n-2)}\right] - (n-1)\right\}$$

En la expresión anterior, el término "n" representa la molecularidad de la reacción. Según la ecuación mencionada, el efecto conocido como "caja" conduce a una disminución del valor de la energía libre de reacción en 2.54 kcal/mol para reacciones bimoleculares a una temperatura de 298.15 K. Esto significa que el efecto de "empaquetamiento" del solvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones químicas que involucran dos o más moléculas. En otras palabras, el solvente actúa como una "caja" que reduce la entropía perdida durante el proceso.

Resultados y discusión

Optimización geométrica del Paracetamol

Se identificaron todos los confórmeros del paracetamol, considerando tanto las estructuras extendidas (*trans*) como las estructuras plegadas (*cis*), y tomando en cuenta la orientación del grupo hidroxilo (-OH). Para etiquetar los distintos confórmeros, se considera la disposición del enlace peptídico (*cis* o *trans*), y para indicar las disposiciones relativas de los grupos -OH con respecto al grupo peptídico, usamos los índices Z (zusammen) y E (entgegen). Así, el paracetamol tiene cuatro posibles confórmeros: *trans*-E, *trans*-Z, *cis*-E y *cis*-Z.

La geometría molecular de estos confórmeros difiere entre la fase gaseosa y la solución acuosa debido a los efectos de solvatación y las interacciones con el entorno acuoso. En fase acuosa, las moléculas de agua se solvatan alrededor del Paracetamol, formando una capa de hidratación.

Esta capa de agua interactúa con los grupos funcionales del Paracetamol a través de puentes de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares, lo que afecta la geometría molecular. En fase gaseosa, donde no hay interacciones con solventes, estas interacciones de solvatación no están presentes. Debido a la interacción con las moléculas de agua en solución acuosa, los enlaces y ángulos de enlace del paracetamol sufren modificaciones en comparación con la fase gaseosa.

En la Figura 2 se muestran las geometrías moleculares de los 4 confórmeros del paracetamol, optimizadas a nivel M062X/6-31+G* en solución acuosa.

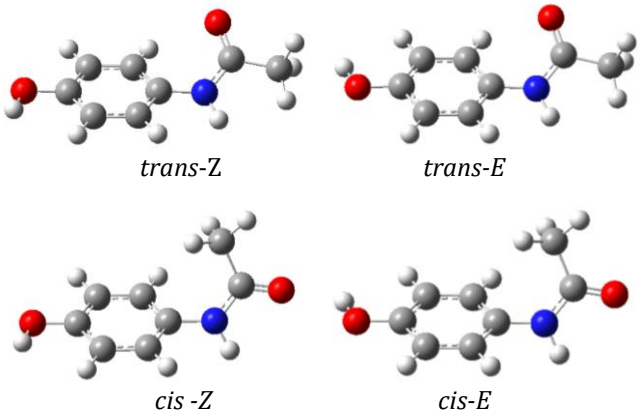


Figura 2. Geometrías moleculares de los confórmeros *trans* y *cis* del Paracetamol, optimizadas a nivel M062X/6-31+G* en solución acuosa.

En las conformaciones extendidas, se observa una disposición lineal del enlace peptídico, lo que resulta en una separación espacial adecuada entre el metilo del enlace peptídico y un átomo de hidrógeno del anillo aromático. Esto evita las interacciones intramoleculares no deseadas y contribuye a la estabilidad de estas conformaciones. Las conformaciones extendidas son las más estables y predominantes en la molécula de paracetamol. Por otro lado, las conformaciones plegadas muestran una curvatura o torsión en el enlace peptídico, lo que conduce a una mayor proximidad entre el grupo metilo del enlace peptídico y un átomo de hidrógeno del anillo aromático. Estas conformaciones plegadas son menos estables debido a las posibles interacciones estéricas o desfavorables entre los grupos funcionales cercanos. Los cálculos computacionales muestran que los confórmeros *trans* son más estables que los confórmeros *cis*. La diferencia energética entre los dos confórmeros s trans es muy pequeña, solo 0.01 kcal/mol, mientras que entre los dos confórmeros *cis* hay una diferencia de 0.09 kcal/mol. Se puede observar que el confórmero más estable es el *trans*-E, mientras que el confórmero menos estable es el *cis*-Z.

El análisis de la geometría molecular optimizada del Paracetamol en solución acuosa nos brinda una visión más completa de su estructura tridimensional y nos permite evaluar cómo las interacciones con el agua y los efectos de solvatación pueden influir en su estabilidad, solubilidad y sus propiedades fisicoquímicas.

Cálculo de orbitales moleculares frontera

Se calcularon los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO para la molécula de Paracetamol, en sus dos conformaciones, *trans* y *cis*, y se muestran a continuación en la Figura 3.

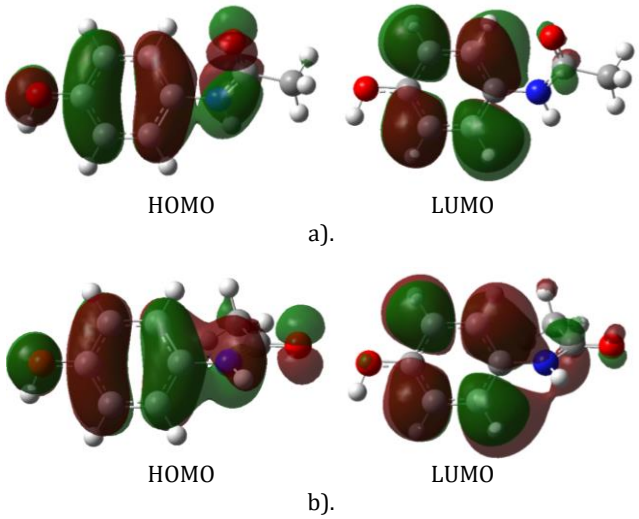


Figura 3. Orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO de los 9 *trans* (a) y *cis* (b) del Paracetamol, calculados a ivel M062X/6-31+G*.

Nuestros resultados revelan que la forma de los orbitales moleculares frontera, tanto el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) como el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), es similar en ambos confórmeros del paracetamol. Esta similitud sugiere que la reactividad de los confórmeros será prácticamente la misma.

El HOMO, que representa el nivel de energía más alto ocupado por los electrones, determina la capacidad de donación de electrones del paracetamol.

La forma similar del HOMO en ambos confórmeros indica que su capacidad para donar electrones a otros compuestos será comparable.

Por otro lado, el LUMO, que representa el nivel de energía más bajo desocupado por los electrones, es responsable de la aceptación de electrones.

La similitud en la forma del LUMO en ambos confórmeros indica que su capacidad para aceptar electrones será similar.

Optimización geométrica de los complejos de puente de H del Paracetamol con agua

El Paracetamol puede formar complejos con moléculas de agua a través de diferentes tipos de interacciones intermoleculares: i) enlaces o puentes de hidrógeno, ii) interacciones dipolo-dipolo, y iii) interacciones de dispersión. Si bien la interacción de puente de Hidrógeno es la más relevante, todas estas interacciones intermoleculares se suman en conjunto para contribuir a la formación de los complejos.

El grupo hidroxilo (-OH) del paracetamol puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. El átomo de oxígeno del agua actúa como donante de hidrógeno, mientras que el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del paracetamol actúa como aceptor de hidrógeno. Estas interacciones de enlace de hidrógeno son estables y contribuyen a la estructura y estabilidad de los complejos formados. La molécula de agua, que es polar debido a la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el hidrógeno, puede interactuar con los grupos funcionales polares del paracetamol, como el grupo amida (-NH-) y el grupo carbonilo (-C=O). Estas interacciones dipolo-dipolo son de naturaleza electrostática y contribuyen a la estabilidad de los complejos. Las moléculas de agua también pueden interactuar con los grupos funcionales no polares del paracetamol a través de interacciones de dispersión o fuerzas de London que se deben a las fluctuaciones temporales en las distribuciones electrónicas, y pueden influir en la estructura y las propiedades de los complejos.

Se realizó una búsqueda exhaustiva de todos los complejos de puente de hidrógeno que pueden formarse entre el paracetamol y una molécula de agua, teniendo en cuenta los confórmeros trans y cis más estables. Para el confórmero *trans* se encontraron un total de 6 complejos de puente de H, mientras que para el confórmero cis se identificaron únicamente 5 complejos. Además de las estructuras principales mencionadas anteriormente, se han identificado otras estructuras con mayor energía, las cuales corresponden a mínimos locales en la superficie de energía potencial. Estas estructuras se originan a partir de las mismas interacciones intermoleculares que las estructuras principales, pero no serán abordadas en este estudio debido a su mayor energía y falta de relevancia. Para completar el estudio, también se llevó a cabo la optimización de las estructuras de los complejos de puente de H del paracetamol desprotonado (anión) tanto en su confórmero *trans* como *cis*.

Complejos del confórmero *trans*

Las figuras 4 y 5 muestran las estructuras moleculares optimizadas de los complejos de puente de H formados por el confórmero *trans* del Paracetamol con una

molécula de agua, tanto en su forma neutra como aniónica, respectivamente. En estas figuras se muestran las distancias intra- e intermoleculares más relevantes, en Å. Al analizar detalladamente los complejos formados por el paracetamol neutro y el paracetamol en su forma aniónica, se puede apreciar una notable similitud entre ellos. Las estructuras moleculares de ambos complejos muestran una disposición casi idéntica, lo que sugiere que la presencia de la carga negativa en el paracetamol aniónico no tiene un impacto significativo en la configuración espacial de los complejos de puente de H.

En los complejos *trans*-n1 y *trans*-n2, se observa que la molécula de agua establece interacciones con el grupo OH del paracetamol, formando puentes de hidrógeno. En los complejos correspondientes del anión *trans*-d1 y *trans*-d2, se aprecia que estos puentes de hidrógeno son más cortos en comparación con los complejos del paracetamol neutro. Esta diferencia en la longitud de los puentes de hidrógeno se atribuye a la presencia de una carga parcial negativa en el átomo de oxígeno, generada por la forma aniónica del paracetamol.

En los complejos *trans*-n3, *trans*-n4 y *trans*-n5, se observa la interacción de la molécula de agua con el átomo de oxígeno del grupo amida del paracetamol. En el complejo *trans*-n3, se destaca que la molécula de agua se ubica en la parte superior del anillo aromático, y la estabilidad del complejo también se ve favorecida por la interacción del agua con dicho anillo mediante enlaces de Van der Waals.

En los complejos *trans*-n4 y *trans*-n5, la molécula de agua interactúa también con el grupo metilo. Los complejos correspondientes formados por el paracetamol anión son muy similares a los del paracetamol neutro en términos de su estructura y geometría, con la diferencia notable de que los puentes de H en los complejos del paracetamol anión son más cortos en comparación con los complejos del paracetamol neutro.

En el complejo *trans*-n6 se puede apreciar la formación de un puente de H entre la molécula de agua y el grupo -NH del paracetamol neutro. Esta interacción es de gran relevancia debido a que el grupo -NH se encuentra involucrado en la actividad biológica y las propiedades farmacológicas del paracetamol.

Por otro lado, en el complejo *trans*-d6 del paracetamol anión, se observa que el puente de H formado entre la molécula de agua y el grupo -NH presenta una longitud mayor en comparación con el complejo correspondiente del paracetamol neutro.

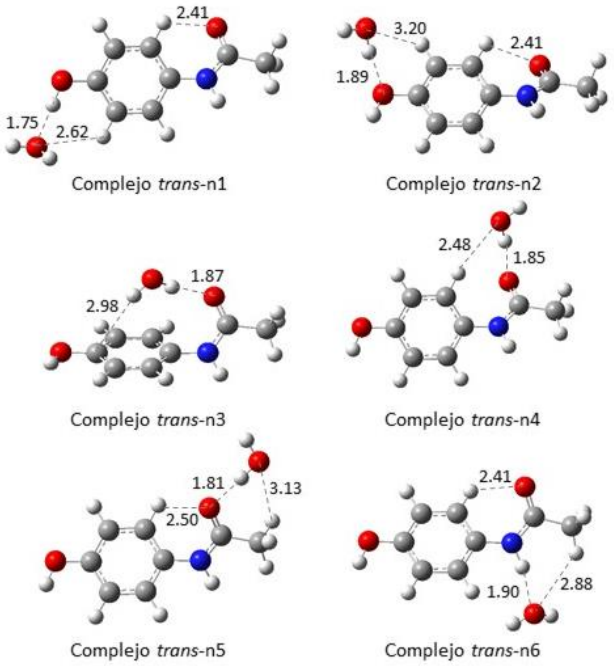


Figura 4. Geometrías moleculares optimizadas a nivel M062X/6-31+G* de los complejos de puente de H del *trans* Paracetamol neutro con una molécula de agua.

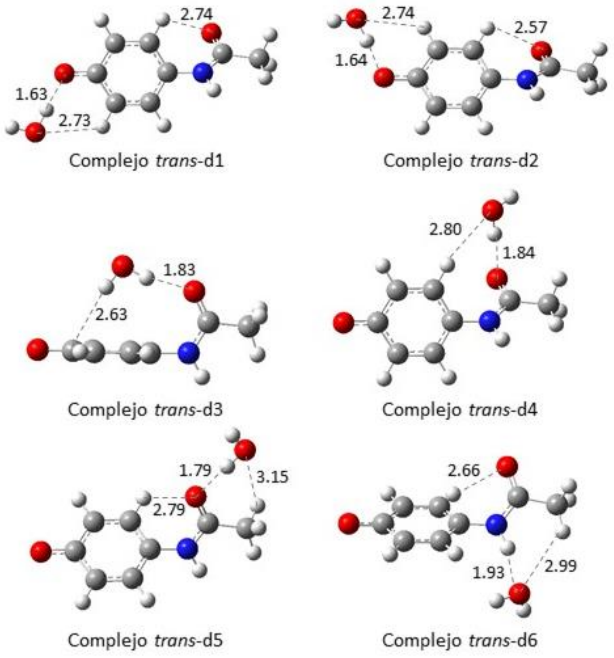


Figura 5. Geometrías moleculares optimizadas a nivel M062X/6-31+G* de los complejos de puente de H del *cis* Paracetamol anión con una molécula de agua.

Complejos del confórmero *cis*

Las Figuras 6 y 7 muestran las estructuras moleculares de los complejos de puente de H formados por el confórmero *cis* del Paracetamol con una molécula de agua, tanto en su forma neutra como aniónica, respectivamente, optimizadas a nivel M062X/6-31+G**. En estas figuras se muestran las distancias intra- e intermoleculares más relevantes, en Å.

En este caso, al igual que en el confórmero *trans*, se puede observar que los complejos de puente de H formados entre el paracetamol y la molécula de agua son altamente similares tanto en la forma aniónica como en la forma neutra del paracetamol. Estos complejos muestran características estructurales y de interacción similares, lo cual sugiere que las propiedades de estos complejos son consistentes en ambos casos. Tanto en el paracetamol anión como en el paracetamol neutro, se pueden observar las mismas interacciones clave, como la formación de puentes de H entre la molécula de agua y los grupos funcionales del paracetamol, como el grupo -OH y el grupo amida. Estas interacciones contribuyen significativamente a la estabilización de los complejos de puente de H.

En los complejos *cis*-n1 y *cis*-n2, se forma un puente de H entre la molécula de agua y el grupo OH del paracetamol. Este tipo de interacción es fundamental para estabilizar la estructura del complejo. En el complejo *cis*-n3, se observa una interacción más compleja donde la molécula de agua establece puentes de H tanto con el átomo de oxígeno del grupo amida como con el grupo -NH. Esta configuración de interacciones múltiples contribuye a la estabilidad del complejo. En el complejo *cis*-n4, además de la formación de un puente de H entre la molécula de agua y el átomo de oxígeno del grupo amida, también se establece una interacción adicional con el grupo metilo. En el complejo *cis*-n5, la molécula de agua interactúa con el grupo -NH del paracetamol formando un puente de H, y también interactúa con un átomo de H del anillo aromático.

Al igual que en el caso de los complejos del confórmero *trans*, se observan diferencias específicas en la longitud de los puentes de hidrógeno formados. En los complejos del paracetamol *cis* anión, se destaca que los puentes de H formados con átomos de oxígeno son más cortos en comparación con los complejos del paracetamol neutro. Por lo contrario, el puente de H formado con el grupo -NH es más largo en el complejo del paracetamol anión, en comparación con el complejo correspondiente del paracetamol neutro.

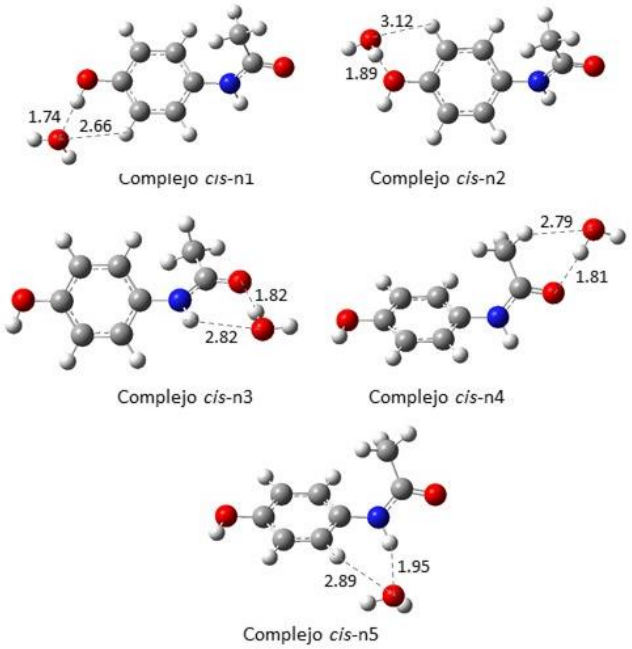


Figura 6. Geometrías moleculares optimizadas a nivel M062X/6-31+G* de los complejos de puente de H del *cis* Paracetamol neutro con una molécula de agua.

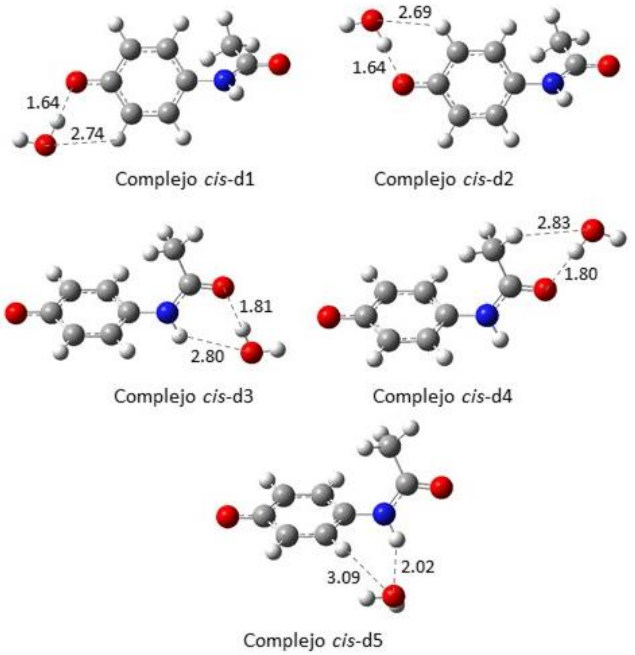


Figura 7. Geometrías moleculares optimizadas a nivel M062X/6-31+G* de los complejos de puente de H del *cis* Paracetamol anión con una molécula de agua.

Energías relativas de formación de los complejos de puente de H del paracetamol con agua

Las energías relativas de formación de los complejos de puente de H se calcularon con respecto a las moléculas separadas, de acuerdo a:

$$\Delta E = E_{complejo} - (E_{PAR} + E_{H2O})$$

$$\Delta H = H_{complejo} - (H_{PAR} + H_{H2O})$$

$$\Delta G = G_{complejo} - (G_{PAR} + G_{H2O})$$

Las magnitudes ΔE, ΔH y ΔG representan las energías de interacción desde distintas perspectivas: la energía electrónica, la entalpía y la energía libre de Gibbs, respectivamente. Estas magnitudes proporcionan información crucial sobre los cambios energéticos asociados, permitiendo evaluar la viabilidad y espontaneidad del proceso. ΔE refleja la diferencia de energía entre los reactivos y los productos a nivel electrónico, mientras que ΔH se relaciona con la transferencia de calor en la reacción. Por otro lado, ΔG tiene en cuenta tanto los cambios energéticos como los cambios entrópicos, ofreciendo una medida de la espontaneidad y estabilidad termodinámica del proceso.

En la Tabla 1 se presentan las energías relativas de interacción, en kcal/mol, para los complejos de puente de H formados entre el paracetamol *trans* en sus formas neutra y aniónica y una molécula de agua, calculadas a nivel M062X/6-31+G* en medio acuoso.

Tabla 1. Energías relativas de interacción (en kcal/mol) entre el *trans*-Paracetamol y la molécula de agua, calculadas a nivel M062X/6-31+G*.

Complejos	Δ*E*	Δ*H*	Δ*G*
trans-n1	-3.36	-3.24	1.27
trans-n2	-1.82	-1.42	1.75
trans-n3	-4.12	-4.11	1.24
trans-n4	-2.34	-1.95	1.35
trans-n5	-3.19	-2.94	0.64
trans-n6	-1.92	-1.61	2.54
trans-d1	-5.43	-5.85	-0.13
trans-d2	-5.07	-5.62	0.77
trans-d3	-5.20	-5.69	1.41
trans-d4	-2.53	-2.74	2.40
trans-d5	-3.24	-3.61	2.32
trans-d6	-1.60	-1.80	4.22

Los resultados de la Tabla 1 muestran que todos los procesos de formación de complejos de puente de H entre el paracetamol *trans* y la molécula de agua son exotérmicos y en la mayoría de los casos endergónicos.

Los complejos de puente de H del confórmero trans neutro del paracetamol exhiben diferentes niveles de estabilidad según los diferentes términos energéticos y termodinámicos considerados. En términos de energía electrónica y entalpía, los complejos *trans*-n3 y *trans*-n1 son los más estables. Sin embargo, al considerar la energía libre de Gibbs, los complejos *trans*-n5 y *trans*-n3 se vuelven los más estables, seguidos por el trans-n1. El complejo *trans*-n6, por otro lado, presenta la menor estabilidad entre todos los complejos analizados.

En el caso de los complejos de puente de H del confórmero *trans* anión del paracetamol, se observó que los complejos *trans*-d1 y *trans*-d3 son los más estables en términos de energía electrónica y entalpía. Sin embargo, al evaluar la energía libre de Gibbs, los complejos *trans*-d1 y *trans*-d2 se posicionan como los más estables, seguidos por el *trans*-d3. Una vez más, el complejo *trans*-d6 se caracteriza como el menos estables.

En la Tabla 2 se presentan las energías relativas de interacción, en kcal/mol, para los complejos de puente de H formados entre el paracetamol *cis* en sus formas neutra y aniónica y una molécula de agua, calculadas a nivel M062X/6-31+G* en medio acuoso.

Tabla 2. Energías relativas de interacción (en kcal/mol) entre el *cis*-Paracetamol y la molécula de agua, calculadas a nivel M062X/6-31+G*.

Complejos	Δ*E*	Δ*H*	Δ*G*
cis-n1	-3.53	-3.86	2.17
cis-n2	-1.63	-1.81	3.24
cis-n3	-2.53	-2.87	2.91
cis-n4	-2.59	-2.95	2.95
cis-n5	-1.57	-1.75	3.77
cis-d1	-5.09	-5.62	0.67
cis-d2	-5.00	-5.51	0.54
cis-d3	-2.65	-2.97	2.59
cis-d4	-2.57	-2.92	2.89
cis-d5	-1.21	-1.42	4.40

Los resultados de la Tabla 2 muestran que todos los procesos de formación de complejos de puente de H entre el confórmero *cis* del paracetamol y la molécula de agua son exotérmicos y endergónicos.

En cuanto a los complejos de puente de H del confórmero *cis* en su forma neutra, se ha observado que los complejos *cis*-n1 y *cis*-n4 son los más estables en términos de energía electrónica y entalpía. Sin embargo, al considerar la energía libre de Gibbs, se encontró que los complejos *cis*-n1 y *cis*-n3 son los más estables. El complejo menos estable es el *cis*-n6.

Por otro lado, en los complejos de puente de H del confórmero *cis* en su forma aniónica, se ha determinado que los complejos *cis*-d1 y *cis*-d2 son los más estables en términos de energía electrónica y entalpía. Sin embargo, al considerar la energía libre de Gibbs, se encontró que los complejos *cis*-d2 y *cis*-d1 son los más estables. Nuevamente, el complejo menos estable es el *cis*-d6.

Conclusiones

En el presente estudio, hemos llevado a cabo una investigación exhaustiva sobre la formación y estabilidad de los complejos de puente de hidrógeno que se establecen entre el paracetamol y una molécula de agua considerando las conformaciones *trans* y cis del paracetamol en sus formas neutras y aniónicas. En estos complejos paracetamol-agua, el enlace de hidrógeno intermolecular se puede formar con un átomo de oxígeno del grupo OH o del grupo >C=O, o con el grupo N-H.

En todos lo casos, la formación de los complejos de puente de H entre el paracetamol y una molécula de agua es un proceso exotérmico, pero casi en todos los casos es endergónico. Los complejos de puente de H más estables, en términos de la energía libre de Gibbs, son los que corresponden a la formación de un puente de H con el átomo de O desprotonado en el paracetamol anión.

Las ΔE y ΔH de los complejos con el paracetamol anión son menores que los valores correspondientes a los complejos formados con el paracetamol neutro, debido a una mayor fuerza de interacción de la molécula de agua con los grupos funcionales con carga parcial negativa, excepto en el caso de la interacción con el grupo -NH cuando ocurre lo contrario. Sin embargo, hemos observado que las geometrías de estos complejos de puente de hidrógeno son notoriamente similares tanto en el paracetamol neutro como en su forma aniónica, lo cual sugiere que la presencia del anión no afecta de manera significativa la capacidad de formación y estabilidad de estos complejos.

En resumen, el estudio teórico de los complejos de paracetamol con agua proporciona una comprensión detallada de las interacciones moleculares y las propiedades estructurales de estos sistemas. Estas investigaciones teóricas son fundamentales para guiar y complementar los estudios experimentales, brindando información valiosa sobre la estabilidad, las propiedades termodinámicas y las interacciones a nivel molecular de los complejos de paracetamol-agua. Estos conocimientos son esenciales para el diseño racional de nuevos fármacos, la optimización de formulaciones y la comprensión de los procesos de absorción, distribución y metabolismo de los medicamentos que contienen paracetamol.

Agradecimientos

Las autoras agradecen al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por brindar las facilidades necesarias para el acceso y uso de los recursos de cómputo utilizados en este estudio.

Referencias

Bacon, T. H.; Hole, J. G.; North, M.; Burnett, I. (2002). Analgesic efficacy of sustained release paracetamol in patients with osteoarthritis of the knee. *J. Clin. Pharm*., 53, 629-636.

Benson S.W. (1982). *The Foundations of Chemical Kinetics*, Krieger, FL.

Budavari S., Heckelmann P., O'Neill M., Oberchain J., Smith A. (1996). *The Merck Index: an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 12th edition.

Chino Cruz M.R., González Rivera L.A., Iuga C. (2020) Oxidación avanzada de Paracetamol mediante irradiación ultrasónica y estudio teórico del mecanismo de degradación, *Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020*, p. 94-99.

Dastmalchi S., Rashidi M., Rassi M. (1995). Simultaneous determination of the pKa and octanol/ water partition coefficient (Pm) of acetaminophen. *J. Sch. Pharm. Med. Sci. Univ. Tehran*, 4, 7-14.

Eccles M., Freemantle N., Mason J. (1998). North of England evidence based guideline development project: summary guideline for non-steroidal anti-inflammatory drugs versus basic analgesia in treating the pain of degenerative arthritis. *BMJ.* 317, 526-530.

Gaussian 09. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M, Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J,

Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox S.D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. y Pople J. A. (2009) Gaussian 09, Revision D.01.

Graham G.G., Davies M.J., Day R.O., Mohamudally A., Scott K.F. (2013). The modern pharmacology of paracetamol: therapeutic actions, mechanism of action, metabolism, toxicity and recent pharmacological findings, *Inflammopharmacology*, 21, 201–232.

Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. (2009). Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B*, 113, 6378-6396.

Moriarty, C. y Carroll, W. (2016). Paracetamol: pharmacology, prescribing and controversies, *Archives of disease in childhood. Education and practice edition*, 101, 331–334.

Prescott, L. F. (1980). Kinetics and metabolism of paracetamol and phenacetin. *Br. J. Clin. Pharmacol*., 10, 291S-298S.

Sandrini M., Romualdi P., Capobianco A., Vitale G., Morelli, G., Pini L.A., Candeletti S. (2001). The effect of paracetamol on nociception and dynorphin A levels in the rat brain. *Neuropeptides*, 35(2), 110-116.

Sebastine I.M., Wakeman R.J. (2003). Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK. *Process Saf Environ*., 81(B4), 229–235.

Varela M., Cabezas C., López J.C., Alonso J.L. (2013). Rotational Spectrum of Paracetamol, *J Phys Chem A*, 117(50), 13275–13278.

Xu M., Zhang B., Wang Q., Yuan Y., Sun L., Huang Z. (2018) Theoretical study on the hydrogen bonding interactions in paracetamol-water complexes. *J Chil Chem Soc*., 63, 3788–3794.

Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G. (2006), Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. J. Chem. Theory Comput., 2(2), 364-382.

Efecto del arreglo ánodo-cátodo de los electro deflectores equipados en un reactor electroquímico diseñado para la reducción de Cr(VI)

Velázquez Cortes Armando Ismael[1], Lugo Hinojosa Jesús Eduardo[2], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[3], Montes García María Monserrat[1], Yáñez Varela Juan Antonio[1]*

[1]Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores Tultitlán, San Antonio s/n, Villa Esmeralda, C.P. 54910 Tultitlán de Mariano Escobedo, México.
[2]Posgrado en Ingeniería de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.

*Autor para correspondencia: antonioy2v@gmail.com ORCID *: 0000-0002-6478-8090

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
05/diciembre/2023

Palabras clave:
Reactor electroquímico, cromo hexavalente, electro-deflector

Keywords:
Electrochemical reactor, hexavalent chromium, electro-baffle

RESUMEN

La industria de la galvanoplastia genera efluentes que son dispuestos como aguas residuales, los cuales contienen concentraciones de cromo hexavalente superiores a las permitidas por la legislación vigente, lo que hace necesario su tratamiento. Un proceso atractivo es la reducción electroquímica en la que se utilizan electrodos de hierro. El desafío de esta tecnología es diseñar reactores que utilicen eficientemente la energía que requieren para llevar a cabo su función. En este trabajo se propone el diseño de un reactor electroquímico de mezcla completa y se evalúa el efecto del arreglo en la conexión ánodo-cátodo. También se examina el desempeño del reactor bajo dos velocidades de agitación. Los resultados muestran que la conexión no afecta la velocidad de reacción, pero sí el consumo de energía, en cambio, la velocidad de reacción sí favorece la velocidad de reacción del proceso electroquímico.

ABSTRACT

The electroplating industry generates effluents that are disposed of as wastewater, which contain concentrations of hexavalent chromium higher than those allowed by current legislation, which makes their treatment necessary. An attractive process is electrochemical reduction in which iron appliances are used. The challenge of this technology is to design reactors that efficiently use the energy they require to carry out their function. In this work, the design of a complete mixing electrochemical reactor is proposed and the effect of the arrangement on the anode-cathode connection is evaluated. The performance of the reactor under two stirred speeds is also examined. The results show that the connection does not affect the reaction speed, but it affects the energy consumption, in contrast, the stirred speeds does favor the reaction velocity of the electrochemical process.

Introducción

La industria de la galvanoplastia se encarga de recubrir electroquímicamente diversas piezas metálicas con el fin de generar en ellas resistencia a la corrosión. Durante este proceso se utilizan soluciones de sales crómicas fuertemente concentradas. Del material contenido en estas soluciones la mayor parte del cromo hexavalente (Cr(VI)) se electro dispone en la superficie de las piezas, no obstante, parte de la concentración inicial permanece en solución. Cuando el proceso de electrodeposición termina, esta agua ya no puede ser reutilizada, debido a que la concentración de Cr(VI) es menor , por lo que este residuo se debe desechar (Zúñiga, 1999).

Actualmente, la regulación mexicana indica que el máximo nivel permisible para la descarga es 0.5 $mg{\cdot}L^{-1}$ (Weber et al., 2021), en contraste, los niveles del agua generada por la industria galvánica superan en varios ordenes ese valor. Ese hecho hace necesario que el agua atraviese un tratamiento con el fin de remover el Cr(VI) en solución (Zongo et al., 2009).

A la fecha se han propuesto una variedad de métodos para remover el Cr(VI) de medios acuosos que se fundamentan en distintos procesos químicos, bioquímicos, electroquímicos y físicos (Barrera-Díaz et al., 2012). Entre toda esta gama de métodos, la reducción electroquímica que utiliza electrodos de sacrificio de hierro ha demostrado ser una alternativa atractiva por su flexibilidad y facilidad de operación (Lakshmipathiraj et al., 2008).

En este proceso el agua proveniente de la industria galvánica se introduce en celdas electroquímicas equipadas con electrodos de hierro (acero al carbón), donde al aplicar una diferencia de potencial se promueve la electro-dilución del hierro en iones ferrosos (Fe(II)). Estos iones, ya una vez liberados en el seno del líquido, promueven la reducción del Cr(VI) que se encuentra en la solución a cromo trivalente (Cr(III)), produciendo a su vez ion férrico (Fe(III)).

Una vez finalizado el tratamiento, se incrementa el pH en la solución por encima de 8.0 unidades, con el fin de precipitar los iones metálicos. Por lo que al final del tratamiento se tiene dos productos, lodo residual que contiene en forma de hidróxidos metálicos al Cr(III) y Fe(III), y por otro lado, el agua tratada libre de iones metálicos (Martínez et al., 2004).

Una de las problemáticas que comparte este proceso, con otras técnicas electroquímicas de remediación es generar reactores que logren promover de forma eficiente la transferencia de masa y carga en el sistema.

Esto es un tema medular en el campo, pues lograr que los equipos operen de forma eficiente reducirá los requerimientos energéticos que se necesitan para realizar la remoción de contaminantes ambientales (Rodríguez R. et al., 2009). En la aplicación de técnicas electroquímicas al tratamiento de efluentes residuales existen diversas configuraciones de reactores tales como el reactor de placas paralelas, el de cilindro rotatorio y celda convencional. En el grupo del laboratorio de Procesos en Sistemas Acuosos de la UAM Azcapotzalco se está proponiendo el uso de reactores electroquímicos tipo mezcla completa. Estos sistemas hacen uso de un sistema de agitación convencional, en conjunto con un sistema de deflectores tubulares que a su vez actúan como electrodos (Yáñez-Varela et al., 2020).

El objetivo de este trabajo es comparar dos formas de conectar estos deflectores para hacer el par ánodo-cátodo en función del consumo energético especifico que demandan para remover un gramo de Cr(VI). También se evalúa el efecto de la velocidad de agitación al operar el reactor a 200 y 400 rpm.

Metodología

Descripción del reactor

Este estudio trabajo se realizó en un reactor electroquímico de 12 litros con electrodos que cumplen la función de deflectores, estos se encuentran fijos formando ocho deflectores; cada deflector consta de dos varillas de acero al carbón siendo un ánodo (azul, figuras 1 y 2) y un cátodo (rojo, figuras 1 y 2). En este trabajo se emplearon dos arreglos en los deflectores tubulares, el primero denominado *hibrido*, en el cual cada uno de los ocho pares de varillas consta de un ánodo y un cátodo respectivamente. La configuración hibrida, así como su distribución en el reactor se muestra en la Figura . En la segunda configuración nombrada como *regular*, las dos varillas que forman el deflector actúan completamente como ánodo o como cátodo y están distribuidas dentro del reactor como se muestra en la Figura .

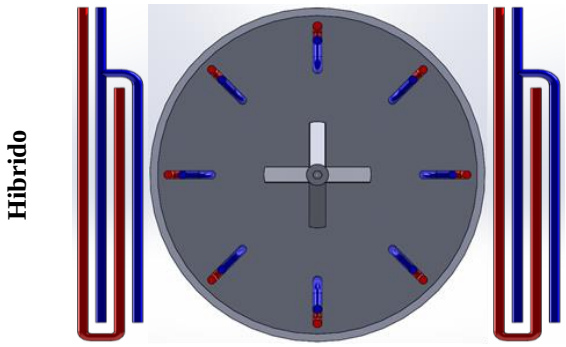


Figura 1. Configuración de electrodos hibrida.

La altura del líquido en el tanque (H) y el diámetro del tanque (T) es de 25 cm. Para mover el mezclado dentro del tanque se utilizó un impulsor PBT con un diámetro (d) de 1/3 T para este trabajo se decidió emplear una velocidad de rotación (N)de los impulsores de 200 y 400 rpm y se conectaron a una fuente de corriente directa variable en la cual se ajustaba el amperaje a 2.5 A.

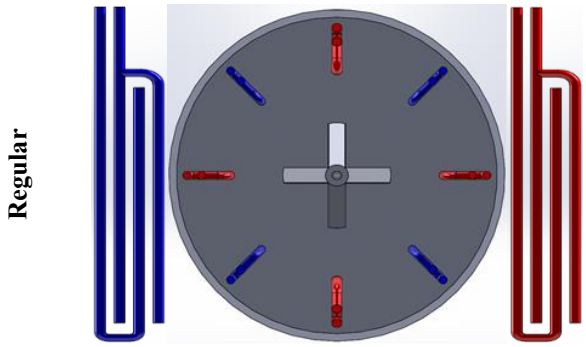


Figura 2. Configuración de electrodos regular.

Medición experimental de la potencia consumida

La energía consumida se calculó en base a la energía eléctrica consumida por los electrodos la cual fue medidos durante la reducción electroquímica hasta alcanzar una concentración limite permisible de 0.5 mg/L. A esta energía se le adicionó la energía que consumió en el motor que hace girar los impulsores, la cual fue calculada con ayuda de un torquímetro.

Energía eléctrica

La reducción electroquímica fue llevada a cabo en el reactor empleando agua sintética, para ello fue necesario diluir dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en 12 L de agua para obtener una concentración inicial del Cr(VI) d de 130 mg/L. Para garantizar las condiciones ácidas (pH = 2.0) se agregó 70 mL de H_2SO_4 3M y se tomó la muestra de referencia.

Los electrodos se limpian antes de utilizarlos con una solución de ácido sulfúrico para remover cualquier capa de pasivación y garantizar que todos los experimentos comiencen con las mismas condiciones. Posteriormente los electrodos se colocan en el reactor y se conectan a una fuente de corriente continua de manera que los conectores se unan al cátodo y uno al ánodo. Es necesario medir el voltaje y el amperaje los cuales son empleados para calcular la energía consumida gastada por los electrodos. Al hacer pasar la corriente por los electrodos se cuidó que la intensidad de corriente en todos los experimentos fuera de 2.5 A.

El muestreo se realizó a intervalos de tiempo regulares, extrayendo aproximadamente 10 mL de solución, registrando el amperaje, el voltaje para el cálculo de la energía eléctrica mediante la ecuación (1). Durante el tratamiento se monitoreo el pH, esto para mantener condiciones acidas, en caso de que aumentara a más de 2 unidades se añadía ácido sulfúrico 3M. 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 siguiendo un método estandarizado para el análisis de aguas contaminadas con cromo (Rice et al., 2012). Determinando el tiempo de tratamiento cuando la concentración fuera menor a 0.5 mg/L.

$$P_E = V * A \qquad (1)$$

Energía de agitación

En los tanques agitados la energía suministrada al fluido se suministra a través del impulsor, en este trabajo se montó el sistema a emplear, pero se acopla a la flecha un sensor marca FUTEK capaz de tomar medidas del torque (τ) en una relación de 12 000 datos durante la prueba de 3 minutos. Los datos fueron tomados con el software SENSIT y procesados con Excel. Para poder obtener las mediciones se llena el reactor con agua y se colocaron los electrodos dentro de este, pero no se conectaron a la corriente eléctrica para poder simular las condiciones de operación. La Figura muestra un esquema del sistema experimental montado para tener una serie de datos a diferentes velocidades de agitación.

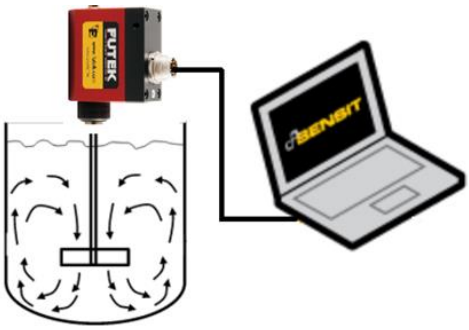


Figura 3. Esquema de operación para experimentos de Torque.

Para determinar la energía consumida por la agitación P_A se empleó la ecuación (2) donde N es la velocidad de agitación en [s^{-1}] y τ es el torque en [N/m]. finalmente, la energía total se calculó mediante la ecuación (3) done T_t es el tiempo de tratamiento en [h] y $m_{Cr(VI)}$ es la masa de cromo hexavalente tratado en [kg].

$$P_A = 2\pi N\tau \quad (2)$$

$$E_t = \frac{(P_A + P_E) * T_t}{m_{Cr(VI)}} \quad (3)$$

Resultados y discusión

Efecto de la conexión

En la Figura , se muestran los perfiles experimentales del porcentaje de reducción de Cr(VI) durante la operación del reactor electroquímico, evaluando el efecto de la conexión en los electrodos. Como primer punto, se observa que el proceso independientemente de la forma de la conexión llega a eficiencias de reducción de Cr(VI) a Cr(III) por encima del 97% en todos los casos.

También, es interesante notar que ambos perfiles del porcentaje de reducción presentan la misma dinámica, ya que parece ser una dependencia lineal respecto del tiempo. Otro aspecto importante es observar que durante el proceso ambas configuraciones presentan valores muy similares en cada uno de los puntos de muestreo. Esto implica que la conexión de los electrodos no representa un efecto significativo sobre la velocidad de las reacciones electroquímicas y químicas implicadas en el proceso.

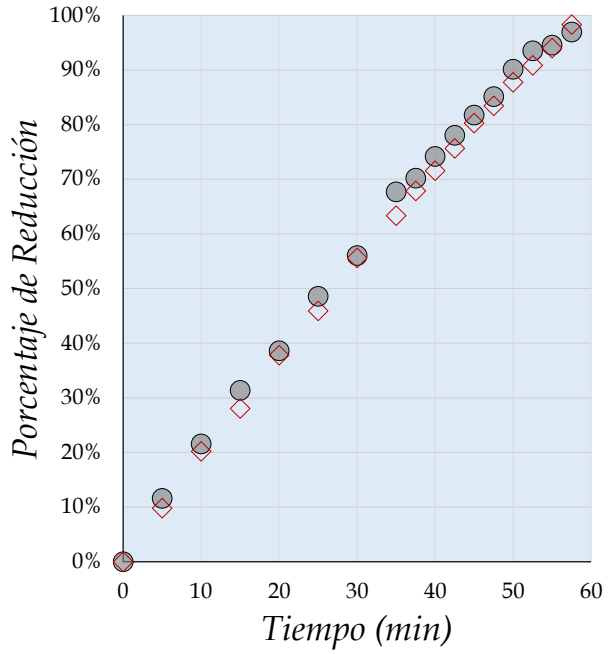


Figura 4. Efecto de la conexión en los electrodos. Conexión regular (puntos grises), conexión hibrida (rombos rojos) a 200 rpm y 2.5 A.

Efecto de la velocidad de agitación

En este trabajo también se evaluó el efecto de la velocidad de agitación sobre el desempeño del reactor electroquímico propuesto.

En la figura 5 se muestra el perfil de los valores experimentales del porcentaje de reducción alcanzado operando el reactor a 200 rpm y 400 rpm. Estos datos se ajustaron a una recta lineal (roja y negra para 200 y 400 rpm, respectivamente) con el fin de resaltar la diferencia en la dinámica de los datos.

Resalta el hecho de que a diferencia de la Figura 5, la velocidad de agitación si tiene un efecto sobre la velocidad de reducción de Cr(VI), pues los datos a 400 rpm presentan una pendiente 26% mayor que los datos a 200 rpm. Esto repercute en el tiempo en el que el proceso alcanza una eficiencia mayor al 97%, pues este punto se alcanza en 60 min y 45 min a las velocidades de 200 y 400 rpm, respectivamente. El incremento en la velocidad de reducción por efecto de la velocidad de agitación se puede atribuir a que la convección forzada provocada por el impulsor en el medio liquido promueve que las especies se transporten con mayor velocidad en el medio liquido fomentando que estas interactúen y reaccionen más rápidamente.

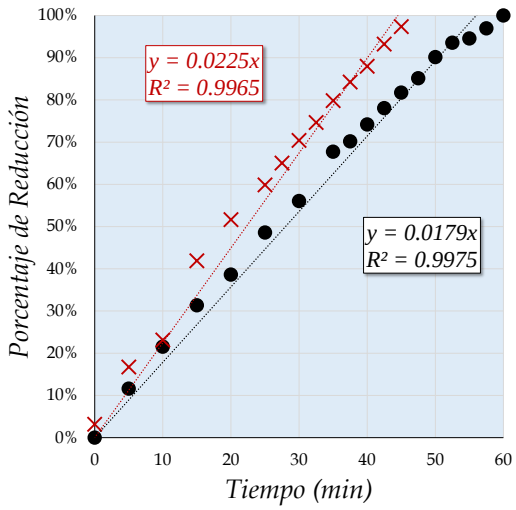


Figura 5. Configuración regular operada a 200 rpm (taches rojos) y a 400 rpm (puntos negros).

Efecto en el consumo energético especifico

En la figura 6 se muestra el consumo energético especifico del reactor electroquímico a las distintas velocidades de agitación y con las diferentes conexiones de los electrodos.

De la figura 5 resalta que la conexión regular incrementa en un 80% el consumo energético del reactor, lo que puede ser una evidencia de que esta no es la forma más eficiente de promover el transporte de carga dentro del reactor electroquímico. Por otro lado, la configuración hibrida disminuye fuertemente el consumo energético, lo que se puede atribuir a que ubicar el ánodo y cátodo en el mismo deflector promueve un uso más eficiente de la energía suministrada a los electrodos. Otro aspecto interesante es observar las tendencias del consumo energético a medida que se incrementa la velocidad de agitación. En el caso de la configuración regular (barras azules, Figura 6) se observa que a medida que se incrementa la velocidad de agitación, disminuye en 13% el consumo energético. Es importante mencionar que en esta configuración la demanda energética es mucho mayor por parte de la potencia eléctrica que se suministra a los electrodos. Por lo que este efecto puede ser atribuido al discutido previamente en la Figura 5, pues a medida que se incrementa la velocidad de agitación, el tiempo para lograr que la concentración de Cr(VI) decaiga a un valor menor de 0.5 mg/L es menor. Por lo que, al tener un menor tiempo de tratamiento, el consumo específico del reactor es menor. Por otro lado, en la configuración hibrida (barras rojas, Figura 6) se muestra que el efecto del incremento en la velocidad de agitación provoca un incremento del 13% en el consumo energético. En esta configuración la potencia eléctrica y de agitación son similares en magnitud. Por lo que el efecto se puede atribuir a que incrementar la velocidad de agitación la demanda energética en la potencia de agitación sube.

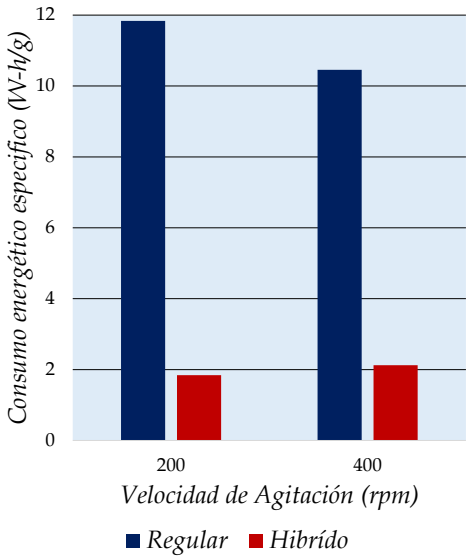


Figura 6. Energía especifica consumida para 200rpm y 40rpm.

Conclusiones

En este trabajo se evaluó el efecto de la conexión del electro deflectores y de la velocidad de agitación sobre el consumo energético especifico del reactor electroquímico de mezcla completa. Se encontró que el arreglo de los electros no afecta la velocidad de reacción pues el tiempo de tratamiento de las dos configuraciones propuestas presentan la misma tendencia alcanzando los mismos tiempos de tratamiento y logrando una reducción casi completa (>97%) del Cr(VI). También se demostró experimentalmente que la velocidad de agitación tiene un efecto a positivo sobre la velocidad de las reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor electroquímico, pues se logra una reducción en el tiempo de tratamiento de un 25% al incrementar de 200 rpm a 400 rpm, provocando una disminución de 15 min en el tiempo de tratamiento.

La configuración hibrida de la conexión en los electros deflectores empleada en este trabajo presenta una reducción considerable de hasta el 80% en el consumo energético ya que propicia una distribución eficiente de las cargas eléctricas necesarias para realizar la reducción electroquímica.

Referencias

Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. In *Journal of Hazardous Materials* (Vols. 223–224, pp. 1–12). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054

Lakshmipathiraj, P., Bhaskar Raju, G., Raviatul Basariya, M., Parvathy, S., & Prabhakar, S. (2008). Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology*, *60*(1), 96–102. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.053

Martínez, S. A., Rodríguez, M. G., Aguilar, R., & Soto, G. (2004). *Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant*.

Rice, E. W., Bridgewater, L., Association, A. P. H., Association, A. W. W., & Federation, W. E. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. https://books.google.com.mx/books?id=dd2juAAACAAJ

Rodríguez R., M. G., Mendoza, V., Puebla, H., & Martínez D., S. A. (2009). Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2–3), 1221–1229. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.114

Weber, W. J. J., Guerra, R. A., & Feixas, J. B. (2021). *Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos*. Reverte. https://books.google.com.mx/books?id=S9MfEAAAQBAJ

Yàñez Varela, J. A., Mendoza-Escamilla, V. X., Alonzo-Garcia, A., Martinez-Delgadillo, S. A., Gonzalez-Neria, I., & Gutiérrez-Torres, C. (2018). CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, *349*(February), 119–128. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018 .05.067

Yáñez-Varela, J. A., Alonzo-Garcia, A., González-Neria, I., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., & Martínez-Delgadillo, S. A. (2020). Experimental and numerical evaluation of the performance of the electrochemical reactor operated with static and dynamic electrodes in the reduction of hexavalent chromium. *Chem. Eng. J.*, *390*(124575), 124575. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124575

Zongo, I., Leclerc, J.-P., Maïga, H. A., Wéthé, J., & Lapicque, F. (2009). Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, *66*(1), 159–166. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.012

Zúñiga, F. B. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán. https://books.google.com.mx/books?id=yE2Jq3z7ex4C

Compósito MCM-41-PVC para la remoción de iones Cu (II) de efluentes acuosos

Santiago Hernández Rubí[1], Vázquez Morillas Alethia[2], Flores Valverde Erasmo[1], Valladares Rodríguez María Rita[1], Beltrán Villavicencio Margarita[2], Ángeles-Beltrán Deyanira[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
02/mayo/2023

Aceptado:
12/diciembre/2023

Palabras clave:
PVC, MCM-41,
Cu(II),
remoción

Keywords:
PVC,
MCM-41,
Cu(II),
removal

RESUMEN

La contaminación ambiental por residuos plásticos es un problema que ocasiona daños importantes a los ecosistemas y seres vivos. Así mismo, la contaminación del agua con iones metálicos provenientes de fuentes industriales, por ejemplo, es otra situación preocupante que merece atención. Los materiales porosos se han utilizado ampliamente para el tratamiento de efluentes acuosos mediante la remoción de iones contaminantes. En el presente trabajo de investigación, se propone la incorporación de un polímero de desecho a un material poroso como lo es el MCM-41 para generar un material compósito que se utilice como absorbente de iones de Cu (II) en solución.

ABSTRACT

Pollution by plastic waste is a problem that causes significant damage to ecosystems and living beings. Likewise, the contamination of water with metal ions from industrial sources, for example, is another worrying situation that deserves attention. Porous materials have been widely used for the treatment of aqueous effluents by removing polluting ions. In the present research work, the incorporation of a waste polymer to a porous material such as MCM-41 is proposed to generate a composite material that is used as an absorber of Cu (II) ions in solution.

Introducción

Los plásticos representan un gran problema de contaminación ambiental ya que forman parte de una de las principales corrientes de desechos que aumentan día con día. La contaminación por plásticos no se concentra únicamente en los vertederos, sino que es un problema que se extiende a los ríos, mares y océanos, pues los desechos plásticos contribuyen con alrededor del 16% a los residuos sólidos urbanos en masa y constituyen entre el 50 y 80 % de los desperdicios que abundan en las playas, los océanos y fondos marinos (Kalpakjian y Schmid, 2014).

El reciclaje es un proceso de vital importancia, para establecer una relación sostenible entre las actividades humanas y el planeta. Con el propósito de mitigar los efectos de la acumulación de residuos plásticos, se debe promover un modelo eficiente de reciclaje y crear toda una cultura al respecto. Generalmente, los termoplásticos se reciclan para transformarlos en otros productos mediante la fusión, mezcla y reformado. La Norma Mexicana NMX-E-232-CNCP-2011 establece y describe los símbolos de identificación que deben tener los productos plásticos de mayor consumo, con la finalidad de facilitar su selección, separación, acopio, recolección, reciclado y/o reaprovechamiento.

El PVC es un polímero que posee características muy interesantes que lo hacen útil en muchos ámbitos de la vida cotidiana (Figura 1), sin embargo, se encuentra dentro de los plásticos más contaminantes. El PVC comercial genera grandes cantidades de residuos sólidos provenientes de residuos domiciliarios y por la liberación de sustancias tóxicas de dicho material, se le ha catalogado entre los plásticos con menor posibilidad de reciclaje. Los residuos de PVC, PP y PS representan en México un promedio del 2.8 % en peso total de basura doméstica (Secretaría del Medio Ambiente, 2021). Por ello, se buscan alternativas que disminuyan el impacto ambiental generado por este polímero. G

Figura 1. Usos del PVC en la vida cotidiana.

La contaminación del agua por la presencia de iones metálicos en solución, provenientes de fuentes industriales, es otro problema al que la humanidad se enfrenta actualmente. Entre los iones metálicos que se encuentran en cuerpos de agua está el Cu (II). La acumulación de altos niveles de este ión por ingesta en el cuerpo humano genera efectos en la salud como vómito, diarrea, daños en la piel, el cerebro, páncreas y otras enfermedades.

Una de las formas de resolver el problema antes mencionado, es el uso de materiales porosos que absorban o remuevan los contaminantes metálicos en solución acuosa, disminuyendo notablemente su concentración en el agua. El MCM-41 es un silicato mesoporoso que, funcionalizado con grupos orgánicos que se anclan al sólido en tratamientos posteriores a su síntesis, produce materiales con capacidad de remoción mejorada. En particular, se ha realizado el anclaje de aminas en el MCM-41 con la finalidad de recuperar iones como el Cr (VI), Cu (II), Cd (II), Pb (II) y Zn (II) (Ebrahimi-Gatkash et al., 2017; Prathipati y Sanasi, 2021).

En el presente trabajo de investigación, se propuso la obtención de un material sólido a base de MCM-41 y PVC degradado que unidos, forman un material compósito que se probó como absorbente de iones cobre en solución provenientes de un efluente industrial acondicionado, lo anterior con la finalidad de atender dos problemáticas ambientales con materiales de compuestos a base de sílice mesoporosa y un material de desecho para aportar a la necesidad de tratamiento de aguas contaminadas.

Metodología

Síntesis del compósito MCM-41-PVC

En un recipiente de teflón se disolvieron 7.289 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) en 200 mL de agua desionizada, la mezcla se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación a 40 °C, 100 rpm y t=10 min. Posteriormente, se adicionaron 3.34 mL de Etilamina (EA) gota a gota a temperatura ambiente a 750 rpm y se mezcló durante 25 min. Bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura, se añadieron gota a gota 18 mL de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH); t=30 min y finalmente también gota a gota se añadieron 22.35 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), la mezcla se mantuvo la agitación durante 45 min (Hernández, 2015). En este paso se incorporó 1 g de PVC recuperado, degradado y seco.

Posteriormente, trasvasada a un recipiente de teflón se sometió a tratamiento hidrotérmico en una Estufa Universal Marca Mermmet durante 24 h a 100°C.

El material obtenido se recuperó por filtración con un embudo Büchner, se lavó con abundante agua desionizada y se secó a temperatura ambiente por 48 h. El sólido seco se calcinó en atmósfera de aire a 600°C por 6 h y 2°C/min. El procedimiento se repitió de manera similar, pero sin la adición del PVC para generar un MCM-41 de silicio como testigo.

La caracterización de los materiales se realizó con el Difractómetro Siemens D-500 Cu Kα, Microscopio electrónico de barrido Zeiss SUPRA 55 VP y el sortómetro Belsorp Max.

Pruebas de remoción del cobre en agua contaminada

Debido a la alta concentración de cobre en el agua proveniente de un efluente industrial (18,981.5 mg Cu/L, pH 2.45), fue necesario acondicionarlo previamente agregando hidróxido de sodio en 1500 mL del agua contaminada con iones de cobre bajo agitación constante a 750 rpm, para obtener un pH de 4.20. Para la medición del pH se utilizó un potenciómetro marca OAKTON ® Acorn series. La serie de experimentos se realizó con los materiales previamente sintetizados por tratamiento hidrotérmico (MCM-41 y el compósito de MCM-41 + PVC). Todos se llevaron a cabo por duplicado variando los tiempos de contacto. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura controlada de 31°C; 700 rpm; 25 mL de efluente acondicionado para cada matraz Erlenmeyer y 0.10 g de material absorbente. Transcurrido el tiempo de contacto el sólido se retiró por filtración y la solución remanente se recuperó para su posterior análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica con el equipo Xplor AA. Figura 2.

Figura 2. Agua industrial contaminada de origen (izquierda) y agua acondicionada (derecha).

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales mesoporosos

En la figura 3 se muestran los difractogramas de los materiales MCM-41 y MCM-41+PVC, en ambos se observa la aparición de un solo pico el cual corresponde al plano [1 0 0] en 2θ = 2.5 y desplazado a la derecha en el material sin el PVC alrededor de 2θ = 3, este hecho se atribuye a que la incorporación del material polimérico mediante la síntesis, favoreció la formación de la reflexión correspondiente al plano [1 1 0] en 2θ=4.3 como se ha descrito en la literatura para el material mesoporoso (Kresge et al., 1992).

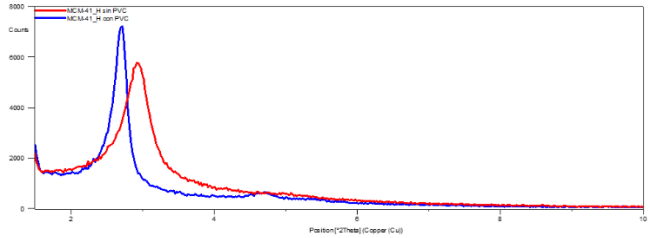


Figura 3. Difractogramas del MCM-41 sin PVC (rojo) y con PVC (azul).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales mesoporosos con y sin PVC se muestran en la figura 4, en los que se observan rollos del silicato mesoporoso sin cambio aparente en su morfología por la incorporación del PVC.

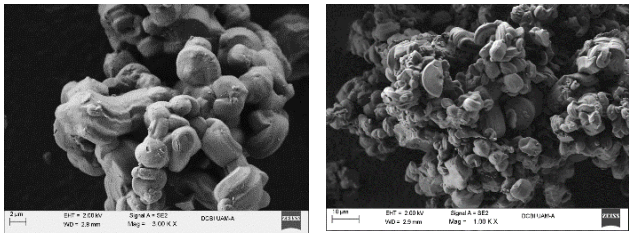


Figura 4. Micrografías del MCM-41 sin PVC (izquierda) y con PVC (derecha).

La comparación de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los dos materiales se observan en la figura 5, se pueden observar las isotermas tipo IV de la clasificación de la IUPAC con un lazo de histéresis más notorio cuando se incorporó el PVC.

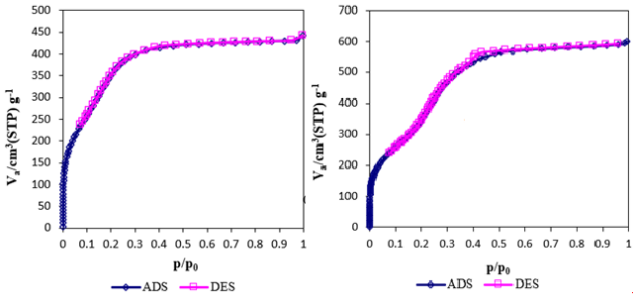


Figura 5. Isotermas de fisisorción de N_2 del MCM-41 sin PVC (izquierda) y con PVC (derecha).

Las propiedades texturales de los materiales se muestran en la tabla 1.

El área específica del MCM-41+PVC es menor que el material sin el polímero, sin embargo, el diámetro de poro aumentó, así como el volumen de poro al incorporar el PVC.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales MCM-41 y MCM-41+PVC.

Material	Adsorción/desorción de N_2		
	Área BET (m^2/g^{-1})	Volumen de poro (cm^3/g^{-1})	Diámetro de poro (Å)
MCM-41_H	1405.10	0.677	19.284 Å
MCM-41 H PVC	1258.50	0.924	29.376 Å

Resultados de la remoción del ion metálico. En la Tabla 2 se describen los resultados de las pruebas de remoción en condiciones controladas con tiempos de contacto de 30 y 60 min, con respecto a la concentración de iones de Cu (II), presentes en el efluente acondicionado (pH=4.20) al tiempo inicial.

Tabla 2. Valores de concentración final de Cu(II) en las muestras después de las pruebas de remoción.

Tiempo de contacto	Concentración de iones de Cu (II) mg/L	
[min]	MCM-41	MCM-41 + PVC
0	2987.60	2987.60
30	2800.45	2655.75
60	2580.85	2498.00

En la Tabla 3 se calculó la eficiencia de la remoción de iones empleando los materiales absorbentes, con los que se pudo observar que con el material compósito se logró mejor resultado que con el MCM-41, lo cual resulta de gran relevancia, ya que de acuerdo con valores reportados en la literatura con el silicato mesoporoso (MCM-41) bajo la misma condición de temperatura se obtuvo una capacidad de absorción del 1.05 mg/g y un porcentaje de remoción del 8.41 % (Vasudevan et al., 2011).

Tabla 3. Valores de capacidad de remoción de Cu(II) tanto del MCM-41 como del material compósito MCM-41+PVC.

Material absorbente	(%) Remoción	Capacidad de remoción (mg/g)	Capacidad de remoción (mg/m^2)
MCM-41 H	17.00	4.06	2.89x10-3
MCM-41 + PVC H	25.00	4.98	3.96x10-3

Las figuras 6 y 7 muestran las gráficas de los datos y el ajuste realizado a los resultados obtenidos por absorción atómica de los remanentes analizados. Se observa que el material compósito presentó un mejor ajuste que el silicato mesoporoso MCM-41. Cabe hacer mención de que los tiempos de contacto entre los materiales sintetizados por ambas técnicas y el efluente se prolongaron hasta los 240 minutos sin que se notaran cambios considerables en el comportamiento de Cu removido con ambos materiales.

Como evidencia de la presencia del ion metálico en el material absorbente se realizó la caracterización del MCM-41+PVC por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X en el microscopio electrónico. En la micrografía se puede destacar que no hubo cambio significativo de la morfología del material mesoporoso y que en el espectro de emisión se observa la presencia del Si y O del MCM-41 y del Cu de la solución, así como Na remanente de las especies formadas con el acondicionamiento del agua contaminada (Figura 8).

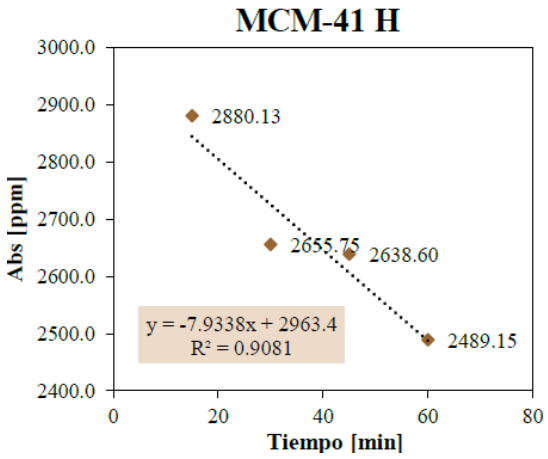


Figura 6. Gráfica de los datos de remoción de Cu (II) obtenidos con al MCM-41 como absorbente.

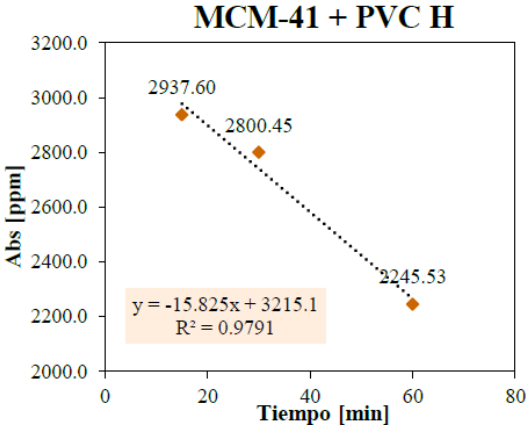


Figura 7. Gráfica de los datos de remoción de Cu (II) obtenidos con al MCM-41PVC+ como absorbente.

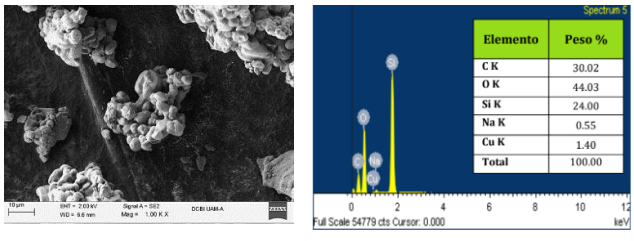


Figura 8. Micrografía y EDS del MCM-41+PVC después de la remoción del Cu (II).

Conclusiones

El material compósito resultó favorable en la remoción de iones de Cu (II) presentes en el efluente industrial acondicionado, pues el valor incrementó, en comparación con el soporte del silicato mesoporoso sin modificar.

Se obtuvo una mejor capacidad de remoción del Cu(II) que los valores reportados en la literatura con el MCM-41+PVC lo cual representa una alternativa que abona al uso de un material de desecho y al tratamiento del agua contaminada con iones metálicos.

Agradecimientos

Al Dr. Eduardo Terrés Rojas del IMP por el apoyo para la caracterización de los materiales por DRX.

A la Dra. Elizabeth Rojas García y el I.Q. Juan Aguirre Aguilar por la caracterización por fisisorción de nitrógeno.

Al Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Aguas por la Espectroscopía de Absorción Atómica

A la M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio del Laboratorio de Tecnologías Sustentables.

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la UAM-Azc por el uso del Microscopio Electrónico.

Al CONAHCYT por el reconocimiento SNI de DAB y AVM.

Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567.

Referencias

Ebrahimi-Gatkash, M., Younesi, H., Shahbazi, A., y Heidari, A. (2017). Aminofunctionalized mesoporous MCM-41 silica as an efficient adsorbent for water treatment: batch and fixed-bed column adsorption of the nitrate anion. *Applied Water Science,* 7(4), 1887–1901. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0364-1

Kalpakjian, S., y Schmid, SR. (2014). Manufactura, Ing. y Tec. (Pearson HispanoAmérica Contenido., Ed.; 7a ed., Vol. 1).

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., y Beckt, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Letters to nature*, 359, 710–71

Prathipati, J., y Sanasi, P. D. (2021). Removal of some heavy metals [Pb(II), Cd(II), Zn(II)] in polluted waters using acid-functionalized MCM-41 mesoporous materials: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Asian Journal of Chemistry*, 33(12), 2934– 2942. https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.23397

Rubí Santiago Hernández (2022) Incorporación de residuos poliméricos en la obtención de materiales porosos de interés en ingeniería de proyectos de integración de Ingeniería Química UAM-Azcapozalco.

Secretaría del Medio Ambiente. (2021). Programa de gestión integral de residuos CDMX. PGIR: 2021-2025. https://www.sedema.cdmx.gob.mx/storage/app/media/DGEIRA/PGIR/PGIR%202021 -2025_N_ago21.pdf

Vasudevan, M., Sakaria, P. L., Bhatt, A. S., Mody, H. M., y Bajaj, H. C. (2011). Effect of concentration of aminopropyl groups on the surface of MCM-41 on adsorption of Cu 2+. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(19), 11432–11439. https://doi.org/10.1021/ie201448q

Remoción de lincomicina utilizando HDL Mg/Al, Cu/Al y Zn/Al

Montesinos Morales Antonio[1], López Medina Ricardo[2], González Torres Julio César[1], Ángeles-Beltrán Deyanira[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
12/diciembre/2023

Palabras clave:
HDL,
lincomicina,
remoción

Keywords:
HDL,
lincomycin,
remotion

RESUMEN

La presencia y potenciales efectos adversos de los llamados contaminantes farmacéuticos (CFs) en el ambiente, se han convertido en un tema de interés científico en los últimos años. Aunque la presencia de antibióticos en aguas residuales tratadas se reportó en los 70s, en la actualidad la presencia de plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales pesados, entre otros, ha generado una preocupación creciente. Para la remoción de los contaminantes farmacéuticos, se han empleado distintas técnicas como la degradación fotocatalítica, los procesos de oxidación avanzada y la absorción con materiales porosos. En ese sentido los hidróxidos dobles laminares o HDL, han destacado por ser útiles en la remoción de metales pesados y colorantes, entre otras sustancias. En el presente trabajo de investigación se reporta un estudio comparativo de la remoción de la lincomicina utilizando HDL Mg/Al, Cu/Al y Zn/Al sintetizados por tratamiento hidrotérmico convencional y por ultrasonido.

ABSTRACT

The presence and possible adverse effects of the so-called pharmaceutical contaminants in the environment have become a topic of scientific interest in recent years. Although antibiotics in wastewater were reported in the 1970s, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, and heavy metals, among others, have generated growing concern. Different techniques have been used to remove pharmaceutical contaminants, such as photocatalytic degradation, advanced oxidation processes, and absorption with porous materials. In this sense, the laminar double hydroxides, or LDH, have stood out for being useful in the removal of heavy metals and dyes, among other substances. In the present research work, a comparative study of the removal of lincomycin using HDL Mg/Al, Cu/Al, and Zn/Al synthesized by conventional hydrothermal treatment and by ultrasound is reported.

Introducción

Las arcillas de tipo hidrotalcita pertenecen a una familia de materiales con estructura laminar que se conocen también como hidróxidos dobles laminares (HDL) y se descubrieron por primera vez en 1842 por Hochstetter. (Hernández et al 2016) Los HDL son materiales con estructura en capas bidimensionales que se pueden clasificar en aniónicas y catiónicas, con fórmula química:

$$[M^{II}{}_{1-X}{}^{2+}MIII_X{}^{3+}(OH_2)^{X+}[A_{X/n}]^{n-}.mH_2O$$

Los aniones interlaminares neutralizan las cargas positivas en la capa principal, que contribuye a la neutralidad eléctrica de los LDH (Obadiah, et al 2012). Las propiedades positivas de la LDH, incluidas su ajustabilidad, alcalinidad, la estabilidad térmica y su efecto memoria que son el resultado de su estructura laminar única, que además le proporciona una excelente capacidad de adsorción. Sus propiedades químicas de la superficie sólida desempeñan un papel decisivo en procesos físicos y químicos como, por ejemplo, la adsorción, desorción e intercambio iónico de sólidos (Elhaci, et al, 2021). Para estudiar las reacciones químicas que suceden en la interfaz sólido-líquido se utilizan los modelos de complejación. La transferencia de protones hidroxi ocurre en la solución acuosa, algunos ubicados en la superficie del metal se llaman ácido de Lewis, y otros tipos de protones que se pierden llamados base de Lewis y ambos reaccionan con ligandos en la solución (Kwanjira, etl al 2019) La protonación y desprotonación de los grupos funcionales superficiales de la superficie del material contribuye significativamente a la capacidad de intercambio ácido-base.

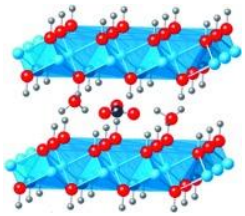


Figura 1. Estructura de un HDL

En la actualidad, las características de neutralización ácido-base de los materiales HDL los hace útiles en la remoción de contaminantes de origen farmacéutico, tal es el caso del clorhidrato de tetraciclina (TCH) [Jamiu, et al 2019] y la ofloxacina (OFX)[Kwanjira et al, 2019] que son ejemplos de tetraciclinas (TC), y de quinolonas, respectivamente, que son dos antibióticos comunes.

Para la síntesis de los HDL se suelen utilizar distintos métodos en los cuales se experimenta con varios reactivos, relaciones estequiométricas de los iones divalentes y trivalentes, métodos de tratamiento, entre otros. Dichas metodologías dan como resultado, materiales con características específicas, pero, sobre todo, se busca establecer condiciones que permitan obtener materiales similares en composición y estructura, pero, en menos tiempo y en condiciones del mínimo consumo energético. Las técnicas descritas en la literatura para la síntesis de HDL más comunes son la precipitación y co-precipitación a partir de sales metálicas, la técnica sol-gel por hidrólisis de alcóxidos, la síntesis a partir de urea, entre otras, mediante las cuales se obtiene una suspensión que después se trata térmicamente con o en ausencia de agitación, por tiempos cortos o prolongados, a distintas temperaturas, en recipientes de vidrio o teflón, todo ello influye de manera directa en la morfología, pureza y estructura cristalina del material.

En ese sentido, en este trabajo de investigación sintetizaron HDL con distintos cationes divalentes y trivalentes, comparando dos técnicas de síntesis: la hidrotérmica y la asistida por ultrasonido, para estudiar su efecto en las características fisicoquímicas de los materiales que se obtuvieron, así como su efectividad en la remoción de un contaminante de origen farmacéutico como la lincomicina, que es un antibiótico que pertenece al grupo de las lincosamidas y es, generalmente activa frente a los siguientes microorganismos Gram-positivos aerobio como streptococcus pyogenes, estreptococos del grupo vitridans, Corynebacterium diphtheriae y Gram-positivos anaerobios como ropionibacterium acnes; Clostridium tetani; Clostridium perfringens y que se indica en el tratamiento de infecciones serias debidas a gérmenes susceptibles en particular de la familia de los estreptococos, neumococos y estafilococos. En la actualidad la contaminación de los cuerpos de agua es un problema que nos aqueja de manera global y se está investigando sobre la remoción de los contaminantes de origen farmacéutico con la finalidad de evitar los daños a la salud que los medicamentos pueden ocasionar al encontrarse en el agua de uso cotidiano.

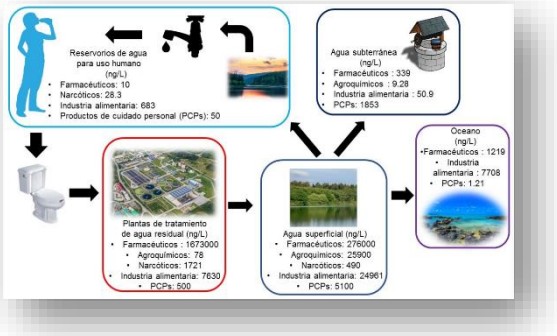


Figura 2. Problemática de los contaminantes farmacéuticos en el agua.

Metodología

Síntesis de los HDL por tratamiento hidrotérmico

Se pesaron las cantidades requeridas de los nitratos según el caso para obtener los HDL **Mg/Al**: Se pesaron 6.41 g de $MgN_2O_6{\cdot}6H_2O$ y 4.68 de $AlN_3O_9{\cdot}9H_2O$ y se disolvieron en 11.25 mL de agua desionizada. Después se preparó otra solución con 3.5 g de NaOH y 2.38 g de Na_2CO_3, en 70 mL de agua desionizada. Después se preparó otra solución con 3.5 g de NaOH y 2.38 g de Na2CO3, en 70 mL de agua desionizada. Para el caso de los HDL **Zn/Al** se disolvieron 14.87 g de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y 9.38 de $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ y se disolvieron en 22.5 mL de agua desionizada dentro de un vaso de precipitado de 50mL. Después se preparó otra solución con 7 g de NaOH y 4.77 g de Na_2CO_3, en 35 mL de agua desionizada. Y para los HDL **Cu/Al** 11.2787 g de $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ y 5.8083 de $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ y se disolvieron en 166.67 mL de agua desionizada dentro de un vaso de teflón. Después se preparó otra solución de 150 mL de 0.5 M de Na_2CO_3. En los tres casos la solución de los nitratos se adicionó a la solución de bicarbonato con ayuda de un embudo de adición y se agregó por goteo a un vaso de teflón que contenía la segunda solución manteniendo agitación magnética de 150 rpm a temperatura de 60°C (hasta que se terminó de adicionar la primera solución). Se tomó el pH del precipitado antes del siguiente paso. El vaso de teflón sellado se colocó a baño maría a 60°C durante 24 horas y con agitación de 150 rpm. Después del tratamiento hidrotérmico, los sólidos obtenidos en cada caso se recuperaron por filtración y se lavaron con agua desionizada hasta que el pH fue de 10. Por último, los sólidos filtrados se pasaron a un vidrio de reloj y se secó en una estufa a 80°C durante 24 horas. Los materiales secos y triturados se caracterizaron. [Citar tesis Toño)

Síntesis de los HDL por ultrasonido

Las soluciones de partida se prepararon igual que en el método hidrotérmico solo que a la mezcla de síntesis se le transfirió a un vaso de teflón y se trató en un baño ultrasónico (Marca Branson) durante 1 hora a temperatura ambiente. [Liu et al, 2022] Al término del tratamiento, el sólido se filtró y lavó con agua desionizada hasta que el pH fue de 10. Por último, el filtrado se pasó a un vidrio de reloj y se dejó secando en la estufa a 80°C durante 24 horas. Después, se sacó de la estufa y se procedió a triturar con un mortero de ágata hasta que se obtuvo un polvo lo más fino posible. Se pesó el material ya triturado, se colocó en un frasco y se etiquetó. Una vez obtenidos los HDL se sometieron a un proceso de calcinación en una mufla Thermolyne tubular equipada con un tubo de cuarzo y con flujo de nitrógeno grado cromatográfico de 100 mL por minuto y se trató a 10°C por minuto hasta 450°C por 8 horas.

Las muestras calcinadas y secas, se etiquetaron y almacenaron adecuadamente en un desecador.

Caracterización de los HDL

Para la caracterización estructural, morfológica y química de las muestras de HDL obtenidas se utilizó un difractómetro Philips X´Pert, un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP, el espectrómetro de infrarrojo Bruker Alpha II y un analizador térmico Thermo SDT Q600.

Pruebas de remoción del contaminante

Los HDL obtenidos por las dos técnicas hidrotérmica y asistida por ultrasonido se caracterizaron por difracción de rayos X (Difractómetro Philips X´Pert, Cu K□), espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (Bruker), microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (Zeiss SUPRA 55VP). Se calcinaron las muestras de HDL a 450°C por 8 horas en atmósfera de nitrógeno (100 mL/min) con una mufla tubular Thermoline equipada con un tubo de cuarzo, para obtener los respectivos óxidos mixtos posteriormente se caracterizaron nuevamente.

Caracterización de la solución del antibiótico. Se disolvió el contenido de una ampolleta de 600 mg de lincomicina (Pfizer) inyectable en 1000 mL de agua desionizada. Se analizó una alícuota de la solución por espectrometría de UV-Vis con el UV-vis Cary 100, Agilent Technologies. De esta solución madre se preparó la de trabajo con una concentración de 10 ppm.

Se realizaron las mediciones de absorción colocando 25 mg de los distintos óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de los HDL secos en muestras de 50mL del agua con el antibiótico, a 200 rpm y 40°C, se realizaron experimentos a 60 minutos. Al terminar la prueba se recuperó el sólido por filtración y el líquido remanente se analizó por UV-Vis y el material sólido recuperado se analizó por las técnicas descritas anteriormente.

Se analizaron y compararon los resultados obtenidos de los análisis de las muestras para determinar cuáles fueron las mejores condiciones de absorción del antibiótico. El material más eficiente en la remoción del antibiótico se volvió a caracterizar por las técnicas descritas anteriormente.

La metodología general de síntesis de los materiales y su evaluación en el proceso de remoción del antibiótico se describen en la figura 3:

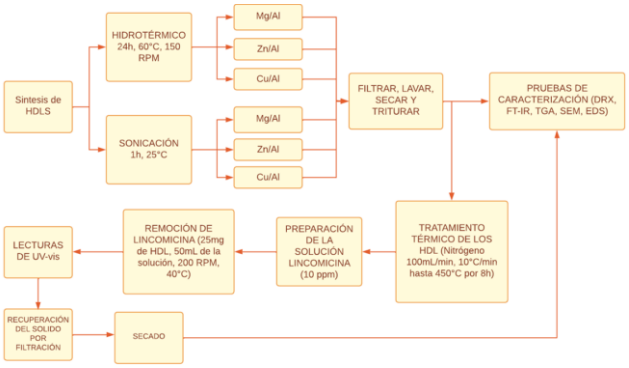


Figura 3. Diagrama descriptivo de la metodología experimental.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

Mediante el análisis por difracción de rayos X se compararon los difractogramas de los HDL Mg/Al sintetizados por ambas técnicas como se muestra en la Figura 3, se observó la formación de la fase hidrotalcita de acuerdo con la comparación con la tarjeta de referencia del ICSD con número 010702151, que corresponde al material cristalino con estructura romboédrica. Con base en la intensidad de los picos de ambos difractogramas se puede ver que el material obtenido por tratamiento hidrotérmico resultó más cristalino que el obtenido por tratamiento de ultrasonido. Las micrografías de los HDL que se muestran en las Figuras 5 y 6 corresponden a los HDL con cristales de tamaño regular en forma de hojuelas aglomeradas por la técnica hidrotérmica y cúmulos densos por la técnica por ultrasonido. La composición de los dos HDL obtenida por EDS muestra en los espectros de las figuras 5 y 6, se puede notar que la composición de ambos es similar conteniendo C, O, Mg y Al (Tabla 1), correspondientes a los elementos de los hidróxidos dobles laminares sintetizados.

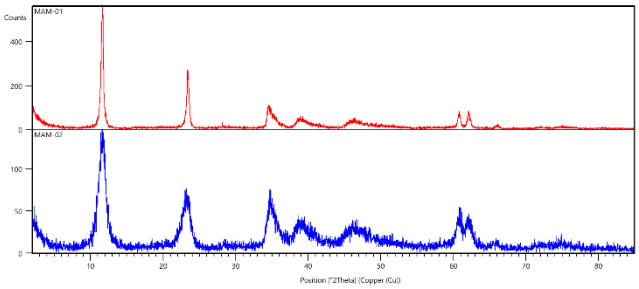


Figura 4. Difractogramas de los HDL Mg/Al hidrotérmico (rojo) por ultrasonido (azul).

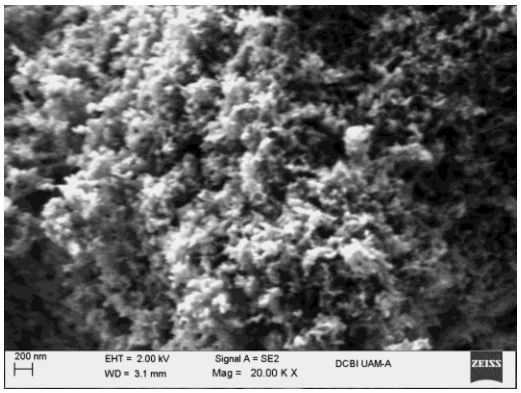


Figura 5. Micrografía del HDL Mg/Al hidrotérmico.

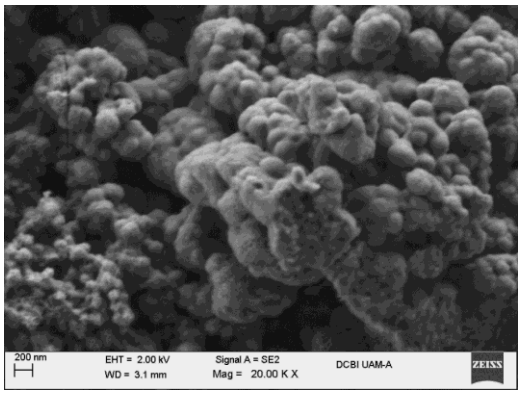


Figura 6. Micrografía del HDL Mg/Al ultrasonido**.**

Tabla 1. Composición por EDS de los HDL Mg/Al.

Elemento %wt	Hidrotérmico	Ultrasonido
C K	12.79	6.34
O K	62.31	65.44
Mg K	16.91	19.98
Al K	7.99	8.43

En los HDL Zn/Al se observaron los picos característicos del hidroxicarbonato hidratado de zinc y aluminio en un 71.3%, así como, un 28.7% de óxido de zinc, con códigos de referencia 00-038-0486 y 00-036-1451, respectivamente en el material obtenido por tratamiento hidrotérmico y por la técnica asistida por ultrasonido solo la fase hidrotalcita Zn/Al de acuerdo con el 00-014-0191.

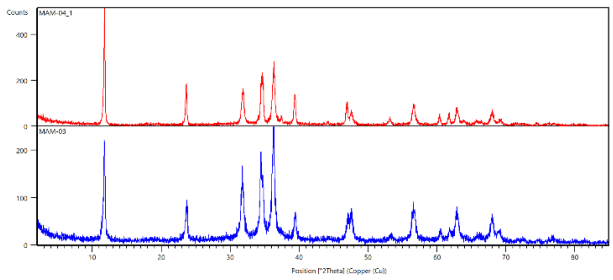


Figura 7. Difractogramas de los HDL Zn/Al hidrotérmico (rojo) por ultrasonido (azul).

La morfología del HDL Zn/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico se puede describir como cúmulos de cristales en forma de láminas hexagonales como se aprecia en la Figura 8 y como aglomerado de hojuelas por ultrasonido como se ve en la Figura 9.

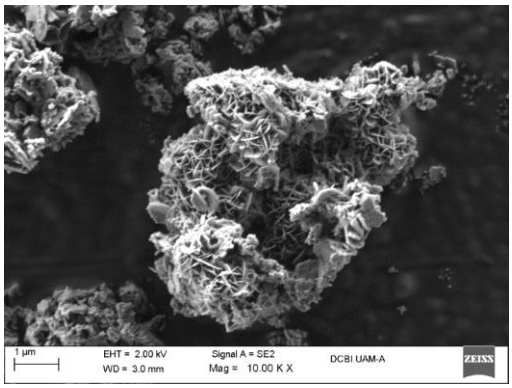


Figura 8. Micrografía del HDL Zn/Al por tratamiento hidrotérmico.

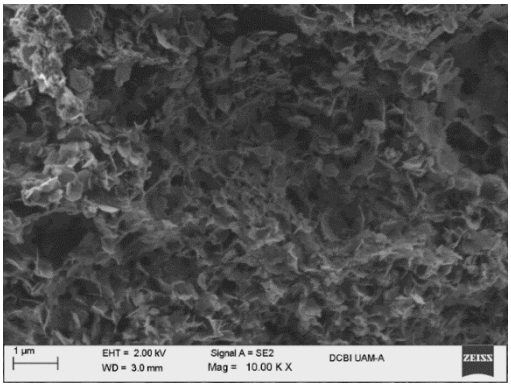


Figura 9. Micrografía del HDL Zn/Al por ultrasonido.

Tabla 2. Composición por EDS de los HDL Mg/Al.

Elemento %wt	Hidrotérmico	Ultrasonido
C K	16.75	22.66
O K	38.38	43.10
Al K	7.98	5.84
Zn K	36.88	38.82

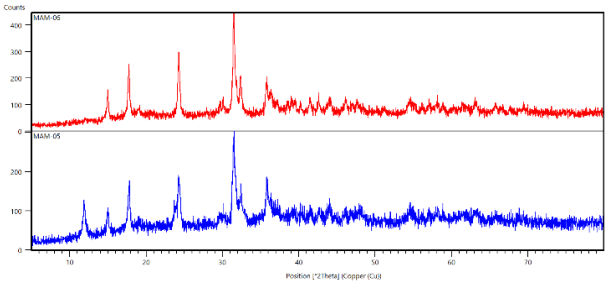


Figura 10. Difractogramas de los HDL Cu/Al hidrotérmico (rojo) por ultrasonido (azul).

El comparativo de difractogramas de los HDL Cu/Al de la figura 10 obtenidos por las dos técnicas corresponde con la referencia del hidroxicarbonato de cobre conocido como malaquita con estructura monoclínica (00-041-1390).

Tanto los cristales de HDL Cu/Al obtenidos por tratamiento hidrotérmico (Figura 11) como por ultrasonido (Figura 12) presentaron forma de barras alargadas que se aglomeran y su composición química también es muy similar como se muestra en la tabla 3.

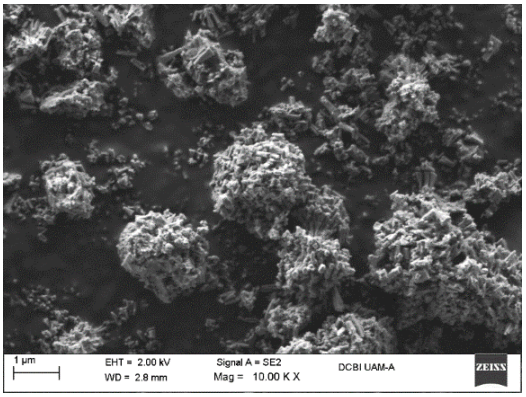


Figura 11. Micrografía del HDL Cu/Al por tratamiento hidrotérmico.

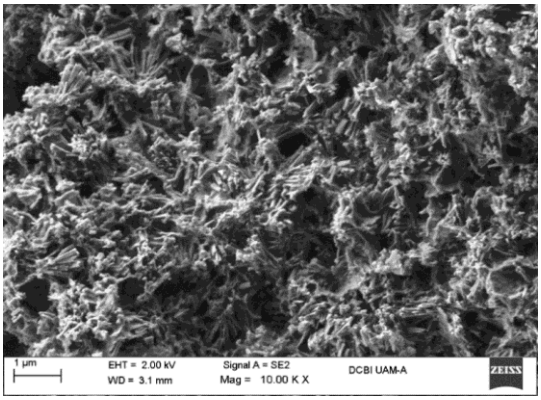


Figura 12. Micrografía del HDL Cu/Al por ultrasonido.

Tabla 3. Composición por EDS de los HDL Cu/Al.

Elemento %wt	Hidrotérmico	Ultrasonido
C K	13.113	16.36
O K	37.61	38.50
Al K	4.93	3.92
Cu K	44.33	41.22

Pruebas de remoción

De las pruebas de remoción del antibiótico con cada material HDL, se obtuvieron los espectros de absorción UV-vis que se muestran a continuación y los valores de porcentaje de remoción con base en las absorbancias máximas obtenidas.

Como resultado de la evaluación de los HDL obtenidos por la técnica hidrotérmica, se pudo observar que el material más eficiente fue el HDL Mg/Al pues removió el 74% del antibiótico de la solución (Figura 13). Al realizar los experimentos con los materiales obtenidos por la técnica asistida por ultrasonido, se puede ver que igualmente el HDL Mg/Al resultó más eficiente y se logró la remoción del contaminante con un 78.36%, superando al HDL Mg/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico (Figura 14).

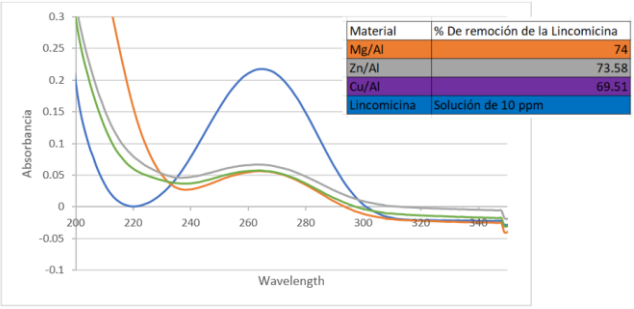


Figura 13. Comparativo de espectros obtenidos con HDL por tratamiento hidrotérmico.

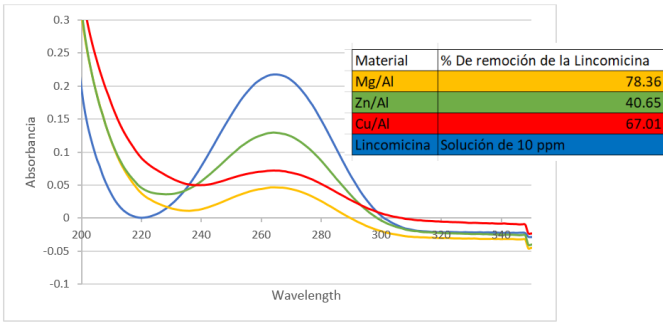


Figura 14. Comparativo de espectros obtenidos con HDL por tratamiento hidrotérmico.

Se realizó un comparativo de los difractogramas de rayos X del material HDL Mg/Al que resultó más eficiente que fue el obtenido por ultrasonido antes y después de la calcinación, así como del recuperado después del experimento de remoción (Figura 15).

En el comparativo se marcaron con * los picos correspondientes a la fase hidrotalcita Mg/Al (00-014-0191) y con + los picos correspondientes a la fase espinela del óxido mixto (00-001-1154). Al ponerse en contacto el óxido mixto resultante de la calcinación del HDL Mg/Al obtenido por ultrasonido, con la solución acuosa de lincomicina, se observó la reconstitución parcial del HDL Mg/Al en un 83.4% y el resto se mantuvo en fase espinela. La comparación de los valores de distancia interplanar para los dos HDL Mg/Al por ultrasonido tal cual y el HSL Mg/Al recuperado del experimento de remoción, tabla 4.

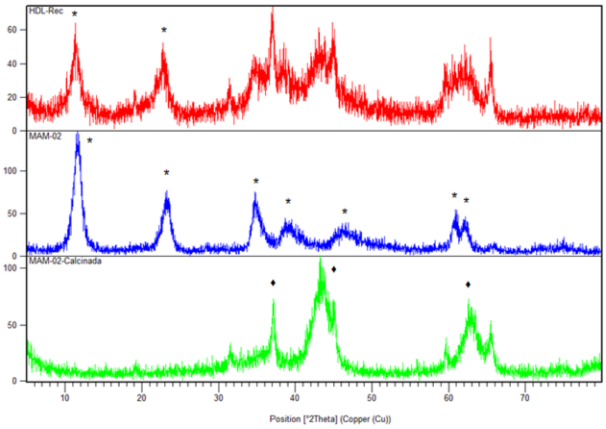


Figura 15. Comparativo de difractogramas del HDL Mg/Al por ultrasonido (azul), su óxido mixto (verde) y el material recuperado después del experimento de remoción (rojo).

Tabla 4. Comparativo del HDL Mg/Al por ultrasonido antes y después de la remoción de la lincomicina.

Valores de distancia interplanar de los planos característicos	Mg/Al seco	Mg/Al recuperado
	Plano (0 0 3)	
Posición del Pico 2θ	11.76	11.37
Distancia interplanar (Å)	7.50	7.78
	Plano (0 0 6)	
Posición del Pico 2θ	23.71	22.8
Distancia interplanar (Å)	3.75	3.9
	Plano (1 0 1)	
Posición del Pico 2θ	31.77	31.41
Distancia interplanar (Å)	2.81	2.84
	Plano (0 1 2)	
Posición del Pico 2θ	34.47	34.77
Distancia interplanar (Å)	2.60	2.57
	Plano (1 1 0)	
Posición del Pico 2θ	60.50	59.57
Distancia interplanar (Å)	1.53	1.55

Para evidenciar lo antes mencionado, se realizaron cálculos de química cuántica computacional utilizando la teoría de funcionales de la densidad que se encuentra implementada en el programa Orca6.1. Los cálculos se realizaron con la funcional híbrida PBE0 con la base TZVP, y se incorporaron los efectos del solvente a través del modelo de apantallamiento tipo-conductor (CPCM por sus siglas en inglés). El criterio de convergencia fue $1x10^{-4}$ eV, sin restricciones de geometría. Después de la remoción del antibiótico, la distancia inter planar, obtenida a través del difractograma, del plano (0 0 3) del HDL Mg/Al, presenta una pequeña variación al reconstruirse, como se muestra en la Tabla 4. Esta variación, la atribuimos a la interacción entre el fármaco y la HDL. La Figura 16 muestra las distancias más largas del fármaco, si formamos un plano entre las distancias más largas, el último lado tiene una distancia de 6.70 Å. Como muestra la Figura 17, las cavidades de la HDL Mg/Al tienen el espacio suficiente para alojar al fármaco, lo que ocasiona el estiramiento de la distancia inter planar de 7.50 a 7.78 Å

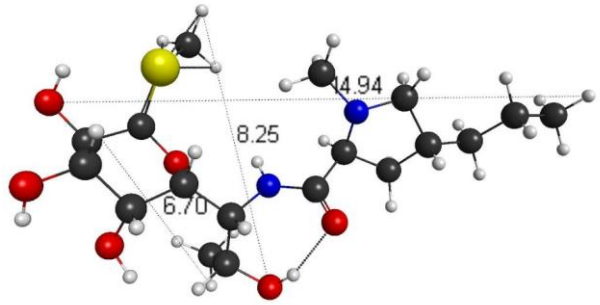


Figura 16. Estructura gemétrica de la lincomicina, calculada usando la funcional PBE0 con la base TZVP.

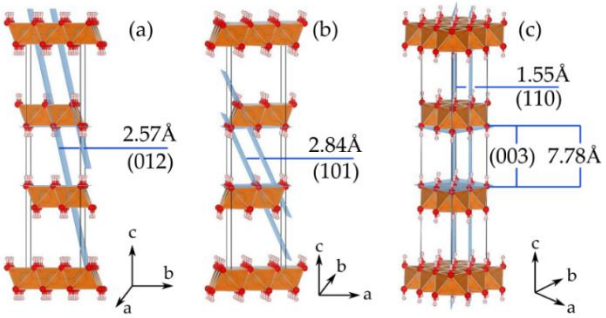


Figura 17. Esquema de la estructura del HDL Mg/Al. Se muestran la distancia entre los planos (a) (0 1 2), (b) (1 0 1) y c) (0 0 3), que se indican en la Tabla 4.

Finalmente, para demostrar que el antibiótico se alojó en el HDL Mg/Al obtenido por ultrasónico en el experimento de remoción, el material recuperado se analizó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

En la Figura 18, se puede observar el espectro de emisión y la tabla con los valores de composición de la muestra, en los que se destaca la presencia de los elementos constituyentes del HDL como lo son Mg, Al y O además del N, Cl y carbono de la lincomicina atrapada en el material.

Element	Weight%
C K	9.01
N K	1.89
O K	57.82
Mg K	21.28
Al K	9.01
Si K	0.92
Cl K	0.07
Totals	100.00

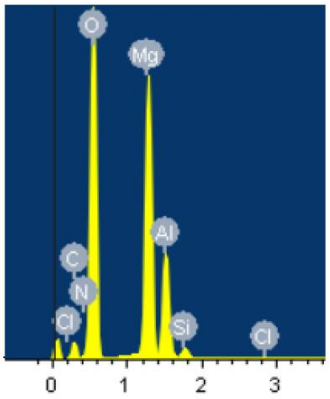


Figura 18. Composición y espectro de emisión del HDL Mg/Al obtenido por ultrasonido y recuperado después de la remoción de la lincomicina.

Conclusiones

Con lo realizado en este trabajo de investigación se pudo concluir que: La mejor combinación de cationes en los HDL para la remoción del contaminante fue Mg/Al. Al comparar todos los materiales que se sintetizaron por ambas técnicas hidrotérmica y ultrasonido, se obtuvo que los materiales que resultaron el mejor absorbentes de la lincomicina en solución, fueron los HDL Mg/Al.

De todos los materiales estudiados en HDL Mg/Al obtenido por sonicación fue el que removió eficientemente la lincomicina. Lo anterior es de beneficio para el ahorro de energía pues la síntesis asistida por ultrasonido es más corta y requiere menor energía térmica. De lo anterior, se puede concluir que, de acuerdo con la experimentación realizada en este trabajo, la técnica de ultrasonido es una ruta eficiente y sostenible para la síntesis de una HDL Mg/Al útil en un proceso de remoción de un contaminante en solución acuosa, en este caso, un antibiótico. Pues a diferencia de la técnica hidrotérmica que tiene una duración de 24 horas a 60°C, el material absorbente por ultrasonido, se obtiene en tan solo una hora y a temperatura ambiente, lo anterior tiene impacto en el gasto energético de la síntesis de un material con aplicación en ingeniería.

Es probable que el fármaco se difunda en las capas inter planares del HDL Mg/Al debido a la distancia inter planar en la dirección (0 0 1) se elonga en el difractograma.

Agradecimientos

Al M. en C. e I. 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 CONAHCYT por el reconocimiento SNI de DAB, RLM y JCGT.

Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567.

Referencias

Elhaci, A., Labed, F., Khenifi, K., Bouberka, Z., Kameche, M., & Benabbou K. (2021). MgAl-Layered double hydroxide for amoxicillin removal from aqueous media. *Int J. of Environmental Analytical Chemistry*. Oran, Algérie.

Hernández, M.E.J., Ángeles, B.D., Contreras, L.J.L., Negrón, S.G.E., González, O.R. (2016). Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch. Revista TeDIQ 2(2). Pág. 1-6.

Jamiu O. Eniola, Rajeev K., Olfat A. Mohamed, A.A., Al-Rashdi., Barakat, M.A. (2019). Synthesis and characterization of $CuFe_2O_4$/NiMgAl-LDH composite for the efficient removal of oxytetracycline antibiotic. King Saud University. Saudi Arabia.

Kwanjira Panplado, Maliwan Subsadsana, Supalax Srijaranai and Sira Sansuk. (2019). Rapid Removal and Efficient Recovery of Tetracycline Antibiotics in Aqueous Solution Using Layered Double Hydroxide Components in an In Situ-Adsorption Process. *Khon Kaen University. Khon Kaen*, Thailand.

Liu,X; Tingj, Y & Zhong, Y. (2022). Process Safety and Environmental Protection. Volume 163, Pages 210-217. Removal of amoxicillin from water by concrete-based hydrotalcites: Efficiency and mechanism. Recuperado de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582022003809. Fecha de consulta: 25/10/2022.

Obadiah Asir, Ravichandiran Palanisamy, Kannan Ramanujam & Ramasubbu Alagunambi. (2012). Nano hydrotalcite as a novel catalyst for biodiesel conversión. *Journal of Nanomaterials and Biostructures*.

Química Verde

Aplicación de la norma ASTM D5526-12 como tratamiento biológico anaeróbico para una muestra de plástico biodegradable utilizado en la agricultura protegida

Delgado López Christian Axel[1*], Gavilán García Irma Cruz[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Psicología, Unidad de Gestión de Residuos, Edificio D Cubículo 206, 2° piso, Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacán. Ciudad de México, C.P. 04510, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Gestión Ambiental, Edificio "A" Anexo de Laboratorio "D", Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacán. Ciudad de México, C.P. 04510, México.

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

Recibido:
18/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Residuos plásticos agrícolas,
plásticos biodegradables,
proceso anaeróbico

Keywords:
Agricultural plastics waste,
biodegradable plastics,
anaerobic process

RESUMEN

La agricultura en México ha venido incorporando nuevas técnicas de riego y cultivo para incrementar la producción e insertar nuevos esquemas de cultivo. Una de estas tecnologías incorpora el uso de plásticos en diferentes formas y recientemente su uso ha incrementado en más del 20% por año. La agricultura protegida es aquella realizada bajo estructuras de protección que ayudan a tener cierto grado de control sobre varios factores ambientales, minimizando de esta manera los impactos que las plagas y las condiciones adversas del clima ocasionan sobre los cultivos; sin embargo, esto ha creado el nuevo problema de los residuos sólidos derivados del uso de estos plásticos. Una práctica común ha sido quemarlos en escenarios a cielo abierto una vez completado su ciclo de productividad y aplicación. Su quema indiscriminada presenta inconvenientes con los aditivos que acompañan a estos plásticos; generando severos problemas de contaminación debido a su combustión no controlada.

ABSTRACT

Agriculture in Mexico has been incorporating new techniques of irrigation and cultivation in order to increase production and insert new crop schemes. One of these technologies includes the use of plastics in different forms, and in recent years its use has had a surprising growth of more than 20% per year. Protected agriculture is one that is carried out under protective structures that help to have a certain degree of control over the various environmental factors, thereby minimizing the impacts that adverse weather conditions and pests cause on crops; however, it has created the problem of solid waste derived from the use of these plastics. A common practice has been to burn them in the outdoor or bury them once they complete their cycle of productivity and application. Its indiscriminate burning presents a drawback with the additives that accompany these plastics because their uncontrolled combustion generates serious air pollution problems.

Introducción

La agricultura ha adoptado estrategias de cultivo para adaptarse al cambio climático apoyándose de programas públicos institucionales que mejoran las técnicas productivas utilizando plásticos, a esta práctica se le conoce como "agricultura protegida".

Se denominan agroplásticos a los materiales plásticos utilizados en la agricultura protegida y las principales ventajas de su uso son el ahorro de agua, incremento en la producción total, protección de contingencias meteorológicas, además de un control de plagas, enfermedades y malezas. Sin embargo, al terminar su ciclo de uso se convierten en residuos, los cuales son abandonados a la intemperie en los campos de cultivo y barrancas, desechados a cielo abierto en basureros clandestinos y en el mejor de los casos en rellenos sanitarios (Gómez y Arellano, 2014; SAGARPA, U. F., 2015).

Cuando estos materiales son quemados en escenarios de cielo abierto, se produce una combustión incompleta que puede dar lugar a la liberación de material particulado como monóxido de carbono y dióxido de azufre. Además, subproductos peligrosos pueden estar presentes en la ceniza residual y las emisiones en el aire en forma de metales pesados, dioxinas, furanos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), compuestos altamente tóxicos para la salud y considerados contaminantes con un efecto potencial sobre el medio ambiente (Sonnevera International Corporation, 2011; Briassoulis, 2013).

El abandono de los residuos plásticos agrícolas en los campos y rellenos tiene consecuencias como la contaminación estética y la degradación del paisaje de las regiones (figura 1), la contaminación del aire por su quema indiscriminada en escenarios de cielo abierto y la sobrecarga de rellenos sanitarios, además fragmentos de plástico degradados terminan en el mar, contaminando el agua y amenazando a los organismos marinos (Briassoulis, 2013).

Figura 1. Valle de San Quintín, Baja California.
Fuente: (López y SEMARNAT, 2012).

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011, estos residuos son clasificados como residuos de manejo especial apareciendo en su listado como residuos plásticos generados por las actividades agrícolas.

El objetivo de este trabajo es comprobar que la metodología de la norma ASTM D5526-12 es aplicable como tratamiento biológico anaerobio para la biodegradabilidad de agroplásticos utilizados en la agricultura protegida mexicana.

Metodología

Inicialmente se identificaron diversos proveedores de agroplásticos biodegradables y de uso convencional. Después se adquirió una muestra comercial de agroplástico biodegradable, con ácido poliláctico integrado en su formulación y una muestra convencional a base de polietileno de baja densidad (LDPE), el cual es el material principal de los agroplásticos no biodegradables. Como blanco positivo se utilizó aserrín (contenido de celulosa).

Caracterización de la fracción orgánica (FO) e inóculo anaerobio

La caracterización de la fracción orgánica (figura 2) y del inóculo anaerobio (figura 3) se realizó en términos de: humedad, sólidos totales (STT), sólidos volátiles (STV), sólidos fijos (SFT), DQO, N2 total y pH todos ellos de acuerdo con las normas que se indican en la tabla 1 y con base en las especificaciones de la ASTM D5526-12.

Figura 2. Fracción orgánica (FO) utilizada.

Figura 3. Inóculo anaerobio utilizado.

Tabla 1. Determinaciones realizadas para caracterizar el inóculo anaerobio y FORSU de acuerdo con la norma ASTM D 5526-12.

Determinación de acuerdo con ASTM D 5526-12	Método analítico	Técnica
% Humedad	NMX-AA-016-1984	Gravimetría. Por diferencia de masas.
Sólidos totales (STT)	APHA-AWWA-WEF 2540-B	Gravimetría. Masa de solidos secados de 103-105°C.
Solidos volátiles (STV)	APHA-AWWA-WEF 2540-E	Gravimetría. Masa de sólidos incinerados a 550°C.
Sólidos fijos (STF)	APHA-AWWA-WEF 2540-E	Gravimetría. Masa de sólidos incinerados a 550°C.
Demanda química de oxígeno (DQO)	APHA-AWWA-WEF 5220-D	Método colorimétrico. Digestión a 150°C y lectura a 600 nm.
Nitrógeno total	NMX-AA-024-1984	Titulación por retroceso. Digestión ácida, neutralización y titulación con H_2SO_4 0.02N.
pH	NMX-AA-025-1984	Potenciométrico.

Construcción de sistema anaerobio

Posteriormente, se prepararon 6 reactores de 500 mL. Para cada reactor se realizó una mezcla de 100 g de FO, 106 g de inóculo anaerobio en peso seco y 6 g de muestra agroplástica con las proporciones correspondientes para la ejecución a nivel laboratorio.

Las repeticiones se formularon con la mezcla FO+inóculo+sustrato como se indica en la tabla 2.

Tabla 2. Sustratos aplicados como tratamiento a la mezcla (FO+inóculo+sustrato).

Repeticiones	Sustrato
2	S1: Celulosa (blanco positivo)
2	S2: Agroplástico convencional (marca comercial 1)
	S3: Agroplástico Biodegradable (marca comercial 2)

Para la producción y lectura del biogás, el sistema se construyó como se muestra en la figura 4, donde los reactores fueron sumergidos en un baño María a 55 °C (simulando las condiciones de relleno sanitario de acuerdo con la norma ASTM D 5526-12) y la captura de biogás en probetas invertidas sumergidas en agua funcionó para comprobar la producción.

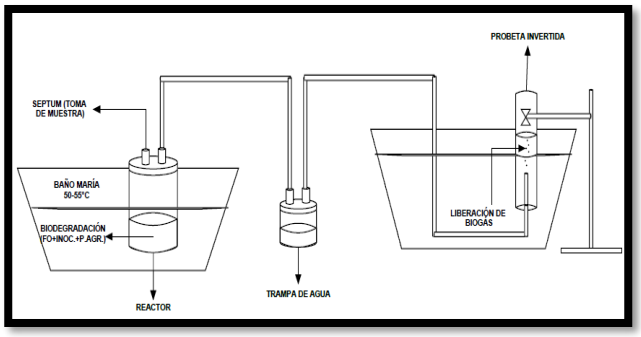


Figura 4. Sistema de reactores anaerobios.

Durante diez semanas de experimentación, una muestra de biogás fue tomada cada tercer día, la cual se inyectó para determinar su composición mediante cromatografía de gases (relación de metano y dióxido de carbono). Para la toma de muestra se utilizó una jeringa de 1 ml, se purgaron las tres primeras succiones y la cuarta fue la muestra final de cada reactor. Una vez concluido el proceso experimental, se destapó cada reactor, se retiró el sobrenadante y se removió el material de prueba (sustratos).

Cálculo del porcentaje de biodegradación (%BD)

Para calcular el porcentaje de biodegradación (%BD) se realizó lo siguiente:

Cuantificación de la producción de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2)

La cuantificación se detuvo una vez que la producción de metano fue incuantificable por el cromatógrafo de gases para los reactores que lo produjeron. Se inyectaron únicamente 500 µL de muestra de biogás, el equipo reporta la producción de cada componente en mol producido que evalúa la curva y estima el equivalente en mol por inyección. Ese dato corresponde a la cantidad del componente en el volumen inyectado, es decir, debe convertirse al equivalente del volumen del reactor a las condiciones experimentales.

Determinación del carbono teórico total del material de prueba (sustratos agroplásticos, fracción orgánica e inóculo anaerobio)

Usando el carbono total en la muestra de ensayo (celulosa, agroplástico convencional y biodegradables), se calculó la máxima producción teórica de gas (dióxido de carbono más metano) procedente de la biodegradación anaeróbica del espécimen de ensayo. Para estimar el carbono teórico total o carbono inicial en los materiales de prueba se usaron los resultados obtenidos de la determinación de COT para el caso del inóculo anaerobio y fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) que proporcionó el porcentaje de carbono en la muestra.

Para el caso de los sustratos (celulosa, agroplástico convencional y biodegradables), fue necesario conocer su fórmula química, porcentaje del material biodegradable en la composición de la muestra completa y porcentaje de carbono en cada uno de estos. La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$\boldsymbol{C_t = \%BM_s * \%C_s * M_s}$$

Donde:

- C_t = Carbono teórico total en el material de análisis (FORSU, inóculo, celulosa, agroplástico convencional y biodegradables) que puede ser transformado a carbono gaseoso por el proceso de biodegradación, g.
- $\%BM_s$ = Porcentaje de material biodegradable en la composición del sustrato a prueba (muestra agroplástica y control positivo), %.
- $\%C_s$ = Porcentaje de carbono en el sustrato o material biodegradable a prueba, %.
- M_s = Masa agregada de material a prueba (sustrato), g.

Estimación del %BD del material de prueba

Se identificaron lo materiales que fueron aptos para el proceso de biodegradación anaeróbica, es decir, aquellos que tuvieron producción de biogás (CH_4 y CO_2). Para estos materiales biodegradables, el %BD se obtuvo dividiendo la producción promedio de carbono gaseoso del material de prueba entre el carbono teórico total o cantidad inicial de carbono de los componentes a prueba (fracción orgánica + inóculo anaerobio + sustrato agroplástico o control) y multiplicándolo por 100:

$$\%\boldsymbol{BD} = \frac{mean\ C_{g\ (test)} - mean\ C_{g\ (blank)}}{C_t} * 100$$

Donde:

- C_g= cantidad de carbono gaseoso producido, g.
- C_t= cantidad de carbono en el componente de prueba agregado, g.

Resultados y discusión

Caracterización de la fracción orgánica e inóculo anaerobio

De acuerdo con las pruebas solicitadas por la norma ASTM D 5526-12, la fracción orgánica tiene un porcentaje de humedad de 74.7%, por lo que está dentro del límite establecido de 30% de sólidos totales. El resto de los parámetros respetan los límites establecidos por la norma, lo que permite conocer el contenido de nutrientes de la fracción orgánica y el potencial de biodegradación del inóculo.

Los resultados obtenidos respecto a la caracterización del inóculo anaerobio y de la fracción orgánica se reportan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos de la caracterización de inóculo anaerobio y FORSU.

Parámetro	FORSU (Unidad Hab. Villa Olímpica, CDMX)	Inóculo anaerobio (Cervecería Grupo Modelo S.A. de C.V.)
% Humedad	74.71	67.97
pH	5.06	8.44
STT (mg/L)	30091.25	6812.50
SVT (mg/L)	24485.50	3412.50
SFT (mg/L)	5605.75	3400.00
DQO (mg O2/L)	285.50	308.42
N_2 Total (%)	0.39	0.49

Antes del arranque del sistema se introdujeron los sustratos en cuadros de 1.5 x 1.5 cm. Después de la remoción se comparó el aspecto del material, al inicio y al final del experimento. De acuerdo con la comparación, se pudo apreciar que la biodegradación fue visible para el caso del agroplástico biodegradable.

En la marca comercial 2 (S3), hubo una marcada fragmentación del material, disminuyó su tamaño y una clara modificación en la conformación del material de cuadros a pequeñas tiras frágiles, mientras que el agroplástico convencional (S2), permaneció de la misma forma y tamaño después del proceso (figura 5).

Figura 5. Comparación de material al inicio y fin del experimento (repetición 1).

Cálculo del porcentaje de biodegradación (%BD)

Cuantificación de la producción de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2)

De acuerdo con los resultados de cromatografía obtenidos (figura 6), los reactores con el sustrato S1 (control positivo) y S3 tuvieron una producción promedio de biogás mayor, considerando la composición de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). El sustrato S2 tuvo lecturas únicamente de dióxido de carbono.

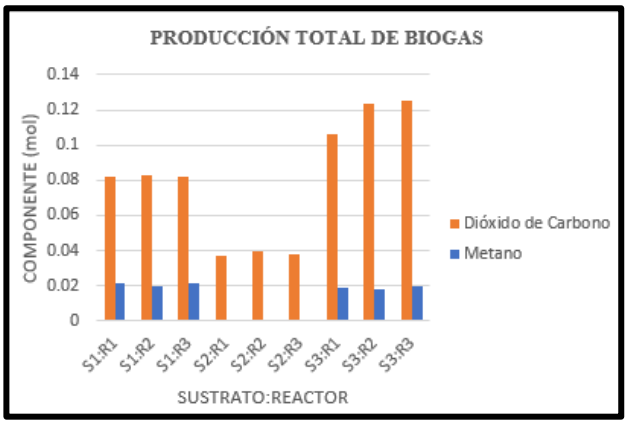


Figura 6. Producción total de biogás.

Los sustratos S1 y S3, proporcionaron lecturas de metano en comparación con el sustrato S2. En el caso de los reactores de este último sustrato, no fue posible la lectura de la cantidad de metano producida debido al límite de detección del cromatógrafo. La producción de metano de los reactores del sustrato S2 no es descartada.

El sustrato S2 presentó una baja producción de CO_2 y ningún cambio físico, por lo que se puede considerar como un material convencional (no biodegradable).

Determinación del carbono teórico total del material de prueba (sustratos agroplásticos, fracción orgánica e inóculo anaerobio)

La tabla 4 muestra los resultados de carbono teórico total calculado (Ct) de cada componente en la mezcla, considerando la masa agregada de las muestras (agroplástico, fracción orgánica e inóculo anaerobio), el porcentaje de material biodegradable en la muestra y el porcentaje de carbono en el material biodegradable.

Para las muestras de FORSU e inóculo anaerobio se utilizó el % COT y la masa agregada de muestra para determinar el carbono orgánico total.

Tabla 4. Balance de carbono del proceso de biodegradación anaeróbico.

REACTOR	C_t FO (g)	C_t inóculo (g)	C_t agro-plástico (g)	Total C_t (g)	Cg producido (g)	C_f or C en reactor (g)
S1, R1	40.19	41.18	1.34	82.71	1.23	81.47
S1, R2	40.11	41.18	1.33	82.63	1.23	81.40
S1, R3	40.11	41.18	1.33	82.63	1.24	81.39
S2, R1	40.11	41.18		81.30	0.44	
S2, R2	40.11	41.18		81.29	0.47	
S2, R3	40.15	41.18		81.33	0.45	
S3, R1	40.13	41.18	2.87	84.19	1.50	82.68
S3, R2	40.12	41.18	2.88	84.18	1.69	82.49
S3, R3	40.13	41.18	2.86	84.17	1.73	82.43

Para los reactores con sustrato S2, el carbono teórico de las muestras agroplásticas no fue determinado debido a la ausencia de material biodegradable en su formulación.

Estimación del %BD del material de prueba

A partir de los cálculos de carbono teórico total y carbono generado en forma de biogás, los resultados obtenidos (tabla 5) señalan que para los reactores del control positivo (celulosa) se obtuvo un %BD promedio de 1.4964. Para el caso del sustrato agroplástico biodegradable (con ácido poliláctico en su formulación) se obtuvo un %BD de 1.9534, todos los reactores bajo condiciones anaeróbicas de relleno sanitario acelerado.

Tabla 5. Cálculo del %BD.

Reactor	% BD bajo condiciones anaeróbicas	%BD promedio
S1, R1	1.49234748	1.4964
S1, R2	1.49742338	
S1, R3	1.49972152	
S2, R1		~0
S2, R2		
S2, R3		
S3, R1	1.78410804	1.9534
S3, R2	2.01473504	
S3, R3	2.06151735	

Conclusiones

A través de llevar a cabo unas pruebas a nivel laboratorio, se demostró que sí hay biodegradabilidad de los agroplásticos utilizados en la agricultura protegida y que la aplicación de la metodología ASTM D5526-12 es una alternativa segura como parte de su gestión para el campo mexicano. El material de los agroplásticos a base de polietileno de baja densidad (LDPE) presentó mayor resistencia a la biodegradación en comparación con el material de los plásticos agrícolas biodegradables con ácido poliláctico (PLA) en su formulación, como se reporta en la literatura.

Los reactores con plásticos agrícolas biodegradables presentaron una mayor conversión de materia orgánica a biogás en comparación con la muestra de agroplástico convencional, de acuerdo con lecturas de cromatografía. La muestra biodegradable S3 tuvo una mayor conversión de material orgánico a metano y dióxido de carbono, haciéndolo apto para un tratamiento por proceso anaerobio comparado con el control positivo (S1).

Referencias

APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Total solids suspended-Method 2540 (Vol. 21th). New York: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

ASTM International. (2012). ASTM D 5526-12. Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Accelerated Landfill Conditions. Estados Unidos: Copyright ASTM International.

Briassoulis, D. (2013). Review, mapping and analysis of the agricultural plastic waste generation and consolidation in Europe. Waste, management and research.

DOF, D. (1984). NORMA MEXICANA NMX-AA-16-1984. Protección al ambiente-Contaminación del suelo-Residuos sólidos municipales-Determinación de humedad. CDMX: DOF.

DOF, D. (1984). NORMA MEXICANA NMX-AA-24-1984. Protección al ambiente-Contaminación del suelo-Residuos sólidos municipales-Determinación de nitrógeno total. CDMX: DOF.

DOF, D. (1984). NORMA MEXICANA NMX-AA-25-1984. Protección al ambiente-Contaminación del suelo-Residuos sólidos-Determinación del pH-Método potenciométrico. CDMX: DOF.

DOF, D. (2011). NOM-161-SEMARNAT-2011. CDMX: DOF.

Gómez, G., & Arellano, R. (2014). Plan de Manejo Integral de Plásticos para la Agricultura. México: Plan e-book de Asociación de Recicladores de Plásticos Agrícolas de México (ARPAM).

López, L. A., & SEMARNAT. (2012). Simposio Internacional de Residuos: Perspectiva y gestión del sector primario en México (2008-2012), "Los residuos de la producción primaria (agropecuarios y pesqueros)".

SAGARPA, U. F. (2015). Plan de manejo de residuos generados en actividades agrícolas. Primera etapa: Diagnóstico Nacional. Zacatecas: Reporte detallado, Folio: 211PP064.

Sonnevera International Corporation. (2011). Ontario agricultural waste study: Environmental impacts of open-burning agricultural plastics. Retrieved from http://www.cleanfarms.ca/documents/studies/AgPlasticEnviroImpact

Ruta Verde: Biocatálisis de hidrólisis de ésteres en Química Orgánica

Cruz Delgado Balú Adrián[1], Gavilán García Irma Cruz[1]*, Ávila Zárraga José Gustavo[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Gestión Ambiental, Edificio "A" Anexo de Laboratorio "D", Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacán. Ciudad de México, 04510, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Edificio B, Posgrado, Laboratorio 225, Cto. Exterior S/N, C.U. Coyoacán. Ciudad de México, 04510, México.

*Autor para correspondencia: gavila@unam.mx

Recibido:
20/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Biocatálisis, hidrólisis, sustentabilidad

Keywords:
Biocatalysis, hydrolysis, sustainability

RESUMEN

Actualmente la amplia variedad de reacciones que ofrecen los biocatalizadores ofrece grandes oportunidades para la síntesis de compuestos orgánicos, por lo que la introducción de la biocatálisis en la enseñanza de la Química Orgánica es indispensable. El objetivo de este trabajo fue desarrollar una innovadora propuesta para los cursos de Química Orgánica mediante el diseño de reacciones regio- quimio- y enantioselectivas usando biocatalizadores naturales, específicamente para el estudio de la reacción de desprotección de fenoles esterificados empleando plátano como biocatalizador. Los resultados obtenidos muestran que la reacción de desprotección de fenoles ocurre satisfactoriamente con grupos electroatractores, quedando demostrado este tipo de reacciones pueden ser fácilmente introducidas en los laboratorios de enseñanza, con la infraestructura y recursos disponibles con la que cuenta nuestra institución.

ABSTRACT

Nowadays, the wide variety of reactions offered by biocatalysts offers great opportunities for the synthesis of organic compounds, so the introduction of biocatalysis in the teaching of Organic Chemistry is essential. The objective of the present work was to develop an innovative proposal for Organic Chemistry courses through the design of regio-, chemo- and enantioselective reactions using natural biocatalysts, specifically for the study of the deprotection reaction of esterified phenols using banana as a biocatalyst. The results obtained show that the deprotection reaction of phenols occurs satisfactorily with electron withdrawing groups, demonstrating that this type of reaction can be easily carried out in teaching laboratories, with the infrastructure and resources available at our institution.

Introducción

Hoy más que nunca es claro que la amplia variedad de reacciones que ofrecen los biocatalizadores prevé un panorama prometedor para la síntesis orgánica, actualmente su impacto en este sector industrial se ha incrementado de manera significativa (Turner, 2009; Arnold y Volkov, 1999). Por lo que la introducción de la biocatálisis en la enseñanza de la Química Orgánica es indispensable.

En este sentido, en los cursos de Química Orgánica se estudian los fenoles como alcoholes presentes en sistemas aromáticos con una reactividad particular, los cuales frecuentemente requieren de protección para evitar reacciones no deseadas. Existen un gran número de reacciones de protección de estos sistemas, entre los cuales es posible mencionar la formación de éteres de silicio (Crouch, 2013), esterificaciones (Anbu et. al., 2019), bencilaciones (Albiniak et. al., 2010), entre otros. Cabe señalar que dentro de las reacciones de protección con llevan la correspondiente desprotección del grupo funcional, lo cual incrementa el número de pasos en una ruta sintética, aunado a este hecho los rendimientos de las reacciones involucradas tienden a disminuir.

Entre las reacciones de protección de alcoholes mencionadas, la formación de ésteres es una de las más sencillas, para obtener nuevamente el fenol se debe realizar la desprotección o hidrólisis de ésteres (Figura 1) para ello, es necesario realizar primero una saponificación y posteriormente la protonación en medio ácido del fenoxido intermediario, siendo dos pasos para realizar la hidrólisis del éster (Theodorou et. al., 2007).

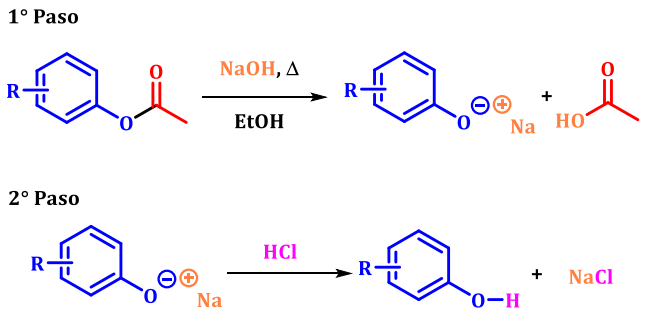


Figura 1. Hidrólisis de ésteres en medio básico, método tradicional.

La introducción de experimentos con un enfoque ecológico dentro de los cursos de Química Orgánica (Ávila et. al., 2015) ha dado como resultado la continua búsqueda de nuevos métodos de síntesis que den seguimiento a este propósito, la aplicación de los 12 principios de Química Verde.

El principal objetivo de este trabajo es desarrollar una innovadora propuesta académica para los cursos de química orgánica mediante el diseño de reacciones regio- quimio- y enantioselectivas usando biocatalizadores (Taverna-Porro et. al., 2007) naturales, para que los estudiantes confirmen que es posible llevar la naturaleza al laboratorio de Química Orgánica con la infraestructura y recursos disponibles en nuestra facultad y lograr la tan deseada Química Sustentable.

Metodología

Para llevar a cabo el estudio de la reacción de desprotección de fenoles esterificados empleando plátano como biocatalizador se utilizó *p*-nitrofenol (Figura 2) como primer ensayo, mediante esta propuesta sintética el alumno podrá contrastar una ruta sintética tradicional (Figura 1) y así poder ejemplificar algunos principios de la Química Verde.

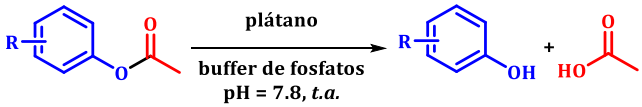


Figura 2. Hidrólisis alternativa de ésteres empleando un biocatalizador.

Procedimiento general

En un vaso de precipitados de 50 mL se coloca 1.0 gramos en trozos del corazón del plátano (mediana maduración), se realiza un lavado con hipoclorito de sodio al 1%, posteriormente con agua destilada y finalmente con el buffer de reacción.

Una vez preparado el biocatalizador, en un matraz Erlenmeyer de 25 mL se colocaron 18 mg del éster y se disuelve mediante la adición de 0.5 mL de isopropanol, a la mezcla resultante se adiciona 4.5 mL del buffer de fosfatos y posteriormente el biocatalizador, la mezcla de reacción se deja en agitación de 1 h a temperatura ambiente y se monitorea por cromatografía en capa fina (c.c.f.).

Una vez observado el consumo total de la materia prima la mezcla de reacción se filtra, el filtrado se coloca en un embudo de separación donde se extrae con acetato de etilo (3x10 mL), la fase orgánica se extrae con salmuera y se seca con Na_2SO_4. Finalmente, el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo de la reacción se analiza por 1H-RMN.

A continuación, se presenta las etapas del procedimiento (Figura 3).

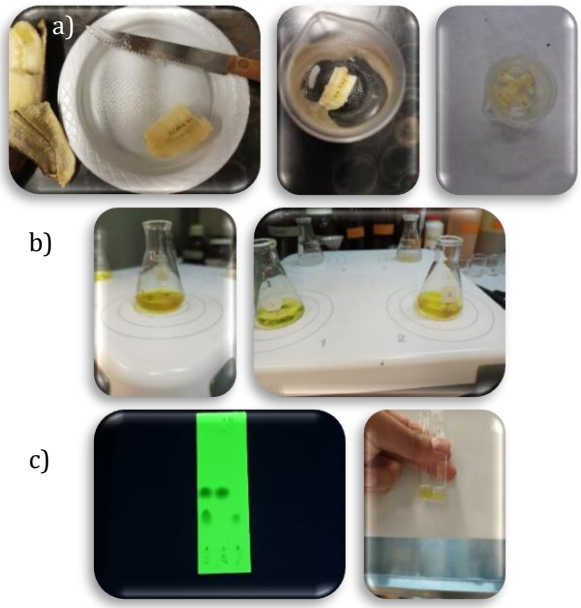


Figura 3. a) Preparación del biocatalizador. b) Hidrólisis de 4-nitrofenil acetato. c) Extracción y análisis c.c.f.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la hidrólisis de ésteres con un biocatalizador. El uso del corazón del plátano como fuente catalítica logró llevar a cabo la hidrólisis de acetato de *p*-nitrofenilo (Entrada 1) al correspondiente fenol como se puede observar en el espectro de 1H-RMN (Figura 4), la conversión de la reacción fue cuantitativa además de observar que la hidrólisis transcurre sin la formación de subproductos, por esta razón fue innecesario realizar una purificación.

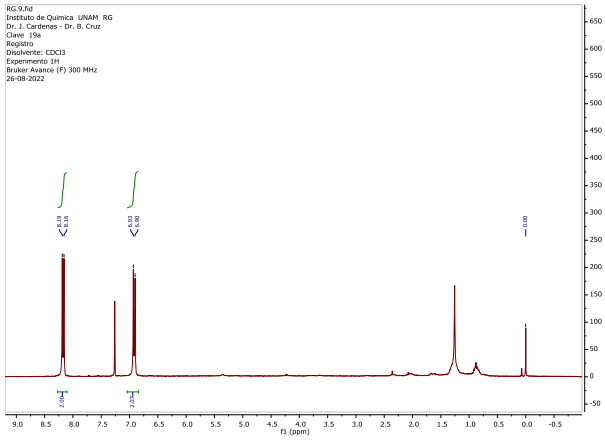
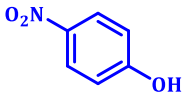


Figura 4. Espectro del crudo de reacción de 4-nitrofenol 1H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$).

En la Entrada 2 se utilizó como reactivo de partida el ácido acetilsalicílico (AAS). En el espectro de 1H-RMN de la mezcla de reacción (Figura 5) es posible observar que la hidrólisis del éster ocurrió con un 50% de conversión, así mismo, se puede notar en el espectro de RMN la ausencia de formación de subproductos.

Tabla 1. Hidrólisis de ésteres fenólicos.

Entrada	Producto	Conversión[a]
1		99[a]
2		50[a]

[a]Rendimiento calculado por 1H-RMN del crudo de reacción

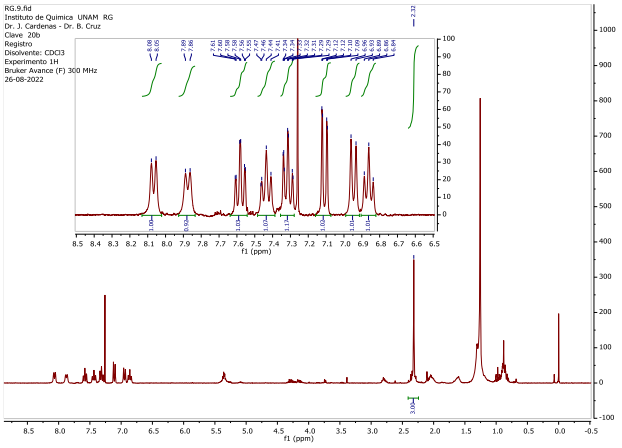


Figura 5. Espectro del crudo de reacción del AAS de 1H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$).

En ambos experimentos se observa que la reacción de desprotección de fenoles ocurre satisfactoriamente con grupos electroatractores en las posiciones *orto-*, *para-*, donde la Entrada 1 es el mejor resultado presentado. Debido a que las muestras fueron analizadas sin purificación alguna es posible observar la ausencia de subproductos de reacción, lo cual dentro de los principios de QV es una meta deseable, esto se traduce en la minimización de residuos generados.

Los resultados obtenidos se realizaron en periodo de tiempo de 2.0 h, desde la preparación del biocatalizador hasta el aislamiento del producto, ya que muchas de los cursos experimentales constan de 3-4 h, este tipo de reacciones pueden ser fácilmente introducidas en los laboratorios de enseñanza. Cabe señalar que los experimentos realizados se efectúan sin la necesidad de una fuente externa de energía, de esta manera se continua con la introducción al alumno en los principios de QV.

Se hizo un comparativo del método tradicional a partir de la trimiristina (Figura 6, tabla 2) frente a la propuesta biocatalítica, sobre las características de peligrosidad en los reactivos así como, en los residuos generados, la tradicional vs la biocatalítica (Departamento de Química Orgánica, 2023). La cual se observa que, los sustratos empleados para llevar a cabo el experimento actual usado en el laboratorio, presenta un aumento en grado de peligrosidad, consumo energético y complejidad de los residuos generados por dicha ruta.

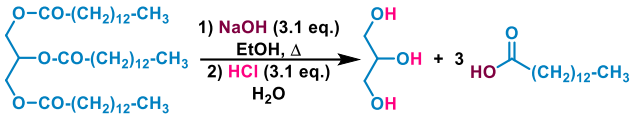
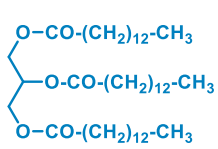
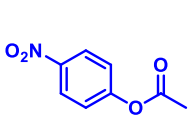
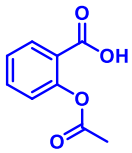
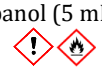


Figura 6. Obtención de Trimiristina.

Tabla 2. Comparativa de peligrosidad de los reactivos.

		
Trimiristina (500 mg)	Acetato de *p*-nitrofenilo (18 mg)	Ácido acetilsalicílico (18 mg)
Etanol (10 mL)	Plátano (2.0 g)	
NaOH 20% (2.5 mL)	2-Propanol (5 mL) 	
Ácido clorhídrico 20% (10 mL)	Buffer de fosfatos de potasio (10 mL)	
60 min	60 min	
78 °C	30 °C	
Residuos: Glicerol, reactivos sin reaccionar, etanol	Residuos: Buffer de fosfatos, 2-propanol	

Conclusiones

Se logró desarrollar una innovadora propuesta académica para reacciones de desprotección de fenoles con grupos electroatractores, mediante el diseño de síntesis de reacciones regio- quimio- y enantioselectivas, usando hidrolasas naturales del plátano como fuente biocatalítica. La obtención de desprotección del *p*-nitrofenol permitió el aislamiento con un 99% en rendimiento mientras que para el caso de ácido salicílico se observó una conversión del 50% evidenciando que no existen reacciones secundarias, lo cual se ratifica con los espectros de RMN. Demostrando a los estudiantes que es posible llevar la naturaleza al laboratorio de Química Orgánica con la infraestructura y recursos disponibles con los que actualmente cuenta nuestra facultad y lograr la tan deseada Química Sustentable.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de R. Gaviño y J. Cárdenas por la adquisición de los espectros de RMN.

Referencias

Albiniaka, P., Dudley, G., (2010). New Reagents for the Synthesis of Arylmethyl Ethers and Esters. *Synlett*., (6): 841-851. https://doi.org/10.1055/s-0029-1219531.

Anbu, N., Nagarjun, N., Jacob, M., Kalaiarasi, J.M.V.K., Dhakshinamoorthy, A. (2019). Acetylation of Alcohols, Amines, Phenols, Thiols under Catalyst and Solvent-Free Conditions. *Chemistry*, 1, 69-79. https://doi.org/10.3390/chemistry1010006

Arnold F., Volkov A. (1999). Directed evolution of biocatalysts. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 3:54-59. doi: 10.1016/s1367-5931(99)80010-6.

Avila, J. G., Gavilan, I., Cano, G. (2015). Teoría y experimentos de Química Orgánica con enfoque de Química Verde. México, DF: UNAM. http://dx.doi.org/10.22201/fq.9786070267802e.2016

Crouch, R., (2013). Recent Advances in Silyl Protection of Alcohols, *Synthetic Communications*, 43:17, 2265-2279. https://doi.org/10.1080/00397911.2012.717241.

Taverna-Porro, M., Iglesias, L., Montserrat, J., Iribarren, A. (2007). Deacetylation of furanosides using banana as biocatalyst. *J Mol Catalysis B: Enzymatic*, 44(3-4), 138-143. https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.10.001

Theodorou, V., Skobridis, K., Tzakos, A., Ragoussis, V., (2007). A simple method for the alkaline hydrolysis of esters, Tetrahedron Letters, 48, 46, 8230-8233. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.09.074.

Turner, N. (2009). Directed evolution drives the next generation of biocatalysts. *Nat. Chem. Biol.*, 5, 567–573. doi:10.1038/nchembio.203.

Compendio de experimentos de Química Orgánica IV, 1606 (2023). Depto Química Orgánica. CDMX: UNAM. Recuperado del sitio web https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/16829/mod_resource/content/1/Programa%20de%20practicas%20Orgánica%20IV%202023-2.pdf.

Fotodegradación del colorante Alizarina Azul Negro B

Morales Trejo Athalia Isabel, Ortiz Romero Vargas María Elba*, Ramírez Quirós Yara[1], Salazar Peláez Mónica Liliana, Navarrete López Alejandra Montserrat, Iuga Cristina

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.

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

Recibido:
20/mayo/2023

Aceptado:
30/noviembre/2023

Palabras clave:
Alizarina Azul Negro B, cinética de degradación, fotocatálisis

Keywords:
Alizarin Blue Black B, degradation kinetics, photocatalysis

RESUMEN

Se evalúa la efectividad del proceso de fotocatálisis en la degradación del color remanente del colorante Alizarina Azul Negro B (AABN) por UV visible. Se logró una eliminación del color del 91.9%, reduciendo la concentración inicial de 50 ppm a 7.99 ppm. La cinética de degradación mostró dos órdenes de reacción, lo que indica que inicialmente la reacción se lleva a cabo en diferentes centros de ataque del colorante, probablemente eliminando los grupos sulfonato. Una vez agotados los sulfonatos, los radicales OH atacan la estructura del colorante. Se determinó la presencia de compuestos orgánicos y aromáticos en las aguas tratadas mediante espectroscopia infrarroja. Asimismo, se determinó la presencia de materia orgánica en los remanentes de los experimentos mediante la Demanda Química de Oxígeno, la cual se redujo en un 45.16% en comparación con la concentración inicial sin tratar

ABSTRACT

The effectiveness of the photocatalysis process in degrading the remaining color of the Alizarina Blue Black B (AABN) dye was quantified using visible UV. The process resulted in a significant color removal of 91.9%, reducing the initial concentration from 50 ppm to 7.99 ppm. The degradation kinetics exhibited two reaction orders, indicating that the reaction initially targeted different sites in the dye, likely involving the elimination of sulfonate groups. Once the sulfonates were depleted, the OH radicals attacked the dye's molecular structure. The presence of organic and aromatic compounds in the treated water was identified through infrared spectroscopy. Additionally, the Organic Matter content in the remnants of the experiments was assessed using the Chemical Oxygen Demand, revealing a reduction of 45.16% compared to the initial untreated concentration.

Introducción

La degradación del colorante Alizarina Azul Negro B es un tema de importancia en diferentes industrias y campos, especialmente en el ámbito ambiental y de la salud. Aquí hay algunas razones que destacan su relevancia:

- Contaminación del agua: Los colorantes industriales, incluido el Alizarina Azul Negro B, se utilizan en diversos procesos de fabricación y pueden ser liberados al medio ambiente a través de vertidos de aguas residuales. La degradación de estos colorantes es importante para evitar la contaminación del agua y preservar la calidad de los recursos hídricos.
- Impacto ambiental: Los colorantes sintéticos son conocidos por su persistencia y resistencia a la degradación biológica. Si no se degradan adecuadamente, pueden acumularse en el medio ambiente, afectando negativamente a los ecosistemas acuáticos y terrestres. La degradación del Alizarina Azul Negro B es esencial para reducir su impacto ambiental y minimizar los efectos perjudiciales en la flora y fauna.
- Salud humana: Algunos colorantes sintéticos, incluido el Alizarina Azul Negro B, pueden tener efectos adversos para la salud humana. Se ha demostrado que algunos colorantes están relacionados con problemas de salud, como alergias, irritación de la piel y posibles efectos carcinogénicos. La degradación adecuada de estos colorantes puede ayudar a prevenir su exposición y reducir los riesgos asociados para la salud.
- Tratamiento de aguas residuales: La degradación de colorantes industriales en las aguas residuales es un desafío para los sistemas de tratamiento convencionales. El Alizarina Azul Negro B puede ser resistente a la biodegradación, lo que dificulta su eliminación. Por lo tanto, investigar y desarrollar métodos efectivos de degradación para este colorante es esencial para mejorar los sistemas de tratamiento de aguas residuales y garantizar la eliminación adecuada de los contaminantes.

En la Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994 se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos. Esta norma específica los parámetros que el agua residual generada por la industria textil debe cumplir, como el color, pH, grasas y aceites, sólidos sedimentables y sólidos suspendidos totales.

En el contexto de tratar las aguas residuales provenientes de la industria textil en México, la aplicación de un proceso de oxidación avanzada, como la fotocatálisis, puede obtener resultados efectivos. Se ha demostrado que la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio es efectiva en el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes con cromóforos azo y antraquinona. Este proceso ha logrado una alta decoloración de los colorantes, lo que permite la reutilización del agua tratada en nuevos procesos de teñido (Pey, 2008).

El colorante Alizarina Azul Negro B (AANB) utilizado en este experimento pertenece al grupo de las antraquinonas (figura 1), que es el segundo grupo de colorantes textiles más utilizado después de los colorantes azoicos. Los colorantes antraquinónicos son considerados contaminantes orgánicos tóxicos y recalcitrantes. Por esta razón, se utilizan comúnmente como modelos de tintes en estudios de decoloración de aguas residuales (Fazli et al., 2010).

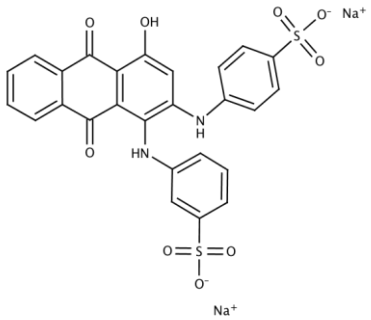


Figura 1 Estructura de la Alizarina Azul Negro B.

La fotocatálisis es un proceso químico que utiliza la luz, generalmente luz ultravioleta o visible, para activar un catalizador y promover una reacción química. En este proceso, el catalizador absorbe la luz y genera pares de electrones y huecos de carga, que luego pueden participar en reacciones redox con los compuestos presentes en el entorno. Estas reacciones pueden incluir la degradación de contaminantes orgánicos, la desinfección de microorganismos o la síntesis de compuestos químicos. (Gómez, 2014; Alkhateeb et al., 2005). En la actualidad, el dióxido de titanio es ampliamente reconocido como el fotocatalizador más utilizado en diversas aplicaciones fotocatalíticas (Candal et al., 2001).

El análisis detallado de los espectros UV-Vis permite identificar y cuantificar los diferentes cromóforos presentes en una muestra. La espectroscopia UV-Vis es capaz de detectar y analizar una amplia gama de cromóforos, que son grupos o estructuras en las moléculas responsables de la absorción de luz en la región del espectro ultravioleta y visible. Algunos de los cromóforos comunes que se pueden detectar con espectroscopia UV-Vis incluyen:

Grupos cromóforos conjugados

Estos grupos presentan enlaces alternados de doble y simple en una estructura conjugada. Algunos ejemplos de cromóforos conjugados son los grupos carbonilo (C=O), alquenos (C=C), anillos aromáticos (como el anillo benceno) y grupos nitro (NO_2).

Cromóforos de transferencia de carga

Estos cromóforos están compuestos por un donante de electrones y un aceptor de electrones, y la absorción de luz está asociada con la transferencia de carga entre ellos. Algunos ejemplos de cromóforos de transferencia de carga son los complejos metálicos y las moléculas con grupos donantes de electrones, como aminas y grupos nitro, y grupos aceptores de electrones, como los halógenos.

Grupos funcionales aromáticos

Los anillos aromáticos presentan una estructura cíclica conjugada altamente estabilizada y pueden absorber luz en la región del espectro UV-Vis. Algunos ejemplos de grupos aromáticos que se pueden detectar con espectroscopia UV-Vis son el fenilo (C_6H_5-), el naftilo ($C_{10}H_7$-) y el antraceno ($C_{14}H_{10}$).

Es importante tener en cuenta que la espectroscopia UV-Vis no se limita solo a estos cromóforos mencionados, ya que otros grupos o estructuras también pueden mostrar absorción en esta región del espectro (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

Metodología

Preparación de la solución madre del colorante

Se preparó una solución de Alizarina Azul Negro B a una concentración de 50 ppm colocando 50 mg de colorante marca Sigma-Aldrich en un matraz aforado de 1 L. Se eligió esta concentración ya que es la máxima que se puede medir de acuerdo a la capacidad de absorbancia del espectrofotómetro utilizado.

Preparación del TiO_2

Se pesaron 250 gramos de dióxido de titanio (TiO_2) que fue triturado en mortero de ágata, cernido a 400 MALLAS Tyler y activado en mufla a 600ºC durante 6 horas para llevarlo a la fase de anatasa.

Espectroscopia UV-Vis

La longitud de onda máxima ($\lambda_{máx}$) se determinó por espectroscopia UV-Vis con un espectrofotómetro marca SHIMADZU PHARMASPEC con rangos de longitud de onda (λ) de 200 a 900 nm y de absorbancia 0 a 4.0 A con celdas de cuarzo de 4 mL.

Espectros fotométricos de la Alizarina Azul- Negro B

Por medio de colorimetría se obtuvo el espectro fotométrico (figura 2) de las soluciones a pH natural y se identificaron los puntos máximos de absorbancia en un intervalo de longitud de onda de 200 a 900 nm.

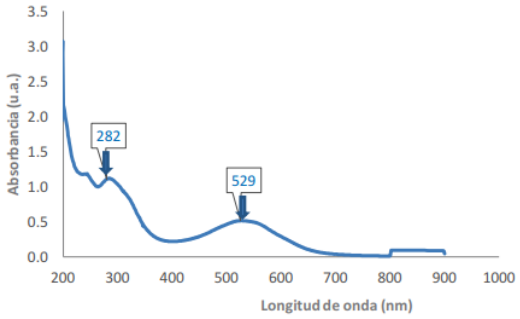


Figura 2. Espectro del colorante Alizarina Azul- Negro B pH natural.

Curva de calibración

Para el colorante Alizarina Azul- Negro B, a partir de la solución madre se hicieron diluciones con concentraciones de 10 a 50 ppm, analizándolas en el espectrofotómetro, se obtuvo la absorbancia a las longitudes señaladas en la tabla 1, (figura 3).

Tabla 1. Curva de calibración

Concentración (ppm)	Absorbancia 571 nm
50	0.8082
40	0.6054
30	0.4217
20	0.2611
10	0.1295

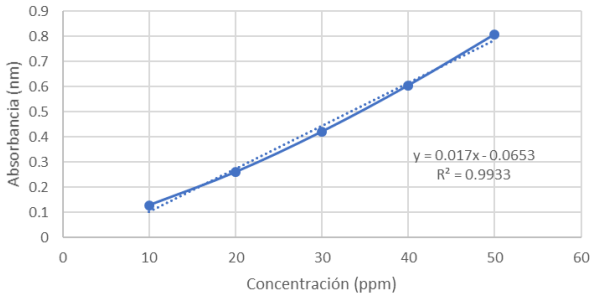


Figura 3. Curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Metodología de Fotocatálisis

Se utilizó un reactor de cuarzo con una capacidad de 300 ml, equipado con una tapa de tres bocas. Una de las bocas se utilizó para la entrada de aire, donde se introdujo oxígeno como agente oxidante. El aire se bombeó a través de una manguera utilizando una bomba.

Otra boca se empleó para la extracción de muestras, y la tercera permitió la salida del aire una vez finalizada la reacción. Para la irradiación, se empleó una lámpara de luz ultravioleta dual de 254/365 nm, modelo CAT9762040, con una potencia de 8 watts y una alimentación eléctrica de 115 V/60 Hz y 0.16 Amp. La lámpara utilizada fue de la marca Cole_Parmer®.

Figura 4. Reactor de cuarzo con tapa de tres bocas.

Al reactor se encontraba contenido en una caja de color negro para evitar la interferencia de la luz externa, previamente se le adiciono una solución de 200 ml del colorante Alizarina Azul Negro B con una concentración de 50 ppm en el reactor de cuarzo. Se añadieron 600 mg de dióxido de titanio (TiO_2) y una perla de hidróxido de potasio (KOH). La suspensión se agitó con un agitador magnético. La irradiación UV se llevó a cabo utilizando una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm.

Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) desempeña un papel fundamental en el control de la calidad del agua y el tratamiento de aguas residuales. Proporciona información valiosa sobre la carga orgánica, ayuda en el diseño y operación de plantas de tratamiento, monitorea el desempeño del tratamiento y garantiza el cumplimiento de las regulaciones ambientales. La determinación DQO se realizó de acuerdo a lo descrito en el Manual HACH®. Se utilizaron viales comerciales y en cada uno se depositó 2 ml de muestra antes y después del proceso fotocatálitico, se agitaron y posteriormente se depositaron en el reactor HANNA® previamente programado (calentado a 150ºC durante 2 horas) para que pudiera llevarse a cabo la digestión. Las lecturas de los viales se realizaron en un colorímetro HACH ® MODELO DRD/2400, previa calibración.

Espectroscopia Infrarroja (IR)

Se analizaron muestras sólidas para obtener el espectro del colorante AANB y sus remanentes. Se utilizó un espectrómetro Bruker Alpha ATR.

Para obtener la muestra sólida lo que se hizo fue remover el dióxido de titanio presente por centrifugación para después evaporarlo y obtener una delgada lámina de muestra.

Resultados y discusión

Tabla 2. Tiempo, Absorbancia y concentración del colorante AANB después del proceso fotocatalítico.

No de muestra	Tiempo Min	Absorbancia 571 nm (A)	Concentración (ppm)
1	0	0.8500	50.00
2	10	0.6996	44.99
3	20	0.6219	40.42
4	30	0.4945	32.92
5	40	0.2056	15.93
6	50	0.1431	12.25
7	60	0.1329	11.65
8	70	0.1217	11.00
9	90	0.1104	10.33
10	110	0.0931	9.31
11	130	0.0654	7.68

Se calculó la cinética de degradación después de dos horas 10 minutos, graficando tiempo de degradación contra concentración en ppm como se muestra en la figura 5 donde se observa que en los primeros 40 minutos tiene una degradación de color acelerada, de los cuarenta minutos en adelante la degradación de color va disminuyendo lentamente lo cual nos indica dos órdenes de reacción.

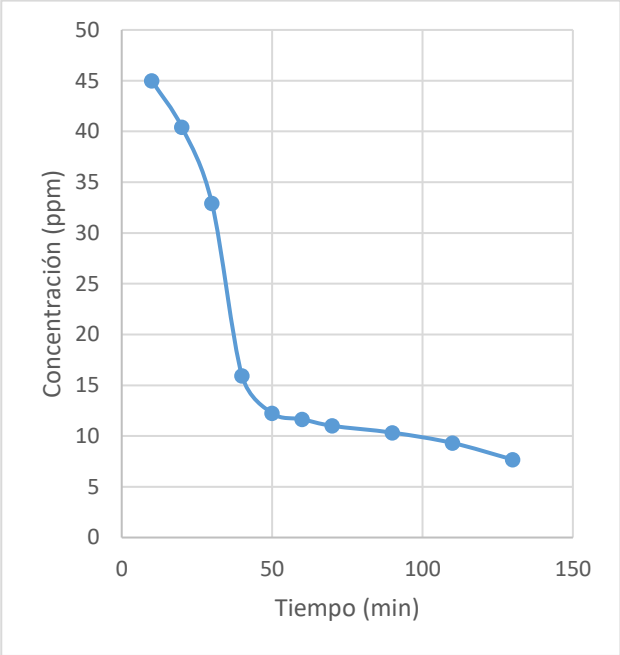


Figura 5. Cinética de degradación del colorante AANB (tiempo vs concentración).

La figura anterior muestra como el grupo antraquinoide se degrada lentamente por la pendiente menor. Típicamente, las reacciones de primer orden solo dependen de la concentración de un reactivo, así esta curva que contiene dos órdenes de reacción indica que en un principio la reacción se lleva a cabo sobre diferentes centros de ataque del colorante, muy probablemente eliminando los grupos sulfonato. Una vez agotados los sulfonatos, los puntos de ataque de los radicales OH sobre la estructura del colorante.

Espectroscopia Infrarroja (IR)

En el análisis de espectroscopia infrarrojo del colorante AABN (figura 6), se observa la banda 613.13 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento C-S. Las bandas a 1034.68 cm^{-1} y 1122.58 cm^{-1} representan el estiramiento asimétrico SOO en grupos de ácido sulfanílico. Estos valores máximos confirman la presencia del grupo $–SO_3Na$ en la estructura del colorante. La interacción C-H se presenta mediante la banda 1175.97 cm^{-1}. Las bandas a 1300.90 cm^{-1} y 2993.43 cm^{-1} reflejan la deformación de alcanos C-H y el estiramiento asimétrico, respectivamente. La naturaleza aromática es expuesta por la banda a las vibraciones en el plano COC para compuestos homocíclicos.

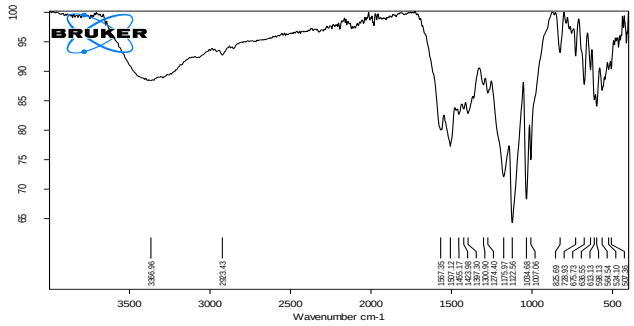


Figura 6. IR del colorante AABN

En el análisis del colorante AABN después de la fotocatálisis (figura 7), la banda a 666.25 cm^{-1} se puede atribuir al estiramiento C-S y la banda a 1369.77 cm^{-1} al estiramiento SOO, lo que sugiere que en la degradación se separó el rupo sulfonato, según la bibliografía revisada para un análisis en HPLC del colorante AABN (Abdessamad et al., 2013) La banda a 1500 cm^{-1} representa el estiramiento de C-O y la deformación de O-H en –COOH y la banda 1651.19 cm^{-1} es debida al estiramiento de COO en ácido carboxílico, por lo que probablemente se formó un derivado de ácido carboxílico en la degradación como puede ser el ácido ftálico y ácido salicílico (Abdessamad et al., 2013). La banda a 3177.37 cm^{-1} es característica del estiramiento O-H.

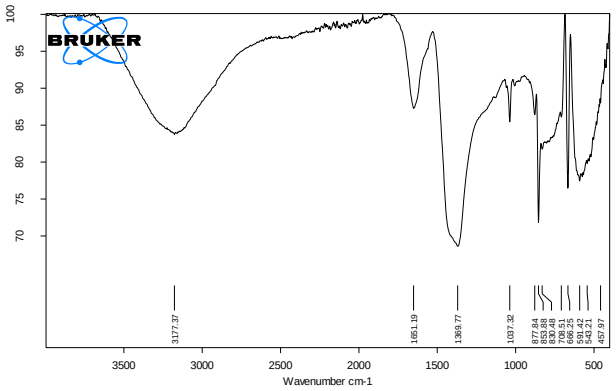


Figura 7. IR colorante AABN después de la fotocatálisis.

DQO

Respecto a los ensayos de disminución de DQO que corresponde a la mineralización del colorante, se observó que la DQO disminuyó después de la fotocatálisis como se muestra en la tabla 3. Por medio del proceso de fotocatálisis se logró disminuir en 45.16% la DQO

Tabla 3. Contenido inicial y final de DQO.

DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)
93	51

Cálculo de disminución de DQO

$$\%\ Remoción\ de\ color = \left[\frac{(93\frac{mg}{L} - 51 mg/L)}{93\frac{mg}{L}}\right] * 100$$
$$= 45.16\%$$

$$100\% - 45.16\% = 54.84\%$$

Se mineralizo el 54.84% de la materia orgánica.

Conclusiones

Se logró alcanzar la degradación del colorante AABN mediante el proceso de fotocatálisis. La efectividad de este proceso se cuantificó midiendo las concentraciones de muestras tomadas durante un período de dos horas y diez minutos bajo radiación UV visible. Después de este tiempo, se logró una eliminación del colorante del 91.9%, reduciendo la concentración inicial de 50 ppm a 7.99 ppm.

La cinética de degradación mostró una curva con dos órdenes de reacción, lo que indica que en un principio la reacción se lleva a cabo en diferentes centros de ataque del colorante, probablemente dirigidos a la eliminación de los grupos sulfonato. Una vez que los sulfonatos se agotan, los radicales OH atacan los puntos restantes en la estructura del colorante.

Mediante espectroscopia infrarroja, se determinó la presencia de compuestos orgánicos y aromáticos en los residuos de las aguas tratadas. La antraquinona, responsable de proporcionar el color a la molécula, se degradó, separando el grupo sulfonato de ella. Como resultado, el agua tratada adquirió un color paja en lugar de permanecer transparente.

Además, se evaluó la presencia de materia orgánica en los residuos de los experimentos mediante la medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Se observó una disminución del 45.16% en la concentración de materia orgánica en comparación con las muestras sin tratar.

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.

Alkhateeb, A. N., Hussein, F. H., & Asker, K. A. (2005). Photocatalytic decolonization of industrial wastewater under natural weathering conditions. Asian journal of chemistry, 17(2), 1155-1159.

Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 79-101.

Castro de Esperanza M.L., Litter M.I., Wong M., Mori V. (2009). Métodos Espectrofotométricos UV-Vis. En: Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.), IBEROARSEN Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos. Cap 3, pp 43-64.

Gómez, M. (2014). Degradación del índigo carmín usando procesos combinados de oxidación avanzada (tesis de maestría). Universid Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Distrito Federal, México.

Fernández-Ibáñez, P. 1., Blanco, J., Malato, S., & De

Fazli M. M., Reza A. M, Naddafi K., Nasseri S., Funestan M., Assadi M. M., Rezaie S., Hamzehei H. (2010). Screening of factors affecting reactive blue 19 decolorization by Ganoderma sp. using fractional factorial experimental design. Desalination and Water Treatment, 22(1-3), 22.

Norma Mexicana, N. O. (1995). NOM-065-ECOL-1994. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes. Diario Oficial de la Federación, 1.

Pey Clemente, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Skoog D.A., Leary J.L. (1994). Análisis Instrumental. Cuarta edición. Editorial McGrawHill.

QUÍMICA DE MATERIALES

Catálisis

Estudio fotocatalítico de la degradación de tintes textiles utilizando un catalizador a base de Ag/TiO_2, modificado con extracto de *Beta vulgaris*

May Lozano Marcos[1]*, Hernández Rodríguez Cristian Emmanuel[1], López Medina Ricardo[2], Rivadeneyra Romero Gabriela[3], Aviles May Francisco Gabriel[4], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Energía, Área de Procesos de la Industria Química, Av. San Pablo No. 420, Col Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128 México.
[3]Tecnológico Superior de Poza Rica, Ingeniería en nanotecnología, Luis Donaldo Colosio s/n, ejido arroyo del maíz, Poza Rica de Hidalgo, Veracruz, C.P. 93230, México.
[4]Universidad del Istmo, Depto. Ingeniería de Petróleos, Ciudad Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Sección, Sto. Domingo, Tehuantepec, Oax., C.P. 70760, México.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6570-8163

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/septiembre/2023

Palabras clave:
fotocatálisis,
degradación,
TiO_2,
Beta vulgaris

Keywords:
photocatalysis,
degradation,
TiO_2,
Beta vulgaris

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los distintos catalizadores a base de Ag/TiO_2 usando los colorantes Negro 5 y Naranja 7, modificados con el extracto de *Beta Vulgaris* y utilizando lámparas de luz UV. La caracterización del fotocatalizador se analizó mediante difracción de rayos X (XRD) y UV-vis reflectancia difusa (DR). La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de los colorantes Naranja 7 y Negro 5. Los materiales presentaron la fase anatasa y la banda prohibida disminuyó con el contenido de extracto. La presencia de la plata y del extracto permitió una mejor degradación de los colorantes mediante el uso de luz UV.

ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of the different Ag/TiO2-based catalysts were studied using the dyes Black 5 and Orange 7, modified with the *Beta Vulgaris* extract and using UV light lamps. The characterization of the photocatalyst was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and UV-vis diffuse reflectance (DR). The photocatalytic activity was evaluated with the degradation of the Orange 7 and Black 5 dyes. The materials presented the anatase phase and the bandgap decreased with the extract content. The presence of silver and the extract allowed better degradation of the dyes through the use of UV light.

Introducción

Las aguas residuales urbanas e industriales poseen gran cantidad de contaminantes que deben ser eliminados lo cual es necesario para proteger al medioambiente. Las tecnologías que se aplican son muy diversas, en función del contaminante. El color es el primer contaminante que se evidencia en aguas residuales. Este efecto se produce debido a los colorantes, que se definen como sustancias capaces de conferir color a otras sustancias.

El término colorante engloba tanto a tintes como a pigmentos. Ambos se diferencian por sus características de solubilidad: los tintes son compuestos solubles, que se aplican principalmente a fibras textiles en disolución acuosa; los pigmentos son compuestos insolubles, que se adicionan a productos tales como pinturas, tintas de imprenta o plásticos (Christie, 2003).

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas y tintes o colorantes. En la etapa del proceso conocida como de "tintorería y acabados" se generan efluentes líquidos que contienen contaminantes de muy diversa naturaleza, entre ellos sales inorgánicas, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, surfactantes, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de variada estructura (Castro y Durán, 2010).

En los últimos años se han estudiado ampliamente los materiales basados en TiO_2 debido a su eficacia en la descontaminación del agua. El principal problema que hay que superar para una aplicación real de esta tecnología emergente basada en el sol es utilizar la parte visible del espectro solar. Se sabe que la presencia de nanopartículas metálicas mejora la eficiencia del TiO_2 debido a varios factores, como la resonancia plasmónica superficial localizada y el barrido de electrones.

En este trabajo, demostramos que las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata (Ag) y del soporte (matriz de TiO_2) son aspectos críticos para la activación de la respuesta fotocatalítica del material nanocompuesto (Sanzone et al., 2018).

En este proyecto se realizará una investigación sobre la síntesis, caracterización y degradación de los colorantes Negro 5 y Naranja 7, utilizando TiO_2 dopado de plata (Ag) modificado con diferentes concentraciones de extracto de *Beta Vulgaris*.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Se elaboraron cuatro catalizadores con relación molar Extracto/alcóxido= 1, Extracto/alcóxido= 4, Extracto/alcóxido=10 y una impregnación de plata (Ag) en el Extracto/alcóxido=10. Se utilizó la relación agua/alcóxido=1. La síntesis de los catalizadores se realizó agregando los reactivos en el siguiente orden: butanol, alcóxido de titanio (isopropóxido) y finalmente agua para el primer catalizador y en los otros catalizadores el extracto de *Beta Vulgaris* en lugar del agua. Las cantidades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

Relación (molar)	Agua destilada/Extracto *Beta Vulgaris* (mL)	Butanol (mL)	Alcóxido de titanio (mL)
1	1.13	57.2	19.08
4	4.50	57.2	19.08
10	11.25	57.2	19.08

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. El líquido de *Beta Vulgaris* fue extraído mediante un extractor de jugos hasta obtener el extracto del Betabel.

En un vaso de precipitados con capacidad de 500 mL fue agregada la cantidad de isopropóxido, posteriormente butanol y el agua/extracto de *Beta Vulgaris*. La mezcla fue sometida a agitación constante durante una hora. Las mezclas fueron secadas durante 30 a 40 minutos a una temperatura de 80-120°C en una parrilla eléctrica y tapada con papel aluminio hasta que los compuestos orgánicos y el agua fue evaporada.

Se calcinaron las muestras durante 2 horas en una mufla a 450°C. Se utilizaron 1.2 gramos de la titania preparada anteriormente con el Extracto [10]/alcóxido y 0.02 gramos de $AgNO_3$ cubriendo hasta 20 mL de agua destilada. La mezcla fue sometida a agitación constante durante 2 horas en una parrilla eléctrica, en la campana de extracción.

Secamos la mezcla en una estufa de secado a 100°C durante toda una noche. Calcinamos por 2 horas en una mufla a 350°C.

Se realizaron estudios Raman y estudios de UV de sólidos. 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 los colorantes

El estudio fotocatalítico se realizó mediante la medición de la degradación del colorante Negro 5 y Naranja 7. La reacción de degradación se efectuó en un reactor tipo Batch con capacidad de 30 mL en un sistema acuoso a temperatura ambiente. Con anticipación fueron preparadas las soluciones de los colorantes, cuya concentración fue de 5 ppm. Se agregó 0.02 g de catalizador al reactor y 25 mL de la solución del colorante.

El reactor fue colocado dentro de una estructura para propiciar mayor irradiación con cada luz (UV) sobre un sistema de agitación constante. Se procedió a tomar lecturas de absorbancia en los tiempos ya definidos. Para tomar la lectura de la concentración del colorante fue detenida la agitación y la exposición a la luz, por aproximadamente medio minuto.

Se tomó una muestra de aproximadamente 4-5 mL y transferida mediante una jeringa y un filtro a una celda de vidrio. La celda fue cerrada y colocada en el espectrofotómetro y se realizó el registro de la lectura de absorbancia.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 1, se muestra los resultados del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. Se observa que son titanias y se muestran los picos principales correspondientes a 2Th(Θ) y aparecen aproximadamente a: 25. 3°, 38. 0°, 48. 3°, 54. 1°, 55. 2°, 62.8°, 69. 2° (May-Lozano et al., 2020).

Las señales de difracción anteriores corresponden a la fase anatasa. Lo que 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.

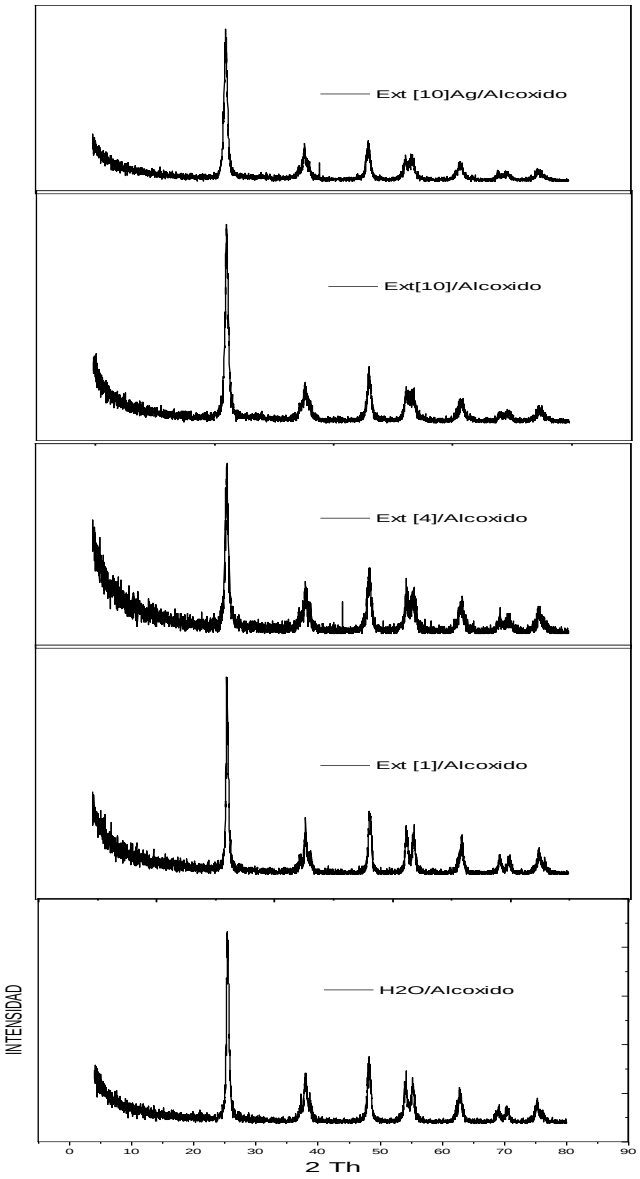


Figura 1. Difractogramas de DRX correspondientes a todas las muestras calcinadas a 450 °C.

Espectroscopia Raman

En la figura 2 se observan los espectros de Raman de todos los catalizadores sintetizados. Se determinó la presencia de la fase anatasa en las muestras pues presentan picos a 140, 399, 519 y 638 cm^{-1}.

En todas las muestras caracterizadas se observan estos picos característicos del TiO_2, pues todas contienen 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., 2022).

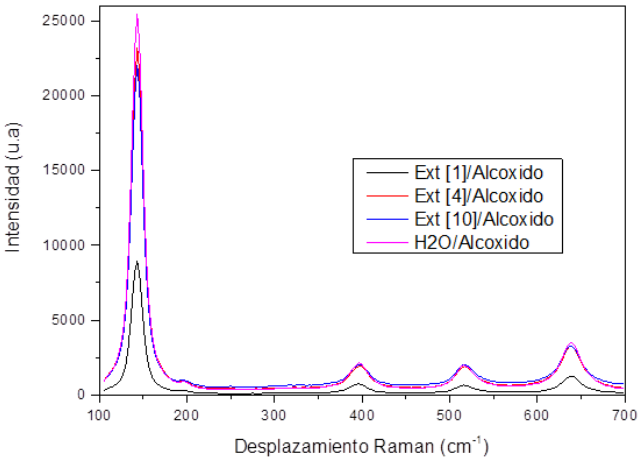


Figura 2. Espectros Raman de todos los catalizadores.

Estudios UV-Sólidos

En la figura 3 se graficó usando la función de Kubelka-Munk ([F (R∞)]$^{1/2}$contra hV), para determinar la energía de la banda prohibida (Eg) de todas las muestras y los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valor de la energía de bandas prohibidas.

Muestra	Energía de banda prohibida (Eg) Ev
H_2O/alcóxido	3.13
Extracto [1]/alcóxido	2.88
Extracto [4]/alcóxido	2.83
Extracto [10]/alcóxido	3.16

La figura 3, presenta todas 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 solo muestran disminución de su energía con bajos contenidos del extracto.

Se observa la energía de banda prohibida (Eg) de todos los catalizadores. Todos los materiales mostraron energías de banda prohibida ligeramente distintas, el catalizador Extracto [10]/alcóxido muestra la Eg más elevada. Se observa que el contenido de *Beta Vulgaris* agregado durante la síntesis afecta los resultados de banda prohibida.

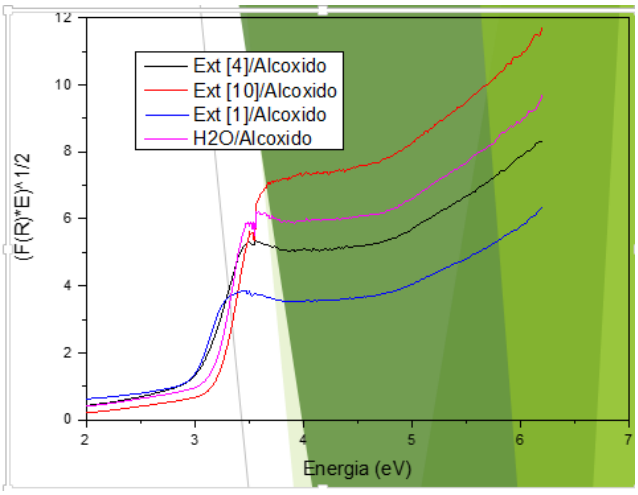


Figura 3. Resultados de UV de sólidos de los distintos catalizadores, para calcular la banda prohibida de los materiales.

Actividad fotocatalítica bajo luz UV

A continuación, se presentan las reacciones fotocatalíticas (Figura 4 y figura 5) de concentración (ppm) contra tiempo. Se presentan las gráficas de degradación de los colorantes resultantes: concentración (ppm) contra los intervalos de tiempo previamente mencionados. Se muestran las concentraciones de los distintos catalizadores para la degradación de la solución acuosa de 5 ppm de Negro 5 y de Naranja 7 con irradiación de luz UV.

En la degradación del Negro 5, los resultados indican que la titania sin dopar presenta buena capacidad de degradación, por otra parte, sin tomar en cuenta a la titania sola, se observa que conforme se aumenta la concentración del extracto se mejora la capacidad de degradación del colorante Negro 5.

Por lo que probablemente según la tendencia, si se hubiera sintetizado otro fotocatalizador con una mayor concentración de extracto, ese material hubiera presentado la mayor actividad fotocatalítica.

Por otra parte, se observa una pequeña mejora cuando se agregó plata en la titania que contiene extracto. En el caso de la reacción fotocatalítica del Naranja 7, se observa la misma tendencia, pero en este caso, si se observa una mejora importante cuando se utilizó plata en el material sintetizado.

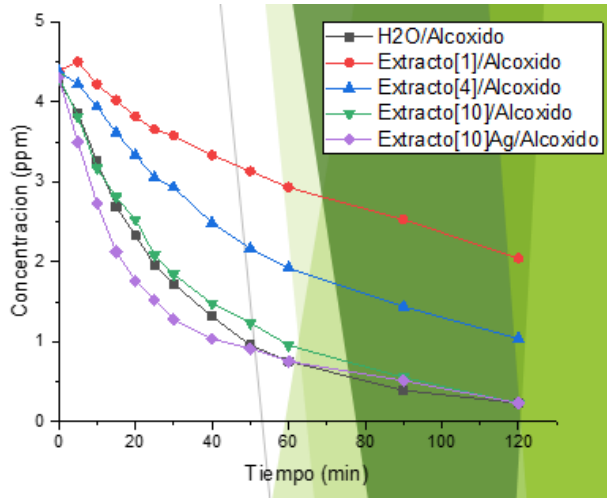


Figura 4. Comparativa de la degradación del colorante Negro 5 con los distintos catalizadores y luz UV.

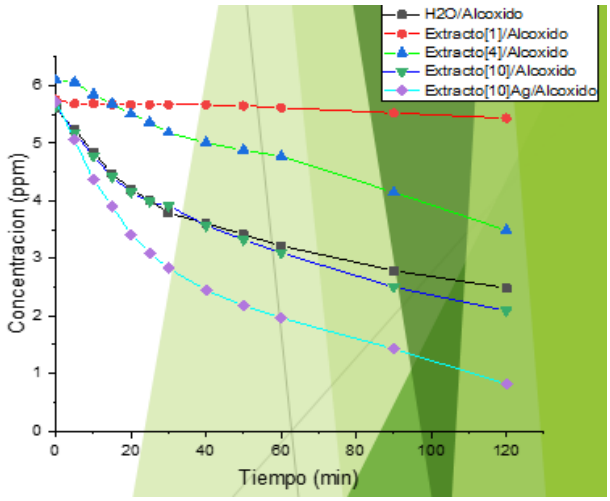


Figura 5. Comparativa de la degradación del colorante Naranja 7 con los distintos catalizadores y luz UV.

En este proceso se producen radicales libres que atacan la estructura del colorante.

La descomposición de este tipo decolorantes se produce mediante la escisión del enlace azo, produciendo dos moléculas de anillo aromático de peso molecular más bajo. Los últimos intermediarios en la descomposición de compuestos orgánicos aromáticos son los ácidos carboxílicos como el ácido fórmico, ácido maleico, ácido glicólico, etc.

Finalmente, el dióxido de carbono y el agua son los productos finales de la oxidación de estas especies intermedias (Akbar et al., 2020, Farshid et al., 2020).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo respaldan la hipótesis previa que se tenía de que, si se manipulaba la superficie del TiO_2, se pueden modificar las propiedades de la titania, ya que al modificarla con el extracto de *Beta Vulgaris* junto la plata (Ag) las propiedades de la titania cambiaron.

Nuestros catalizadores elaborados confirman que son eficientes para realizar degradación de los colorantes Negro 5 y Naranja 7. En la caracterización de las muestras mediante espectroscopia Raman y DRX se determinó la presencia de fase anatasa en todos los catalizadores. La actividad fotocatalítica presenta una degradación de hasta un 95% con los catalizadores sometidos a radiación UV. Se deben de hace más estudios con mayor contenido del extracto para comprender mejor su efecto en la mejora en la degradación de contaminantes.

Agradecimientos

Gracias a el equipo de rayos X divisional de la UAM-Azc.

Referencias

Akbar, E., Fayyaz, M., Kun-Yi, A. L., Hajar, S. M., Fatemeh, M., Farshid, G. (2020). Sono-photo activation of percarbonate for the degradation of organic dye: The effect of water matrix and identification of by-products. *Journal of Water Process Engineering,* Volume 33, 100998, 1-9.

Castro-Peña, L.; Durán-Herrera, J. (2013). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*. Vol. 27, Nº 2. 40-50.

Christie, R. M. (2003): «La química del color». Zaragoza (España), Editorial Acribia, S.A.

Farshid, G., Fatemeh, Z., Kun-Yi, A. Lin., Babak, K., Aydin, H. (2020). Enhanced electro-peroxone using ultrasound irradiation for the degradation of organic compounds: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8, Issue 5, 104167, 1-9.

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/TiO_2 systems. *Chemical Engineering and Processing,* 108175-108186.

Sanzone, G., Zimbone, M., Cacciato, G., Ruffino, F., Carles, R., Privitera, V., & Grimaldi, M. G. (2018). Ag/TiO_2 nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. *Superlattices and Microstructures*, 123, 394–402.

Decoloración del Amarillo-5 utilizando Fenton heterogéneo

Mendoza Gutiérrez Grethel[1], López Martínez Marco Antonio[2], López Pérez Lidia[2]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales. Avenida San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: llp@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-5587-4467

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
25/octubre/2023

Palabras clave:
Química Fenton,
Amarillo-5,
Cu/SBA-15

Keywords:
Fenton chemistry,
Yellow-5,
Cu/SBA-15

RESUMEN

Los Procesos de Oxidación Avanzados, como la reacción de Fenton, son una alternativa viable para para la degradación de moléculas recalcitrantes, ya que promueven la catálisis sostenible. En el presente trabajo se realizó el estudio preliminar de la reacción de decoloración del Amarillo-5 mediante la química Fenton a condiciones suaves de temperatura, pH controlado y muy baja concentración de peróxido de hidrógeno. La velocidad de la reacción de decoloración se monitoreó por medio de la absorbancia UV-Vis a λ=428 nm, correspondiente a dicho colorante. Para ello, se utilizó un catalizador de cobre soportado en sílice mesoporosa, Cu/SBA-15, sintetizado mediante la química Fenton para introducir la fase activa de cobre y a su vez, generar la mesoporosidad de la SBA-15. Con este catalizador y a las condiciones de reacción establecidas, se obtuvieron rendimientos de hasta 100% de decoloración del Amarillo-5 a los 60 minutos de reacción.

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes, such as the Fenton reaction, are a viable alternative for the degradation of recalcitrant molecules, since they promote sustainable catalysis. In the present work, the preliminary study of the Yellow-5 discoloration reaction was carried out through Fenton chemistry to soft temperature conditions, controlled pH and very low concentration of hydrogen peroxide. The speed of the discoloration reaction was monitored by UV-VIS absorbance to λ = 428 nm, corresponding to said dye. For this, a copper catalysis supported in mesoporous silica SBA-15, synthesized by Fenton chemistry to introduce the active copper phase and in turn, generate the mesoporosity of the SBA-15. With this catalyst and to the established reaction conditions, reaches of up to 100% Yellow-5 discoloration at 60 minutes of reaction were obtained.

Introducción

Uno de los grandes problemas ambientales que se da en los tiempos actuales está relacionado con el uso desmesurado del recurso hídrico, ya que éste es de vital importancia para todos los procesos productivos; sin embargo, en algunos casos no es necesario que se haga uso de agua potable sino reciclada, por tal motivo es indispensable conocer nuevos métodos que además de ser ecológicos, permitan la remoción de diferentes tipos de contaminantes en aguas reutilizables, reduciendo así el gasto de agua y los costos de operación (Abbaszadeh et al., 2017).

En México el problema se agrava, por la escasa cobertura de infraestructura de los sistemas de tratamiento, que además presentan deficiencias en la remoción de contaminantes por la mezcla de sustancias toxicas desechadas por las industrias que limitan los procesos de remoción, y aunado a lo anterior, los bajos estándares de calidad del agua provoca que las descargas industriales en la mayoría de los casos cumplan con los parámetros, y los contaminantes no sean considerados como tales, de tal forma que se incorporan sustancias tóxicas nocivas para el ambiente acuático (Saldaña et al., 2001).

Entre las industrias que más llaman la atención son las que emplean colorantes y entre ellas, se encuentra la textil (Malinauskiene et al., 2012), la cual se caracteriza por sus altos consumos de agua, el empleo intensivo de colorantes y la generación de grandes cantidades de aguas residuales altamente coloreadas constituidas por compuestos recalcitrantes (Amjad y Qayyum, 2007; Dias et al., 2007).

Las aguas residuales coloreadas son mezclas complejas que se generan por la baja fijación de los colorantes sintéticos a las fibras textiles, lo que ocasiona la aparición de estos compuestos en las aguas residuales que por lo tanto, contienen sustancias recalcitrantes difíciles de oxidar por métodos convencionales, por ello la eliminación de colorantes sintéticos del medio acuoso representa un gran desafío ambiental debido a su compleja estructura química y baja biodegradabilidad (Hassaan, 2016).

En efecto, se generan altos volúmenes de aguas coloreadas, que sin un tratamiento eficiente representan una grave amenaza para el ecosistema acuático. Específicamente, en los procesos de teñido y acabado se estima que aproximadamente un 15% de los colorantes se pierden y se liberan al medio ambiente (Ayele et al., 2021). En México, de acuerdo con la norma NOM-001-SEMARNAT-2017, se debe eliminar el 85 % de coloración del efluente antes de descargarlo al drenaje.

La descarga de estos efluentes a los medios receptores conlleva varias implicaciones ambientales debido a la alta toxicidad y baja biodegradabilidad de los colorantes. Además de afectar el aspecto estético de los medios receptores, los colorantes interfieren en la penetración de la luz solar en el agua, lo que reduce la tasa de fotosíntesis y afecta negativamente la diversidad acuática (Berradi et al., 2019).

Por otra parte, los efectos contaminantes de estos compuestos se reflejan en la acumulación en sedimentos, en peces y en otras formas de vida acuática (Hossain et al., 2018).

En este sentido, es importante garantizar un tratamiento adecuado de los efluentes coloreados provenientes de la industria textil. Varios métodos de tratamiento que van desde métodos físicos, químicos y biológicos han sido empleados para la eliminación de los colorantes del medio acuoso, con el fin de disminuir su impacto en el medio ambiente (Monash y Pugazhenthi, 2009; Forgacs et al., 2004); sin embargo, por la complejidad de la estructura de los colorantes y en específico los de tipo azoico, existen limitaciones de cada técnica y es difícil seleccionar un tratamiento seguro y eficiente. Por ejemplo, procesos como la coagulación, la filtración y la adsorción por carbón activado son inapropiadas para la remoción de colorantes pues solamente transfieren al contaminante de una fase a otra fase que resulta más tóxica (Pang y Abdullah, 2013).

En el caso de los procesos de degradación biológica, la toxicidad de la mayoría de los tintes comerciales para los organismos utilizados en el proceso, así como los tiempos prolongados requeridos desestimaría la aplicación de esta técnica (Mohan et al., 2007; Zaroual et al., 2006), por lo tanto, se necesita un proceso de oxidación más poderoso que permita una completa mineralización de estas estructuras (Dükkancı et al., 2010).

El color es el primer signo contaminante que se observa en las aguas residuales (Christie, 2003) y cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Sandoval et al., 2013), los colorantes más ampliamente utilizados en la industria textil de acuerdo a sus propiedades, son los de tipo azo, los cuales constituyen la familia más importante entre los colorantes industriales. Se caracterizan por tener un grupo funcional azo (Grupo cromóforo), consistente en un enlace doble (-N=N-) unido a átomos de carbono y generalmente el grupo azo se une a dos anillos aromáticos.

Los colorantes tipo azo (Ar-N=N-Ar') son muy populares debido a su gran estabilidad (Gonzalez et al., 2016), aportan también un amplio rango de matices y alta intensidad de color.

El Amarillo-5 es un colorante azoico sintético (ver fig. 1), utilizado a menudo en la industria textil, de alimentos y farmacéutica (Modirshahla et al., 2007).

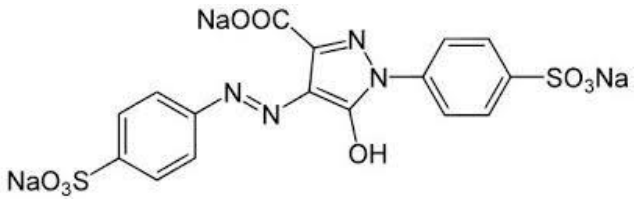


Figura 1. Estructura Química del Amarillo-5 (Modirshahla et al., 2007).

Dado que presentan buenas propiedades técnicas como solidez a la luz, al calor, al agua y a otros disolventes, los colorantes azoicos disueltos en agua derivan un serio problema medioambiental puesto que no pueden ser tratados en una planta de tratamiento de aguas y además afectan los procesos acuáticos debido a que impiden el paso de la luz a través del agua (Almaguer, 2018).

Por lo tanto, es de vital importancia encontrar una alternativa efectiva y sustentable, para remediar esto. De ahí, que han surgido diferentes tecnologías emergentes, que estan siendo probadas, para tratar de resolver el problema de la contaminación de colorantes orgánicos en agua; entre ellos se encuentran los Procesos Oxidativos Avanzados (POA), que se han consolidado como una gran alternativa en la destrucción de moléculas recalcitrantes orgánicas o inorgánicas; siendo la catálisis heterogénea un gran soporte, dentro de éstos (Poyatos et al., 2010).

Los Procesos de Oxidación Avanzada se presentan como una opción altamente competitiva para la mineralización completa y segura de compuestos que, por su naturaleza persistente y recalcitrante, no son susceptibles de degradación por métodos convencionales. Entre los POA disponibles, las reacciones de Fenton o similares a Fenton son atractivas, debido a su elevada eficiencia y bajo costo, en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos no biodegradables (Bauer et al., 1997), y tambien para degradar compuestos colorantes azo, ya que la reacción Fenton se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente, utilizando Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) que esta catalizado con metales de transición, generalmente Hierro Fe^{2+} (Yslas, 2018; Cortazar et al., 2012), que aprovecha la energía catalítica fuerte que poseen estos metales, que al ser combinados con el H_2O_2, originan radicales oxhidrilos (•OH) altamente oxidantes. Así el Fe^{2+} al reaccionar con H_2O_2 en un medio ácido, con un potencial redox de aproximadamente 2.73 eV, que se requiere para descomponer la mayoría de los tintes recalcitrantes (Nidheesh y Gandhimathi, 2012; Turbay, 2013) y genera el siguiente conjunto de reacciones principales que producen los radicales necesarios:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + HO^- \qquad \text{reacción (1)}$$

$$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow HOO\bullet + H_2O \qquad \text{reacción (2)}$$

$$Fe^{3+} + HOO\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad \text{reacción (3)}$$

Tomando en cuenta el caso particular de la degradación del Amarillo-5 y asumiendo una degradación completa, la ecuación balanceada de la decoloración del Amarillo-5 sería:

$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2 + 46\ H_2O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 49\ H_2O + 4\ NO_3 + 2\ SO_4 + 3\ Na^+ + 3\ H^+$ (Torres y Carriazo, 2017).

En la figura 2 se presenta el mecanismo de reacción sugerido por diferentes autores, en el cual se observa que la molécula de Amarillo-5 inicia la reacción de oxidación con los radicales hidroxilos producidos por el proceso Fenton (reacción 1) y prosigue generando intermediarios orgánicos, rompiendo los anillos aromáticos hasta su mineralización completa formando CO_2 y H_2O como productos terminales (Gamarra y La Rosa, 2014).

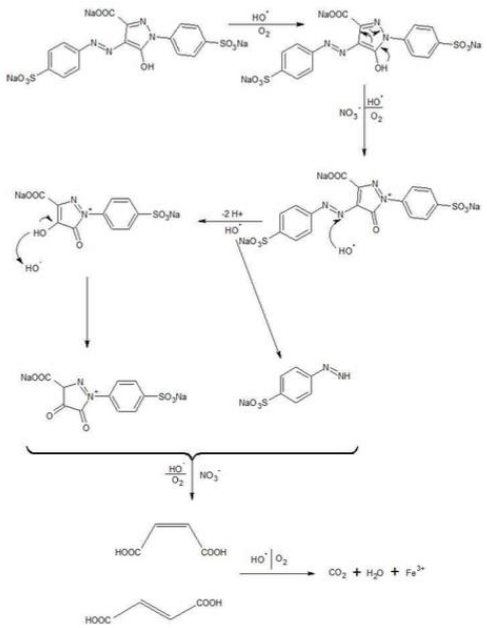


Figura 2. Posible mecanismo de reacción para la mineralización del Amarillo-5 por Fenton (Brillas et. al., 2009; Guivarch et. al 2003; Gamarra y La Rosa, 2014).

Por todo lo anteriormente expuesto, se ha buscado la integración de algunos aspectos de la catálisis heterogénea con los POA, promoviendo de esta manera la denominada catálisis sostenible (Corma et al., 2002).

En el presente trabajo se utilizó la química Fenton como Proceso de Oxidación Avanzada acoplado a la catálisis heterogénea como una alternativa viable a la posibilidad de no solamente mejorar el rendimiento de la remoción de contaminantes, sino con los consecuentes beneficios que aporta un proceso que se apega a los principios de la química verde.

Metodología

Materiales

Colorante Amarillo-5 (peso molecular: 534 $gmol^{-1}$; fórmula molecular: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$; $\lambda_{máx.}$: 428 nm, marca Sigma-Aldrich), Peróxido de Hidrógeno (fórmula molecular: H_2O_2, 30% en peso, marca Meyer). Los productos químicos se utilizaron tal como se recibieron, sin ninguna purificación o tratamiento. Se utilizó una solución de Amarillo-5 a una concentración inicial de 10 ppm para todas las experiencias. Se empleó un catalizador de cobre soportado en sílice mesoporosa que se nombró Cu/SBA-15, dicho catalizador fue sintetizado en nuestro laboratorio.

Montaje experimental

A continuación, se muestra el montaje experimental usado para llevar a cabo la reacción (ver fig. 3).

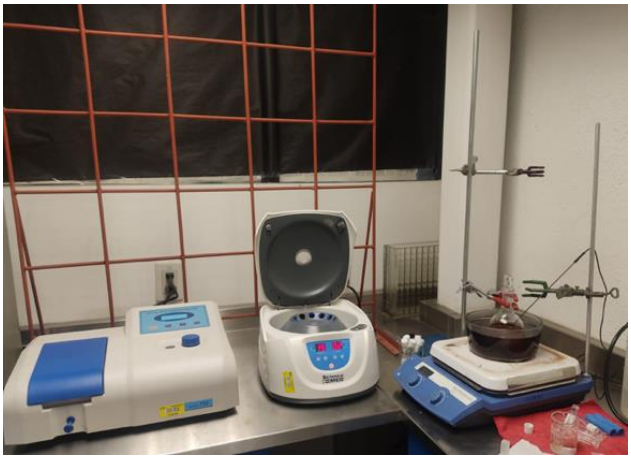


Figura 3. Montaje experimental usado para la decoloración del Amarillo-5.

Se empleó un matraz de bola de 100 ml con agitador magnético y tapón de vidrio y una placa de calentamiento con agitación.

Para mantener la temperatura homogénea de la reacción se colocó el reactor en un baño de glicerol. La reacción se monitoreó mediante un espectrofotómetro UV-VIS (Espectrofotómetro UV-VIS, S/M, modelo 752). También se utilizó una centrifuga (Science Med, modelo DM0412) para separar el catalizador de las muestras.

Reacción de decoloración

Los experimentos se dividieron esencialmente en dos etapas. En la primera parte, se realizó la decoloración del Amarillo-5 con los parámetros iniciales reportados por Flores y colaboradores (Flores et. al., 2020) donde la concentración inicial de la solución de Amarillo-5 es de 10 ppm; pH del medio de reacción de 4; 0.3 mL de H_2O_2 al 30% y, 100 mg de catalizador. Posteriormente, se procedió a la degradación del Amarillo-5, la cual se llevó a cabo en medio acuoso y por medio de la química Fenton de la siguiente manera: a 100 mL de la solución de Amarillo-5 con una concentración de 10 ppm, se le agregó, 0.3 mL de H_2O_2 y 0.1g del catalizador Cu/SBA-15.

La reacción se llevó a cabo a 70°C con agitación moderada. Para monitorear la reacción de decoloración, se tomaron alícuotas a los 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Las alícuotas fueron centrifugadas 2 veces y posteriormente se analizaron por espectroscopía UV-VIS a una λ=428 nm, para calcular el porcentaje de decoloración de Amarillo-5.

En la segunda etapa de la experimentación, se optimizó el tiempo de centrifugado de las alícuotas tomadas a los diferentes tiempos de reacción. Finalmente, con el objetivo de mejorar el porcentaje de remoción del colorante y disminuir el tiempo de reacción, se empleó un segundo catalizador que también se sintetizó en nuestro laboratorio, pero con un protocolo modificado y al cual se nombró Cu/SBA-15-modificado.

Método Analítico

El monitoreo de la rapidez de la decoloración del Amarillo-5 se llevó a cabo por medio de espectroscopia de UV-visible, midiendo los cambios en la absorbancia del Amarillo-5, a lo largo del tiempo a una longitud de onda de 428 nm. Se realizó la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) basados en la norma mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011 para aguas naturales, residuales y residuales tratadas usando el método de tubo sellado. La prueba es empírica y aplicable a cualquier muestra acuosa, que incluye todo tipo de agua residual y de desecho industrial. Esta norma es de aplicación nacional (NMX-AA-030/2-SCFI-2011).

Resultados y discusión

Para asegurarse de que el peróxido de hidrógeno no tuviera ningún efecto por sí solo en la reacción de decoloración, se llevó a cabo un experimento sin catalizador (testigo). En la figura 4 se presenta la gráfica de los resultados del experimento testigo, donde se puede observar que, durante 120 minutos a las condiciones de reacción en ausencia del catalizador, la decoloración del Amarillo-5 no fue posible ya que se mantiene casi constante la absorbancia.

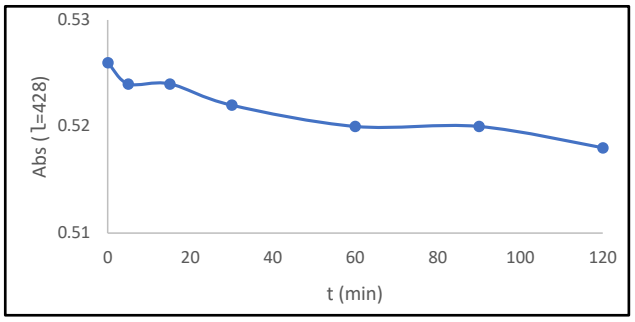


Figura 4. Grafica de la absorbancia con respecto al tiempo del experimento testigo.

En la tabla 1 se presentan los resultados de las absorbancias obtenidas a diferentes tiempos hasta completar un tiempo total de reacción de 180 min (3hrs.) de la etapa 1 y 2 de las experiencias. En cada uno de los experimentos se observa que la absorbancia va disminuyendo.

Tabla 1. Resultados de absorbancias para seis diferentes experimentos de la reacción de decoloración del Amarillo-5.

t (min)	λ1	λ2	λ3	λ4	λ5	λ6
0	0.510	0.512	0.503	0.495	0.447	0.450
5	0.486	0.384	0.479	0.204	0.374	0.363
15	0.437	0.371	0.464	0.134	0.285	0.275
30	0.387	0.329	0.419	0.099	0.195	0.203
60	0.323	0.267	0.371	0.064	0.106	0.130
90	0.289	0.246	0.319	0.043	0.066	0.102
120	0.241	0.218	0.298	0.031	0.045	0.061
150	0.215	0.195	0.279	0.023	0.030	0.035
180	0.190	0.179	0.246	0.021	0.023	0.020
% Deg	62.74	65.03	51.09	95.75	94.85	95.55

Con la aplicación del proceso de Fenton heterogéneo, a las condiciones y parámetros reportados se alcanzó en la etapa experimental 1, alrededor de un 63 % de decoloración del Amarillo-5; mientras que en la etapa experimental 2, se logró cerca del 96 % de decoloración (ver tabla 1).

A continuación, se muestra en la figura 5 las curvas de decoloración del Amarillo-5 de los experimentos de la etapa 1 (curvas 1, 2 y 3) y etapa 2 (curvas 4, 5 y 6) reportados en la tabla 1. Cabe señalar que se atribuyó el aumento en el porcentaje de decoloración hasta un 95.55 % en la etapa 2, a la optimización en la centrifugación de cada una de las alícuotas para remover el catalizador y tomar la lectura de la absorbancia.

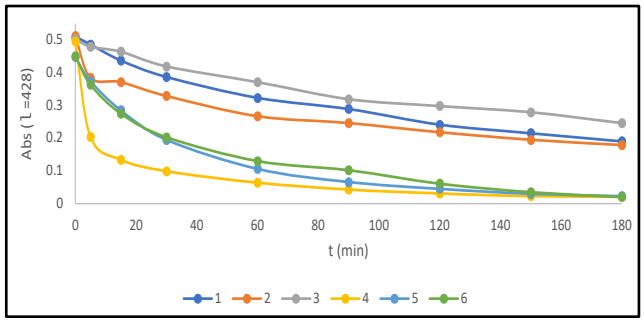


Figura 5. Resultados de la rapidez de decoloración del Amarillo-5.

En la figura 6 se muestran las fotografías de las alícuotas de la reacción de la etapa 2 a diferentes tiempos hasta completar 180 minutos.

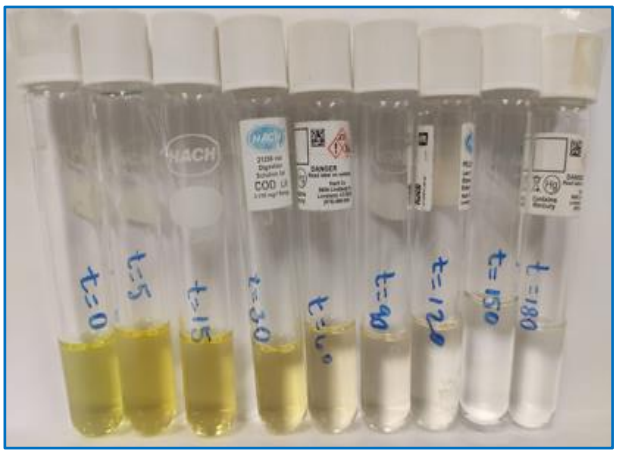


Figura 6. Fotografía de las alícuotas tomadas a diferentes tiempos de reacción.

La tabla 2 muestra los porcentajes de remoción del colorante a los diferentes tiempos de muestreo para la etapa 2 de la experimentación.

Tabla 2. Porcentajes de Remoción para Amarillo-5.

t (min)	% Remoción		
0	0	0	0
5	58.78	16.33	19.33
15	72.92	36.24	38.88
30	80	56.37	54.88
60	87.07	76.28	71.11
90	91.31	85.23	77.33
120	93.73	89.93	86.44
150	95.35	93.28	92.22
180	95.75	94.85	95.55

En la figura 7 se presenta la gráfica del porcentaje de remoción del Amarillo-5 de la etapa 2 de la experimentación (curvas 4, 5 y 6) donde claramente se puede observar la rapidez con que se va decolorando la muestra tratada por Fenton heterogéneo.

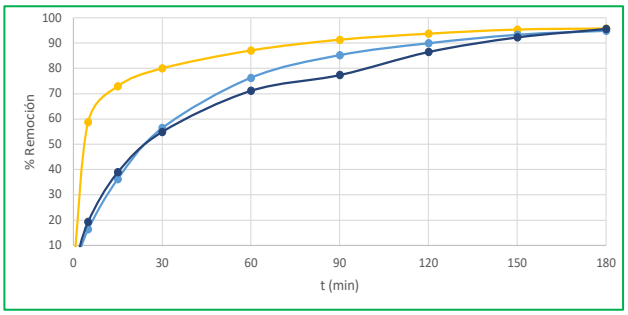


Figura 7. Resultados del porcentaje de remoción del colorante Amarillo-5 de la etapa 2 de la experimentación.

Finalmente, se experimentó la reacción de decoloración con un catalizador también sintetizado en nuestro laboratorio, pero con un protocolo de síntesis modificado (Cu/SBA-15-modificado), a las mismas condiciones de reacción, lográndose un 100% de remoción del Amarillo-5 a los 60 minutos de reacción (ver figura 8).

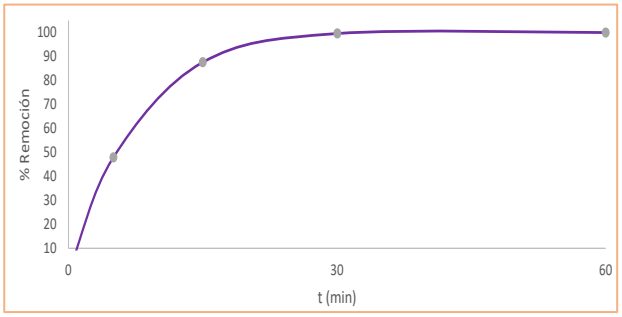


Figura 8. Resultados del porcentaje de remoción del colorante Amarillo-5 con el catalizador Cu/SBA-15-modificado.

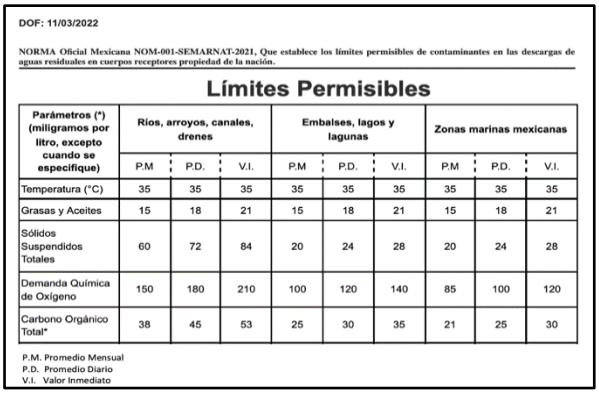
De acuerdo con los resultados obtenidos en esta última experiencia, la utilización un catalizador heterogéneo en el proceso Fenton, es una alternativa viable ya que se alcanzó la remoción completa del Amarillo-5 disminuyendo de manera importante el tiempo de reacción que se traduce en ahorro de energía; además de que se puede recuperar dicho catalizador sin generar presencia de lodos como es el caso del Fenton homogéneo.

Por otra parte, se realizaron análisis de DQO, con el fin de comprobar no solo la decoloración, sino también la remoción del contaminante y sí se alcanza la mineralización. Los resultados obtenidos de dicho análisis se reportan en la tabla 3.

Tabla 3. Determinación de la DQO de acuerdo a la norma: NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

t (hr)	DQO (ppm)
t=0	567.08
t=1	553.61
t=2	572.26
t=3	168.33

Como se puede observar en la tabla 3 y de acuerdo a SEMARNAT, la muestra está dentro de los límites permisibles que son: 180 ppm para el promedio diario y 210 ppm para el valor inmediato, y muy apegado al promedio mensual de 150 ppm (ver figura 9).



DOF: 11/03/2022

NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.

Límites Permisibles

Parámetros (*) (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas		
	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.
Temperatura (°C)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Grasas y Aceites	15	18	21	15	18	21	15	18	21
Sólidos Suspendidos Totales	60	72	84	20	24	28	20	24	28
Demanda Química de Oxígeno	150	180	210	100	120	140	85	100	120
Carbono Orgánico Total*	38	45	53	25	30	35	21	25	30

P.M. Promedio Mensual
P.D. Promedio Diario
V.I. Valor Inmediato

Figura 9. Límites permisibles para SEMARNAT (DOF, 2022).

Con lo anteriormente expuesto, se comprueba que no solo se decoloro, sino que también se llegó a la mineralización del contaminante Amarillo-5.

Conclusiones

Se logró implementar una metodología eficiente para la degradación del Amarillo-5 integrando un proceso Fenton heterogéneo apegado a la catálisis verde.

Con el uso del catalizador Cu/SBA-15 sintetizado en nuestro laboratorio, se logró hasta un máximo de remoción del Amarillo-5 del 100% para un tiempo de contacto de 60 minutos.

Se comprobó la capacidad catalizadora del cobre soportado en sílice mesoporosa en el Fenton heterogéneo, como sustituto del Fe en una reacción tipo Fenton homogéneo.

El proceso de oxidación avanzada Fenton heterogéneo presenta su máxima actividad catalítica a pH=4, un incremento o disminución en este valor de pH reduce la eficacia; mientras que una concentración superior de H_2O_2 no mejora la eliminación de materia orgánica en este proceso.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Aguas de la UAM-A por los análisis realizados de DBO_5 y DQO.

Referencias

Abbaszadeh S., Nodeh H., Alwi. S. (2017). Bio-adsorbent derived from papaya peelwaste and magnetic nanoparticles fabricated for lead determination. *Pure Appl. Chem*., 90 (1): 83-90.

Amjad A. K., Qayyum H. (2007). Decolorization and removal of textile and non-textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent by using potato (Solanum tuberosum) soluble and immobilized polyphenol oxidase. *Bioresour. Technol.*, 98: 1012-1019.

Ayele A., Getachew D., Kamaraj M., Suresh A. (2021). Phycoremediation of synthetic dyes: An effective and eco-friendly algal technology for the dye abatement. *J. Chem.*, (2021): 1-14.

Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., El Bachiri A., El Harfi A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11):1-11.

Brillas E., Sirés I., Mehmet A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, 109: 6570-6631.

Christie R. M. (2003). La química del color, Editorial Acribia S. A., Zaragoza, España.

CONAGUA (2018) Estadísticas del agua en México 2018. Recuperado de: http://201.116.60.25/publicaciones/EAM_2016.pdf

Cortazar Martínez A., González Ramírez C. A., Coronel Olivares C., Escalante Lozada J. A., Castro Rosas J., Villagómez Ibarra J. R. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y ciencia*, 28 (2): 187-199.

Diario Oficial de la Federación. (2022). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Recuperado el 11 de marzo del 2022 de: https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0

Dias A. A., Sampaio A., Bezerra R. M. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. In: Singh, S. N., Tripathi, R. D. (Eds) *Environmental Bioremediation Technologies.* Springer, Berlin, Heidelberg 19: 445-463.

Dükkancı M., Gündüz G., Yılmaz S., Prihod'ko R. (2010). Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst by hydrothermal prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.*, 181: 343-50.

Flores O. C., López M. M. A., López P. L. (2020). MCM-41 con Fe y Cu como catalizadores heterogéneos Fenton en la degradación de Amarillo-5 en medio acuoso. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 6 (6): 217-226.

Forgacs E., Cserháti T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 30: 953–71.

Gamarra G., La Rosa-Toro C., Gómez A. (2014). Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1): 24-34.

González T. J. C., Olvera Meria O., Cipriano Marcos L. A. (2016). Mecanismo de degradación del anaranjado ácido 7. En III Simposium de Nanotecnología y Calidad Ambiental y III Coloquio del Posgrado en Ciencias e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. México.

Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Mehmet A. (2003). Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.,* 1: 38-44.

Hassaan M. (2016). Advanced oxidation process of some organic pollutants in fresh and seawater. Tesis doctoral, Port Said University, Egipto.

Hossain L., Sarker S., Khan S. (2018). Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *Environ. Develop.*, 26(23): 33.

Malinauskiene L., Magnus B., Ryberg K., Zimerson E., Isaksson M. (2012). Contact allergy from disperse dyes in textiles–a review. *Contact Dermatitis*, 68: 65-66.

Modirshahla N., Behnajady M., Kooshaiian S. (2007). Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes Pigm.*, 74: 249–257.

Mohan N., Balasubramanian N., Basha C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewate and its reuse. *J. Hazard. Mater.*, 147: 644–51.

Monash P., Pugazhenthi G. (2009). Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption*, 15: 390–405.

Nidheesh P., Gandhimathi R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299: 1–15.

NMX-AA-030/2-SCFI-2011 NORMA MEXICANA, Secretaría de Economía, (2011). Análisis de agua - determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba -parte 2 -determinación del índice de la Demanda Química de Oxígeno -método de Tubo sellado a pequeña escala. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166775/NMX-AA-030-2-SCFI-2011 .pdf

Pang Y., Abdullah A. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: A review. *Clean*, 41(8): 751–64

Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. (2010). Advanced oxidation processes for waste treatment: state of the art. *Water Air Soil Pollut.*, 205: 187-204.

Rios D. N. (2013). Contaminación de agua por colorantes y propuesta de remediación. Recuperado el 01 de junio de 2018 de http://www.cucei.udg.mx/es/noticia/contaminacion-de-agua-por-colorantes-y-propuesta-de-remediacion.

Saldaña F. P., Sandoval M. J. C., López L. R., Salcedo S. E. (2001). Utilización de un índice de diversidad para determinar la calidad del agua en sistemas loticos. *Ingeniería Hidráulica de México*, 16 (2): 57-66.

Sandoval Y. L., Miranda M. E. V., Moeller Ch. G., Bhaena C. E. (2013). Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil. Informe Final de la Subcoordinacion de Aguas Residuales". Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Recuperado de: http://repositorio.imta. mx/handle/20.500.12013/1382

Torres-Luna J.A., Carriazo J.G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe(III)-TiO_2 sintetizadas del mineral ilmenita. *Rev. Fac. Cienc. Básicas*, 1 (13): 42-49.

Turbay E. (2013). Efficient operation of photo-Fenton process for the treatment of emerging contaminants in water solutions. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.

Yslas González K. (2018). Estudio del Efecto de la luz solar y del peróxido de Hidrógeno en la degradación de un colorante usando un catalizador de cobre y cobalto. Tesis de Lincenciatura, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. México.

Zaroual Z., Azzi M., Saib N., Chainet E. (2006). Contribution to the study of electro-coagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Hazard. Mater.*, 131: 73–80.

Síntesis de propargilaminas catalizadas por HDL Cu/Al con cobre depositado

Cruz Olvera Karla Isabel[1], López Medina Ricardo[3], Cortezano Arellano Omar[2], Ángeles-Beltrán Deyanira[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana. Dr. Castelazo Ayala s/n Industrial Animas 91190 Xalapa-Enríquez, Ver., México
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128 Alcaldía Azcapotzalco, CDMX México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
24/octubre/2023

Palabras clave:
HDL,
propargilamina,
cobre depositado

Keywords:
HDL,
propargylamine,
deposited copper

RESUMEN

Las propargilaminas son sustancias orgánicas importantes que como componentes de fármacos han mostrado actividad biológica en el tratamiento de enfermedades mentales degenerativas como el Alzheimer y la demencia senil. Estos compuestos se obtienen mediante reacciones multicomponente catalizadas por cobre a menudo en sustancias líquidas tóxicas, caras y que no pueden utilizarse en más de una ocasión por la dificultad de su recuperación al terminar la reacción, representando un desecho posterior e involucran procesos de separación adicionales no deseados. Los hidróxidos dobles laminares o HDL se han utilizado exitosamente para obtener propargilaminas. En el presente estudio, se describe la obtención de dichos compuestos utilizando HDL Cu/Al obtenidos por irradiación de microondas y por tratamiento hidrotérmico convencional pero además dopados con depósitos de cobre.

ABSTRACT

Propargyl amines are important organic substances that as drug components have shown biological activity in the treatment of degenerative mental diseases such as Alzheimer's and senile dementia. These compounds are obtained by copper-catalyzed multicomponent reactions, often catalyzed by liquid substances that are toxic, expensive, and cannot be used on more than one occasion due to the difficulty of recovering them at the end of the reaction, representing subsequent waste and involving additional separation processes that are not necessary. desired. Layered double hydroxides or HDL have been successfully used to obtain propargyl amines. In the present study, the obtaining of these compounds is described using HDL Cu/Al obtained by microwave irradiation and by conventional hydrothermal treatment but also doped with copper deposits.

Introducción

Los catalizadores heterogéneos soportados consisten en cristales pequeños, partículas o cúmulos de metales u óxidos metálicos dispersos sobre la superficie o en los poros de un soporte, el cual es un material poroso a menudo de origen cerámico. El carbón activado, los tamices moleculares y los óxidos inorgánicos como la alúmina, sílica, hidróxidos laminares, entre muchos otros, son comúnmente usados como soportes catalíticos. Los metales utilizados en algunos catalizadores pertenecen a los elementos de transición de la tabla periódica siendo los más empleados el platino y el paladio. Estos catalizadores son preparados principalmente por tres procesos: impregnación, precipitación y mezclado (Carballo, 2002). Los hidróxidos dobles laminares (HDL), se han utilizado exitosamente como, adsorbentes, intercambiadores iónicos y, además, se usan como soportes para la obtención de catalizadores heterogéneos. Se han reportado diversos estudios sobre HDL magnesio-aluminio utilizados como soporte de metales como el cobre, para generar materiales útiles en la oxidación selectiva de amoniaco a nitrógeno (Basag et al., 2016) y en la síntesis de enol carbamatos (Vishwakar ma et al., 2020) entre otros. En trabajos recientes se ha estudiado la influencia del tratamiento térmico y la metodología de la incorporación del cobre en los HDL para su posterior aplicación catalítica. (Figura 1) (Ausavasukhi, etal, 2023).

Figura 1. HDL con distintas especies de cobre formadas por tratamiento térmico.

La presencia de cobre metálico o sus óxidos, es deseable en reacciones de síntesis orgánica para la obtención de compuestos con valor agregado como por ejemplo las propargilaminas, que están presentes en varias biomoléculas y son también intermediarios sintéticos importantes para la obtención de muchos compuestos nitrogenados (Mann Q, et al. 2008). También algunos derivados de propargilaminas muestran actividad terapéutica como el compuesto PF9601N el cual tiene propiedades neuroprotectoras para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson (Figura 2) (Cortezano et al., 2018).

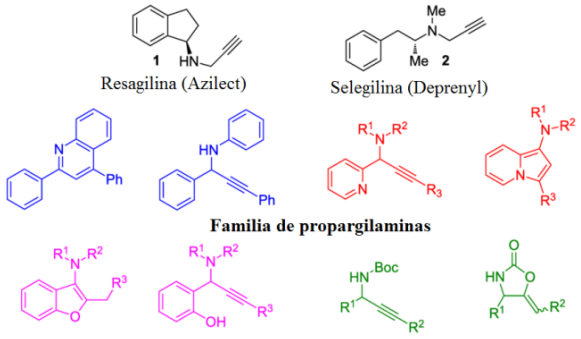


Figura 2. Compuestos de la familia de las propargilaminas y fármacos relacionados.

En la obtención de propargilaminas es común que como catalizadores de cobre se utilicen sustancias tóxicas que al término del proceso no pueden recuperarse. En trabajos previos, se ha demostrado que catalizadores como Cu/MCM-41(Cortezano et al., 2018), Cu/SBA-15 (Leyva et al, 2018) y HDL Mg/Al impregnado con Cu (Martínez et al, 2016) han reemplazado exitosamente a los catalizadores homogéneos y con altos rendimientos para la obtención de propargilaminas tanto en condiciones clásicas como asistidas por microondas.

En este trabajo de investigación, se propuso obtener HDL Cu/Al con depósitos de cobre mediante dos técnicas: por tratamiento hidrotérmico y por la técnica asistida por microondas, colocando Cu en forma de cúmulos por reducción "*in situ*", para probarlos como catalizadores en la síntesis de una propargilamina.

Metodología

Síntesis del HDL Cu/Al con Cu depositado

Se partió del método empleado por (Lwin et al, 2001). Se prepararon dos soluciones, una de 4.63 g de $Cu(NO_3).3H_2O$ y 3.12 g $Al(NO_3).9H_2O$ en 30 mL de H2O desionizada, y otra de 75 mL una solución 0.5 M de Na_2CO_3 la cual se agregó gota a gota con ayuda de un embudo de adición a la primera solución conteniendo los nitratos bajo agitación vigorosa y a temperatura constante de 70°C, la agitación se mantuvo durante 15 min después de la adición.

Posteriormente, el proceso hidrotérmico continuó a la misma temperatura durante 48 h en un baño de aceite. En la síntesis asistida por microondas, la mezcla se preparó de la misma manera, pero, se irradió por 30 min a 70°C con 90 Watts de potencia y agitación media en un reactor CEM Voyager ®.

Para el proceso de depósito de cobre después de los respectivos tratamientos hidrotérmico o microondas de la mezcla de síntesis, se agregó una solución de 0.075g de

$Cu(NO_3)\cdot 3H_2O$ disuelto en 1 mL de agua desionizada y se agitó durante 5 min para posteriormente, agregar 0.75 mL de clorhidrato de hidracina gota a gota, permaneciendo en agitación por otros 5 min.

Al término de este proceso, se recuperó el sólido resultante por filtración al vacío y se secó a temperatura ambiente durante 48 h.

El sólido seco se trituró con un mortero de ágata y se caracterizó por difracción de rayos X se llevó a cabo con un difractómetro X´Pert Philips Cu Kα, la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en un equipo Bruker Alpha II, el análisis térmico gravimétrico con un analizador Thermo SDT Q600, la microscopía electrónica de barrido con el equipo Zeiss SUPRA 55 VP, el análisis Raman se realizó en un espectrofotómetro Raman Renishaw InVia con un láser de λ = 532 nm con una potencia del 50%, los espectros UV-vis de reflectancia difusa se realizaron en un equipo Cary 100 Agilent Technologies.

Evaluación catalítica del HDL Cu/Al con Cu depositado

Para la síntesis de una propargil amina se utilizaron 1.1 mmol de fenil acetileno, 1 mmol pirrolidina y 1.1 mmol de benzaldehído en ausencia y en presencia de 20 mg de catalizador (se evaluaron los HDL con cobre depositado obtenidos por ambas técnicas, la hidrotérmica y por microondas).

La mezcla anterior se colocó en un vial para microondas con un agitador magnético y se trató a 110°C con 90 W durante 30 min en un reactor de microondas CEM Labmate®.

Posteriormente, se añadieron 10 mL de acetato de etilo al tubo de reacción y se retiró el sólido por filtración. El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases con detector FID Agilent 6890 Serie II. (Leyva Cruz Edgar Oswaldo, 2018) En la figura 3 se describe la reacción de evaluación catalítica realizada.

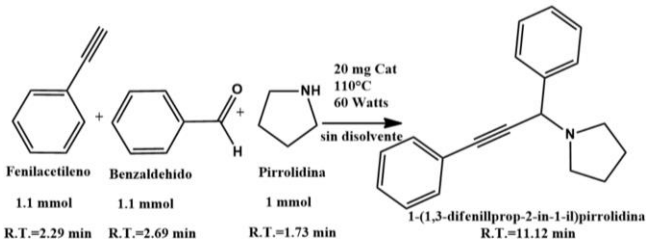


Figura 3. Esquema de la reacción de evaluación catalítica de los HDL.

Resultados y discusión

Caracterización de los HDL

Difracción de rayos - X

Por difracción de rayos X, fue posible identificar y comparar las fases cristalográficas presentes en los materiales obtenidos, en la figura 4 se puede observar que la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico sin depósito de cobre (difractograma gris) resultó tener la estructura cristalina en fase malaquita pura (Patrón de referencia número 00-41-1390) y cuando se realizó el depósito de Cu (difractograma verde)se pudo cuantificar una transformación a la fase hidrotalcita de cobre de un 97.8% (00-0046-0099) y 2.2% se mantuvo en fase malaquita. Cuando se utilizó la técnica asistida por microondas para sintetizar el HDL Cu/Al (difractograma rojo) se identificó una mezcla de fases hidrotalcita de cobre-aluminio (97.7%) y malaquita (2.3%) y al realizar el depósito de cobre (difractograma azul), no se obtuvo un cambio significativo en la composición de fases pues se cuantificó un 96.7% de fase hidrotalcita Cu/Al y un 3.3% de fase malaquita.

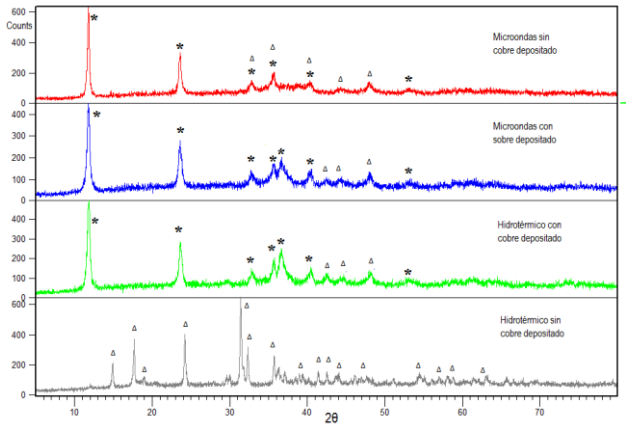


Figura 4. Comparativo de difractogramas de los materiales obtenidos (Fase hidrotalcita Cu/Al * y fase maquita Δ).

Espectroscopía de infrarrojo

Mediante espectroscopía de infrarrojo se identificaron las bandas entre 3000 y 3500 cm^{-1} típicas de la vibración de estiramiento de los grupos -OH de moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno a los iones carbonato en la capa interlaminar. La débil absorción en 1635 cm^{-1} generalmente se asigna al modo de flexión de las moléculas de agua entre capas. La banda a 1357 cm^{-1} se describe únicamente en el modo de estiramiento asimétrico de las especies de carbonato.

En la región por debajo de 1000 cm^{-1}, se atribuye una banda ancha a 775 cm^{-1} a la traslación modos de grupos hidroxilo afectados principalmente por el aluminio trivalente. Una señal débil alrededor 870 cm^{-1} generalmente se atribuye a un movimiento de flexión doblemente degenerado de la capa intermedia de carbonato. La banda cercana a 1500 cm^{-1} se observa más intensa la cual es atribuida al cobre coordinado con los carbonatos y su intensidad es proporcional al contenido de cobre. Finalmente las bandas de absorción que se observan entre los 600 y 500 cm^{-1} se relacionan con viraciones de estiramiento del CuO (Figura 5).

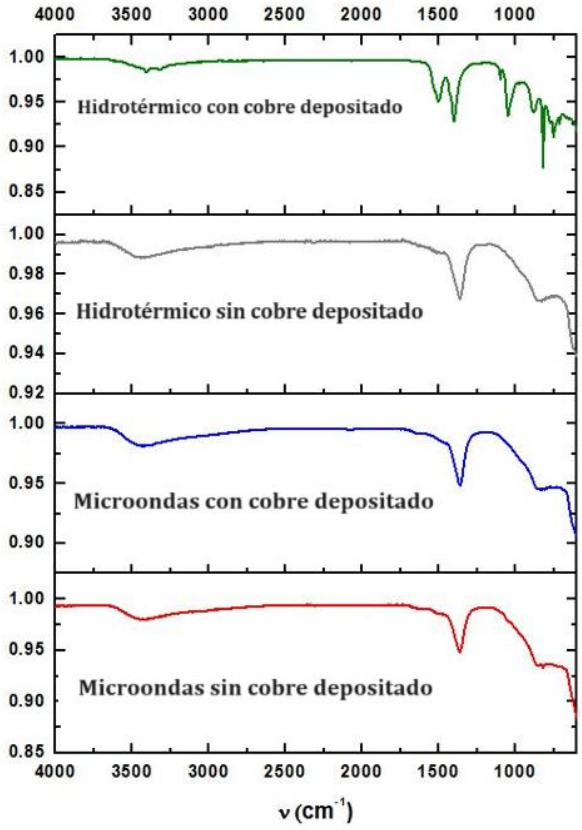


Figura 5. Comparativo de FT-IR de los materiales obtenidos.

Análisis termico gravimétrico

Del análisis termico gravimétrico realizado a las muestras obtenidas por ambas técnicas con y sin depósito de cobre, se pudo apreciar que todas las muestras sufren una pérdida cercana al 10% de masa por el secado antes de alcanzar 150°C posteriormente y cercano a las 400°C las muestras se decarbonatan perdiendo alrededor del 25% de su masa inicial, lo cual se debe a la a la remoción de los restos aniones entre capas.

El termograma de la figura 6 corresponde a la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico sin cobre depositado muestra una descomposición térmica distinta por la descomposición de la malaquita como fase presente favorecida (Figura6).

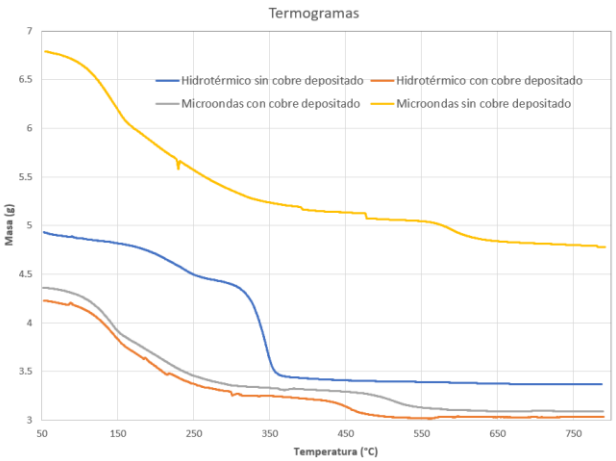


Figura 6. Termogramas de las muestras con y sin cobre depositado obtenidas por las dos técnicas.

Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de HDL Cu/Al con y sin depósito de cobre obtenidas por microondas se observan en las figuras 7 y 8. En la micrografías obtenidas con el detector de electrones secundarios, se observa que los HDL Cu/Al tienen morfología de hojuelas de cristales aglomerados con tamaño regular.

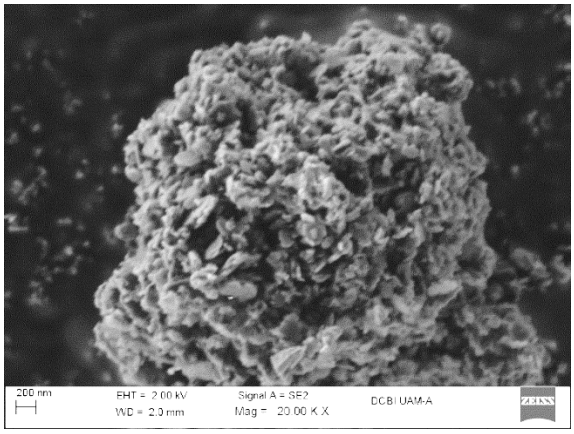


Figura 7. Micrografía del HDL Cu/Al sin depósito de Cu, obtenida por tratamiento asistido por microondas (20,000 X).

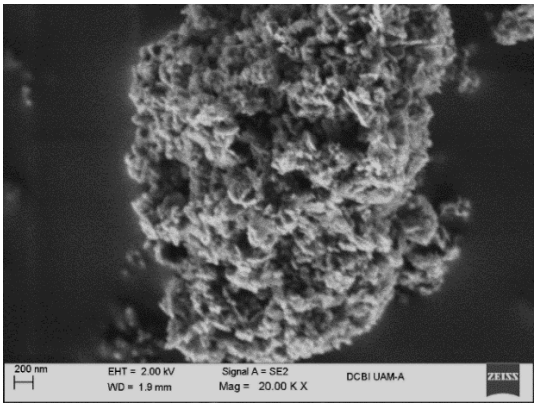


Figura 8. Micrografía del HDL Cu/Al con depósito de Cu, obtenida por tratamiento asistido por microondas.

En la figuras 9 y 10 se observa la muestra obtenida por tratamientoconvencional hidrotérmico, la apariencia de los cristales es de barras alargadas.

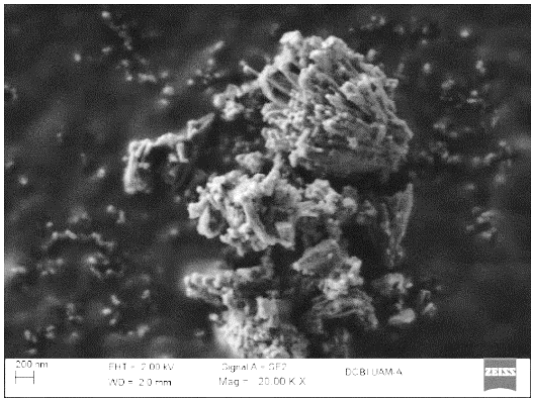


Figura 9. Micrografía del HDL Cu/Al sin depósito de Cu, obtenida por tratamiento hidrotérmico (20,000 X).

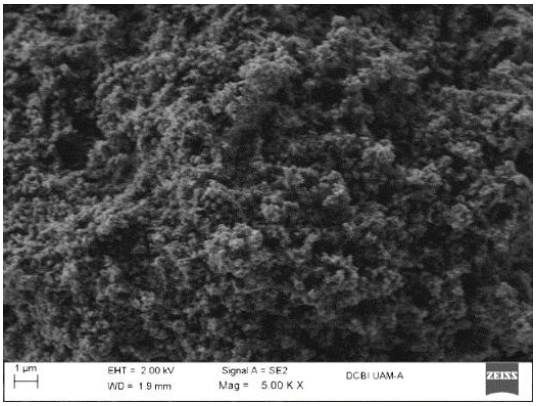


Figura 10. Micrografía del HDL Cu/Al sin depósito de Cu, obtenida por tratamiento hidrotérmico (50,000 X).

Para destacar la presencia de los cúmulos de cobre se tomaron micrografías con el detector de electrones retrodispersos tanto para la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico como por la sintetizada por microondas (figuras 11 y 12), en ambas se observan partículas esféricas o cumulos de mayor brillo.

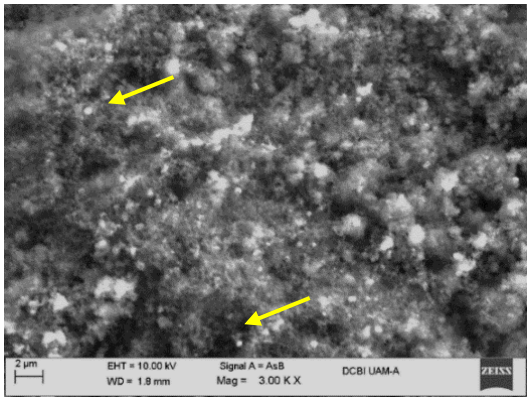


Figura 11. Micrografía con detector de electrones retrodispersos del HDL Cu/Al con depósito de Cu, obtenida por tratamiento asistido por microondas.

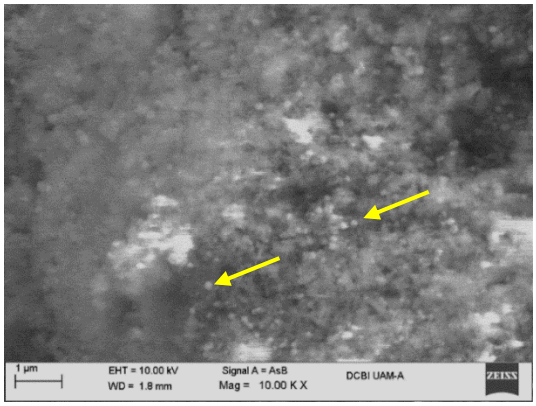


Figura 12. Micrografía del HDL Cu/Al con depósito de Cu, observada con el detector de electrones retrodispersos la muestra fue obtenida por tratamiento hidrotérmico (50,000 X).

Con las imágnes de electrones retrodispersos y el software ImageJ fue posible cuantificar el tamaño de los depósitos de cobre en el HDL Cu/Al obtenidos por ambas técnicas y los resulados se muestran a continuación en la figura 13. Se puede observar que el tamaño promedio de los cúmulos es de 138 nm cuando se obtiene por tratamiento convencional y de 294 nm cuando se hace uso de la técnica por microondas.

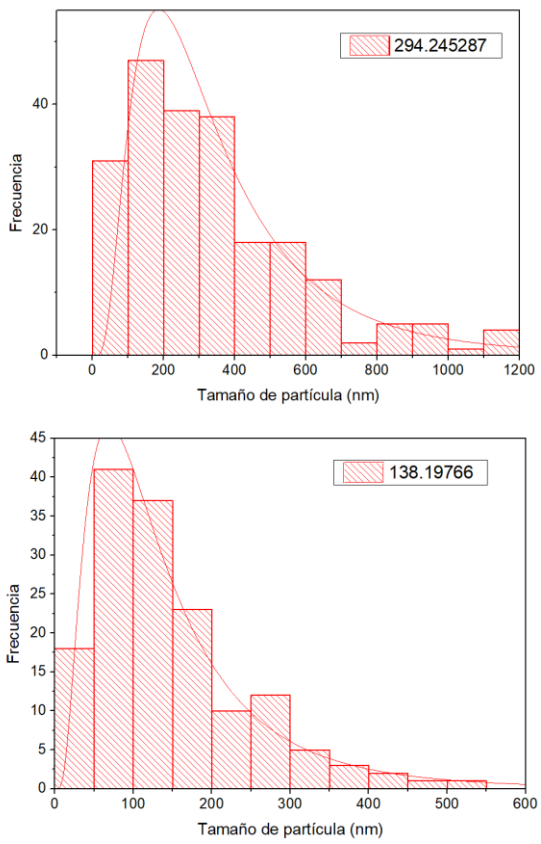


Figura 13. Histogramas del tamaño de particula de los HDL Cu/Al obtenidos por tratamiento por microondas (arriba) y tratamiento hidrotérmico convencional (abajo).

La composición de las muestras se obtuvo a partir de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, los resultados se observan en la tabla 1. Es importante destacar que el contenido de cobre de los HDL sin deposito corresponde a la estructura laminar y al incorporar el metal se logró un incremento en la composición de Cu en forma de cúmulos y este fue mayor con la técnica hidrotérmica.

Tabla 1. Resultados de EDS de los HDL Cu/Al con y sin depósito de cobre.

Resultados EDS Elemento	Microondas		Hidrotérmico	
	Con Cu	Sin Cu	Con Cu	Sin Cu
	% peso			
CK	4.34	11.45	7.50	11.20
OK	40.90	36.51	42.11	40.81
AlK	8.40	6.84	8.24	7.81
CuL	46.35	45.19	42.15	40.11
Incremento de Cu	1.16%		2.04%	

Espectroscopia Ultravioleta Visible

El espectro de UV-Vis del HDL Cu/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico con el depósito de partículas de cobre (Figura 14) muestra una señal intensa alrededor de los 275 nm y otra débil cercana a los 349 nm las cuales se atribuyen a la formación de óxido de cobre, las cuales no se observan en el espectro del HDL Cu/Al sin depósito (Figura 15), pues el cobre contenido en el material sin partículas depositadas, es parte de la estructura octaédrica de las laminar del material y se encuentra en forma de hidróxido y no coordinado directamente al oxígeno.

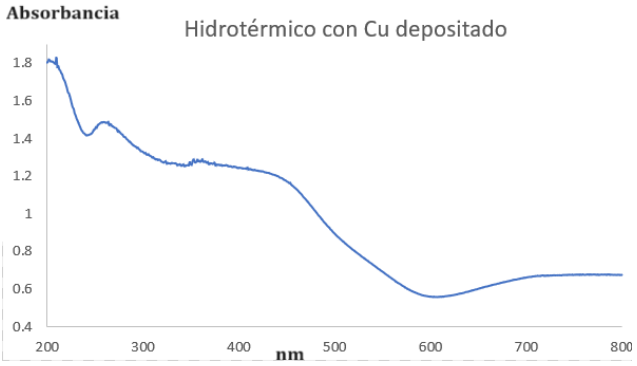


Figura 14. Espectro de UV-Vis del HDL Cu/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico con depósito de cobre.

Figura 15. Espectro de UV-Vis del HDL Cu/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico sin depósito de cobre.

Espectroscopía Raman

Con el propósido de averiguar qué tipo de óxido cobre (Cu_2O o CuO) se formó sobre el HDL Cu/Al, se realizó el espectro Raman que se muestra en la figura 16, en el que se observan señales entre 425 y 612 cm^{-1} las cuales se han sido atribuidas a la formación de Cu_2O de acuerdo con (Deng, 2016).

Figura 16. Espectro Raman del HDL Cu/Al obtenido por tratamiento hidrotérmico con depósito de cobre.

Los resultados de la evaluación catalíca de los HDL obtenidos en la reacción modelo para la obtención de una propargilamina se muestran en la tabla 2. En ella se destaca que el material más activo en la prueba catalítica fue el HDL Cu/Al obtenido por la técnica hidrotérmica con el cobre depositado, con un rendiento del 50% del producto esperado en las condiciones de reacción descritas, seguido del material obtenido por la técnica asistida por microondas con cobre depotitado con un 48% de rendimiento.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica.

Catalizador	% Prod
--	0.18
HDL Cu/Al sin depósito de cobre Hidrotérmico	7
HDL Cu/Al con depósito de cobre Hidrotérmico	50
HDL Cu/Al sin depósito de cobre microondas	0.16
HDL Cu/Al con depósito de cobre microondas	48

Así mismo, se demuestra que el cobre que es parte de la estructura laminar del HDL Cu/Al no participa en la reacción, pues el material sin el cobre depositado por la técnica hidrotérmica generó un rendimiento muy por debajo del material enriquecido con el cobre del depósito realizado en forma de partículas dispersas. Por la técnica asistida por microondas sin el cobre adicional, sólo se obtuvieron trazas del producto esperado.

Al comparar los resultados obtenidos en trabajos previos descritos en la literatura para la síntesis de la misma propargilamina (Tabla 3), se puede apreciar que, en este trabajo se obtuvo un rendimiento mayor con menor cantidad cobre y de catalizador lo que demuestra que el sistema HDL Cu/Al con depósito de cobre es un catalizador más eficiente con respecto al Cu-HDL-Mg/Al o al Cu-SBA-15 reportados en la literatura.

Tabla 3. Resultados de la evaluación catalítica de los HDL Cu/Al comparado con trabajo previos.

Catalizador	Cantidad de catalizador	%wt de Cu	%Prod
Cu-MCM-41 (Leyva et al, 2018)	45 mg	5.80	30
Cu-HDL-Mg/Al (Martínez et al, 2022)	45 mg	3.02	72
En este trabajo	20 mg	2.04	50

Conclusiones

Se obtuvieron HDL Cu/Al por dos técnicas hidrotérmica y asistida por microondas con depósitos de cobre dispersos. Por la técnica asistida hidrotérmica se obtuvieron HDL Cu/Al con la fase hidrotalcita Cu/Al primordialmente y valores de fase malaquita inferiores al 4%.

Por la técnica asistida por microondas se obtuvo la fase malaquita pura mientras que, al colocar el depósito de Cu, se modificó la composición de fases para obtener principalmente fase hidrotalcita Cu/Al y quedar solo un 2.2% de fase malaquita. Los cúmulos identificados como Cu_2O por las espectroscopías UV-Vis y Raman resultaron más pequeños en la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico.

En la evaluación catalítica ambos materiales obtenidos por las dos técnicas, pero con cobre depositado y por la técnica hidrotérmica, fueron los mejores catalizadores en la obtención de una propargilamina. De acuerdo con los resultados de la reacción modelo para la evaluación catalítica, se puede concluir que pese a que la técnica hidrotérmica para obtener HDL Cu/Al con cobre depositado fue la más eficiente por dar el mejor catalizador, la técnica asistida por microondas también sería buena opción para obtener en un tiempo más corto y menor temperatura de síntesis, materiales HDL Cu/Al con depósitos de cobre, por lo que la metodología aporta una síntesis sostenible amigable con el ambiente por la reducción del consumo energético que representa.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Química de Materiales por el uso del reactor de microondas y el cromatógrafo de gases con detector FID.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Ciencias Básicas de la UAM-A por el análisis de las muestras.

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido por los análisis de las muestras con el Microscopio Zeiss SUPRA 55 VP.

Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567. DAB, RLM y OCA agradecen al CONAHCYT por el nombramiento SNI.

Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567.

Referencias

Artit Ausavasukhi, Nattanitcha Krukrathok, Pancheewa Singthaisong, (2023). Thermal transformation of copper incorporated hydrotalcite-derived oxides and their catalytic activity for ethanol dehydrogenation *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 117, 371–385.

Basag, S., Piwowarska, Z., Kowalczyk, A., Wegrzyn, A., Baran, R., Gil, B., Michalik, M., & Chmielarz, L. (2016). Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen — The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature. *Applied Clay Science*. 129(2), 122–130.

Berra, D., Laouinia. S.E., Benhaoua B., Ouahrania M.R., Berrania D., Rahal A. (2018) Green synthesis of copper oxide nanoparticles by pheonix dactylifera L leaves extract- *Dig. J. Nanomater. Bios., (13) 4, 1231-1238.*

Carballo Suárez, L. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. (1era ed.)

Caviedes R., D. I., Calderón, R. A. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales. *Rev. Ing. Reg.*13; 73-90.

Cortezano A. O., Hernández G. M. A., Ángeles B. D., Negrón S. G. E., Santillan R. (2018) Diastereoselective synthesis of propargylamines catalyzed by Cu-MCM-41. *Tetrahedron Lett.* 5, 2403–2406.

Leyva Cruz Edgar Oswaldo, Ángeles Beltrán Deyanira, Lara Corona Víctor Hugo, Pérez Martínez Diego, Negrón Silva Guillermo Enrique (2018). Síntesis multicomponentes (MCR) de propargil aminas asistidas por microondas y catalizada por Cu-SBA-15. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 311-315.

Lwin Y., Ambar M.Y., Yaakob Z., Bakar M.A., Wan D.R., (2001). Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*., 36: 193-198.

Mann A. In: Ricci A, ed. Amino Group Chemistry. From Synthesis to the Life Sciences. Weinheim: Wiley-VCH; 2008:207–256.

Martínez Cruz Ivonne Karina, Román Rodríguez Viridiana, Ángeles Beltrán Deyanira (2016). Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al y su uso como catalizadores en la síntesis de triazoles. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. QM74-QM79.

Martínez Luna Miriam, (2022) Cobre soportado en hidrotalcitas Mg/Al como catalizador sostenible en la síntesis de propargilaminas. Proyecto de integración en Ingeniería Química, UAM-Azcapotzalco.

Yilin D., Handoko A.D., Du Y., Shibo Xi, Yeo B. S. (2016) In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catal.* 6, 2473–2481.

Fotodegradación de contaminantes farmacéuticos con CeO_2 y M/CeO_2 (M = Fe, W)

Ayala Parada Yadira, Cadena Silva Jessica Guadalupe, Rodríguez Flores Tatiana, Gerardo Morales Erick Emmanuel, De la Huerta Hernández Gloria Elena, González Reyes Leonardo, Hernández Pérez Isaías*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: ihp@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-1607-3434

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
11/octubre/2023

Palabras clave:
Ibuprofeno,
M/CeO_2,
fotodegradación,

Keywords:
Ibuprofen,
M/CeO_2,
photodegradation

RESUMEN

La contaminación del agua causada por "sustancias emergentes", debido al uso masivo de fármacos, sobre todo durante la pandemia de COVID-19, se ha convertido en uno de los principales problemas mundiales, causando enfermedades e incluso la muerte. En el presente estudio, se llevó a cabo la fotodegradación de ibuprofeno, empleando semiconductores a base de CeO_2 y su modificación con Fe o W. Los materiales fueron obtenidos mediante el método de co-precipitación. La caracterización estructural y óptica, muestra que, todos los materiales, presentan una estructura cristalina cúbica, con un ancho de banda entre 1.7 y 2.8 eV. Los resultados de fotoactividad muestran que el mejor desempeño se obtuvo con la muestra W/CeO_2, alcanzando una eliminación de ibuprofeno del 70 % en 120 min.

ABSTRACT

Water contamination caused by "emerging substances", due to the massive use of pharmaceuticals, especially during the COVID-19 pandemic, has become one of the major global problems, causing diseases and even death. In the present study, the photodegradation of ibuprofen was carried out using semiconductors based on CeO_2 and its modification with Fe or W. The materials were obtained by means of co-precipitation method. The structural and optical characterization shows that all the materials present a cubic crystalline structure, with a band gap between 1.7 and 2.8 eV. The photoactivity results show that the best performance was obtained with the W/CeO_2 sample, reaching an ibuprofen removal of 70 % in 120 min.

Introducción

La contaminación del agua se ha convertido en uno de los principales problemas mundiales y es una causa importante de muerte y enfermedad en países en desarrollo y también en países industrializados. Los factores y causas más importantes de la contaminación del agua, son descargas de líquidos y desechos sólidos hacia diferentes cuerpos de agua, océanos, mares, ríos, lagos y aguas subterráneas (Bravo, 2009). En los últimos años, el problema de la contaminación de los diferentes cuerpos de agua con productos farmacéuticos de diversos grupos y sus metabolitos, los cuales son sustancias no reguladas que incluyen fármacos, productos de cuidado personal, plaguicidas, retardantes de llama, aditivos industriales, aditivos alimentarios, productos de estilo de vida y drogas ilícitas, se ha convertido en un problema de actualidad a nivel mundial (Castro-Pastrana et al., 2021; Chen & Chang, 2005).

A los residuos de productos farmacéuticos y medicamentos que, no han sido metabolizados por el organismo humano, se les han denominado contaminantes emergentes (CE) o también micro contaminantes orgánicos (MCO), los cuales se caracterizan por su elevada toxicidad, resistencia a la biodegradabilidad, alta estabilidad química y elevada vida media. La presencia de MCO en aguas superficiales y subterráneas, incluso en concentraciones mínimas, tiene un impacto extremadamente negativo en la calidad del agua, con grandes consecuencias para la preservación de la vida y la salud de los seres vivos, los fármacos son compuestos orgánicos químicamente estables que, a pesar de sus transformaciones biológicas, fisicoquímicas y demandante consumo global, llegan al medio ambiente haciendo difícil su degradación por tratamientos convencionales (Eriksson, 2018) .

En los últimos años, la demanda de fármacos se ha incrementado debido a la presencia de enfermedades del tipo estacionarias y al ritmo de vida acelerado de la población, causando enfermedades de estrés que exigen el uso de cremas antimicóticas, narcóticos, antibióticos y medicamentos para la ansiedad etc. (Gibson et al., 2010).

Sin embargo, los productos farmacéuticos no metabolizados son excretados con la orina o las heces, convirtiendo a los pacientes y los animales en fuentes principales de contaminación; otras contaminaciones por fármacos, son las industrias, hospitales y hogares por el desecho de medicamentos caducos.

Los ingredientes activos, están diseñados para estimular en dosis bajas objetivos muy específico (Farahmandjou et al., 2016; Zuccato et al., 2007), no obstante, los residuos o sus metabolitos representan un peligro para las especies no objetivo (Habib et al., 2021). El ibuprofeno, naproxeno, paracetamol, diclofenaco, entre muchos otros fármacos, se han detectado en aguas superficiales y subterráneas en varias regiones de México (Hignite & Azarnoff, 1977; Iqbal et al., 2022; Malacova et al., 2021; Mishra & Ahmaruzzaman, 2021).

La documentación sobre la presencia de fármacos en el medio acuático se comenzó a registrar desde mediados del siglo pasado (Mohammed et al., 2021; Nanda, 2016), sin embargo, cobró mayor interés hasta mediados de los años 90. Nyoka et al., reportaron un porcentaje de remoción del ibuprofeno del 90%, utilizando radiación gamma (Nasi & Barrick, 2009; Nyoka et al., 2020). Mediante el proceso FotoFenton solar, Prieto-Rodríguez, et al., (Prieto-Rodríguez, 2013) alcanzaron una remoción de ibuprofeno de hasta el 95% (Patel et al., 2019) mientras que, con fotocatálisis solar, se reportó un 85% de remoción del mismo fármaco (Patiño et al., 2019).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no resultan eficaces, pues implican la separación de fases sin modificar la estructura química (Prieto-Rodríguez, 2013), manteniendo la toxicidad de estos contaminantes, además tienen altos tiempos de retención y generan lodos que deben ser tratados por separado. Los métodos biológicos pueden verse afectados por los contaminantes farmacéuticos, mientras que, algunos métodos químicos pueden formar otros compuestos con mayor toxicidad y persistencia (Pujar et al., 2018).

Debido a esto ha surgido la necesidad de buscar alternativas para la remoción eficiente de contaminantes emergentes.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) surgen como alternativa eficaz como: radiólisis, foto-Fenton, oxidación electroquímica, sonólisis, ozonación y fotocatálisis heterogénea. Esta última, emplea semiconductores, que absorbe un haz de luz en la región UV-vis.

Algunos fotocatalizadores comúnmente usados son: TiO_2, V_2O_5, MgO, ZnO, WO_3, Fe_2O_3 y en menor medida el CeO_2. El CeO_2 pertenece al grupo de lantánidos, es un sólido cristalino, no tóxico, de bajo costo y no fotocorrosivo, Eg = 3.2 eV.

Absorbe principalmente sobre la región UV y visible, su alta cristalinidad, área superficial, morfología única, características térmicas, ópticas, redox y su capacidad de almacenamiento de oxígeno están fuertemente relacionadas con su actividad catalítica, así como la facilidad para ser fabricado en escala nanométrica, (Habib et al., 2021) lo, hacen atractivo, sin embargo, debido a su baja fotoactividad bajo luz visible, hace necesaria su modificación con iones de metales de transición.

Para sintetizar el CeO_2, se usan distintos métodos, como sol-gel, precipitación, sonoquímico, microondas, electroquímico, solvotérmico e hidrólisis forzada (Pujar et al., 2018). La precipitación (y co-precipitación) son métodos de bajo costo y fácil operación; se requiere de una solución a la cual se le modifica el pH, provocando, la precipitación de los iones en forma de oxo-hidróxidos. Por otro lado, la fotocatálisis es un método respetuoso con el ambiente y establece un contacto eficiente entre el semiconductor y el contaminante en solución. (Rivera-Jaimes et al., 2018), tiene un alto potencial para degradar compuestos orgánicos, como colorantes, pesticidas, fertilizantes, fármacos, etc. Por su alto potencial, en este estudio se busca mejorar la actividad fotocatalítica del óxido de cerio, mediante la incorporación de Fe y W, con el propósito de poder emplearlo en la degradación de contaminantes farmacéuticos.

El presente estudio está orientado a la eliminación de ibuprofeno, mediante fotocatálisis heterogénea, empleando semiconductores a base de CeO_2 y sus modificaciones Fe-CeO_2 y W-CeO_2.

Metodología

Síntesis

Todos los materiales empleados en la síntesis de los fotocatalizadores (semiconductores), fueron usados sin ningún tratamiento previo.

Preparación del óxido de Cerio

Se disolvieron las cantidades estequiométricas necesarias de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Merck, pureza 98.5 %, CAS: 10294-41-4) en agua deionizada y se mantuvo en agitación constante durante 30 min. a temperatura ambiente, con el propósito de asegurar la disolución total; posteriormente, se adicionó gota a gota una solución acuosa de NaOH 4 M (Merck, ≥98%, pellets, anhidro, CAS: 1310-73-2; EC), hasta obtener un precipitado blanco. Dicho precipitado se mantuvo en reposo (añejamiento) 24 h.

Después de este tiempo el precipitado fue lavado con agua deionizada, filtrado y secado a 65 °C por 12 h. La muestra seca fue tratada térmicamente en una mufla eléctrica en presencia de aire estático, con una rampa de calentamiento de 5°/min hasta alcanzar una temperatura de 350 °C, en donde se mantuvo por 4h. obteniendo 10 g de polvo seco correspondiente al CeO_2.

Modificación del CeO_2 con Fe y W. Para esta parte, se siguió el mismo procedimiento anterior, sólo que en este caso a la solución inicial de $Ce(NO_3)_3$. $6H_2O$, se le adicionó la cantidad necesaria de nitrato Ferroso [$Fe(NO_3)_2$.n H_2O] o metaTungstato de amonio [NH_4WO_3. nH_2O] en la cantidad necesaria para obtener 0.2% mol de Fe y W en el compuesto final 0.2 Fe-CeO_2 y 0.2 W-CeO_2 respectivamente. En ambos casos se empleó el método de coprecipitación, empleando como agente precipitante una solución de NaOH 4M. El material precipitado en cada caso, se añejó durante 24 h; después fue lavado con agua deionizada, filtrado y secado a 65 °C por 12 h. Finalmente, cada una de las muestras fue calcinada en una mufla eléctrica, con una rampa de calentamiento de 5°/min hasta alcanzar una temperatura de 350 °C, en donde se mantuvo por 4 h en una atmósfera de aire estático.

Caracterización

La identificación de la estructura cristalina, tamaño de cristal y parámetros de red se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX, Siemens D-5000). la morfología y tamaño de agregados de las muestras sintetizadas se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB, Jeol 7600F), mientras que la determinación de la absorción y la energía de la banda prohibida óptica (Eg) se realizó por espectrofotometría UV-Vis (Varian Cary IG, en reflectancia difusa, con esfera de integración de $BaSO_4$), empleando la transformada de Kubelka-Munk y la ecuación de Tauc.

Evaluación Fotocatalítica

La degradación de los fármacos se llevará a cabo en un reactor batch de cuarzo de 500 mL, equipado con camisa de enfriamiento, lámpara UV (Techno Lite, HEL-20W, $\lambda_{máx}$ =365 nm) y agitación magnética, empleando 20 mg de catalizador. La reacción inicia al encendido de la lámpara; la profundidad de la degradación fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis. El porcentaje de degradación se obtuvo a partir de la ecuación: $\%D = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100 = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100$, en donde C_0, A_0, C_t y A_t son las concentraciones o absorbancias del fármaco al inicio y en el tiempo, respectivamente. Todas las reacciones de degradación se realizarán por triplicado.

Resultados y discusión

Caracterización

Del difractograma de DRX de la figura 1 se puede observar, que en el intervalo de 20 a 80 °2Θ todas las muestras presentan siete reflexiones principales localizadas a 28.22°, 33.02°, 47.23°, 56.39°, 59.54°, 69.61°, 76.80°, 79.07° y 88.56°, que corresponden a los planos: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) y (4 2 0) respectivamente.

Estos planos corresponden a una estructura (fase) cristalina cúbica tipo fluorita del CeO_2 (JCPDS No.43–0394) y además se comprueba la ausencia de otras fase hidróxidos, óxidos u otras fases de Cerio. Adicionalmente, para las muestras modificadas con Fe y W, no se observan desplazamientos de los ángulos de difracción, indicando la conservación de la estructura cristalina, así como una alta dispersión del Fe y el W en la superficie del CeO_2. Hay una ligera disminución en la intensidad de los planos, atribuida a la deformación de la red, inhibición del crecimiento de los cristalitos e introducción de defectos estructurales, al incorporar los iones metálicos.

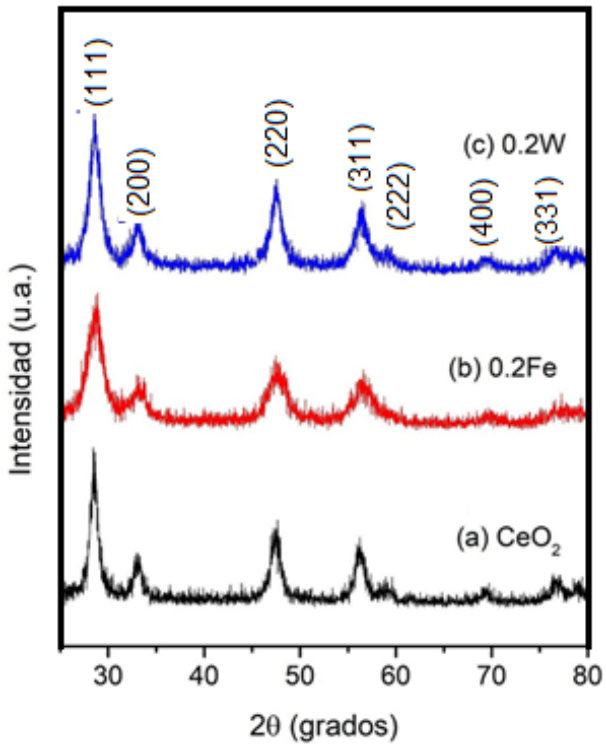


Figura 1. Patron de rayos X de las muestras sintetizadas.

En la figura 2a se muestran las micrografías del CeO_2, en donde se observan partículas en forma de nano-hojuelas ~30 nm, formando agregados macroscópicos con baja porosidad (ver inserto figura 2a), por lo que presentan pocos espacios entre partículas, esto es baja área superficial específica.

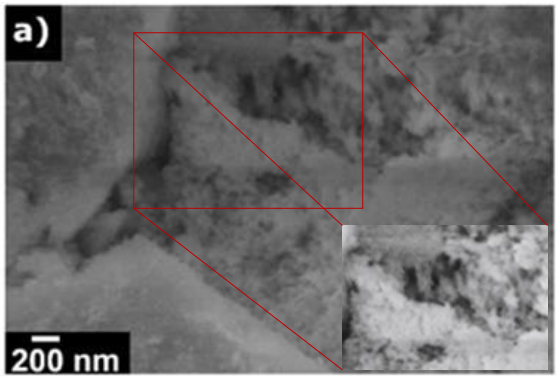


Figura 2a. Micrografía de la muestra de CeO_2.

Para la muestra $FeCeO_2$ también se observan partículas en forma de hojuelas(ver figura 2b), pero de mayor tamaño (~50) y menor grado agregació n yen donde hay una mayor cantidad de espacios entre partículas (porosidad), que en la muestra de CeO_2 pura. Esta mayor dispersión y rugosidad entre partículas puede ser asociada con la menor cristalinidad observada en los difractogramas de rayos X (ver figura 1b).

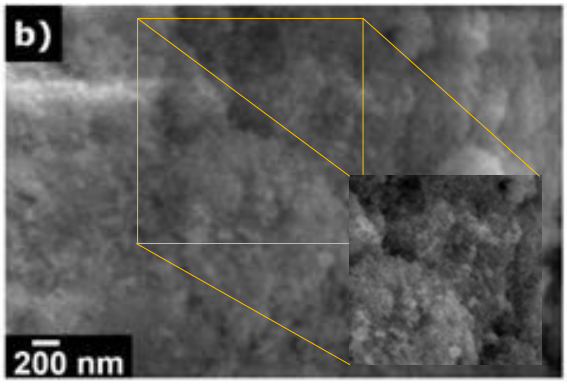


Figura 2b. Imágenes de la muestra 0.2Fe-CeO_2.

Por otro lado, es claro que la morfología del 0.2W-CeO_2 en la figura 2c, es completamente diferente a la de las partículas de CeO_2 puro y 0.2Fe-CeO_2 ya que se observa la presencia de partículas <10 nm, asi como un mayor espaciamiento entre las partículas que forman los agregados macroscópicos, esto sugiere una mayor área específica.

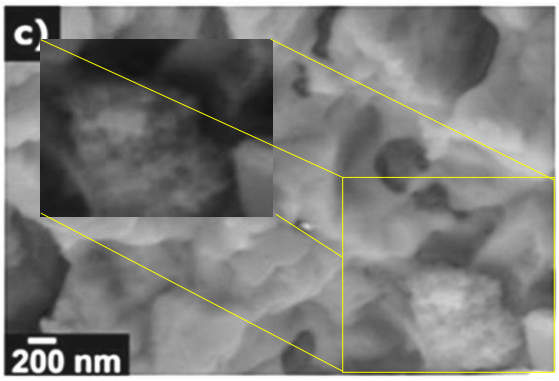


Figura 2c. Imágenes de la muestra 0.2W-CeO_2.

En la figura 3a, se presenta el espectro de absorción UV-Vis de los tres materiales semiconductores sintetizados, es notorio que, las tres muestras presentan dos bandas de absorción localizadas, la primera en la región UV, a 367 nm para el CeO_2, 375 nm para 0.2 Fe-CeO_2 y 387 nm para la muestra de 0.2W-CeO_2, atribuidas a transferencia de carga, $O_{2p} \rightarrow Ce_{5d}$, la segunda está en la región visible y caracteriza transiciones no permitidas, que sirven para estabilizar la energía de todo el orbital ***d.***

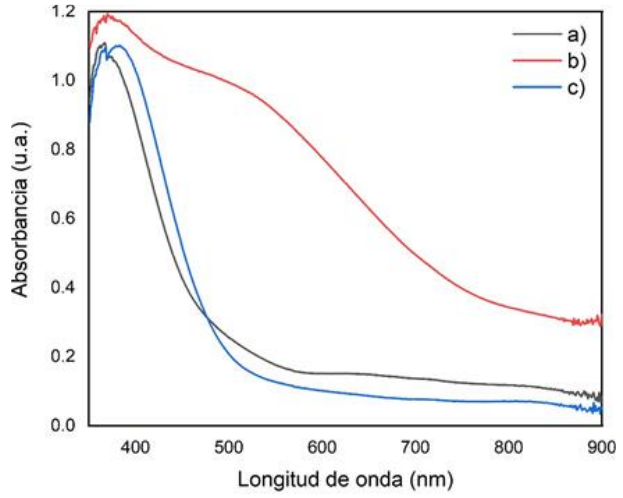


Figura 3. Espectro de absorción para (a) CeO_2, (b) 0.2 Fe-CeO_2 y c)0.2W-CeO_2.

Para el 0.2Fe-CeO_2 las dos bandas de absorción son más intensas , lo que significa mayor absorción de la luz y agregados de mayor tamaño, lo que confirma los resultados de DRX y MEB. La determinación de la energía óptica de la banda prohibida se obtuvo a partir del método de Tauc, como se muestra en la figura. 4. Se puede observar que, el fotocatalizador Fe-CeO_2 presenta dos regiones linéales, por la que la Eg = 1.91 eV se determinó a partir de la media aritmética de las dos pendientes (Maicon et al., 2021).

Las muestras de CeO_2 y 0.2W-CeO_2 presentan una sóla pendiente con Eg = 2.64 y 2.72 eV respectivamente.

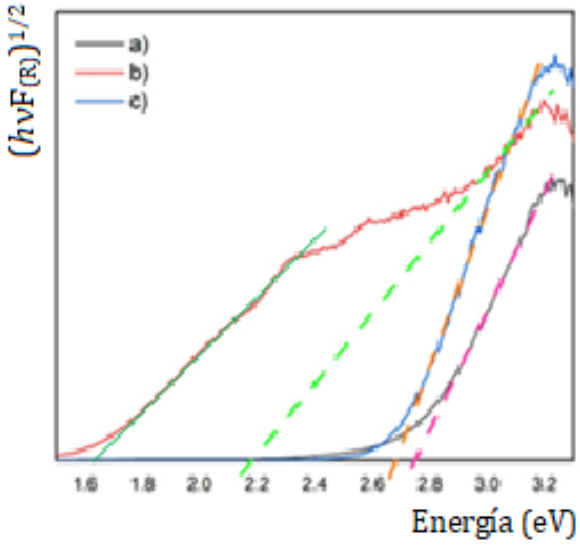


Figura 4. Estimación de la Eg óptica (a) CeO_2, (b) 0.2 Fe-CeO_2 y (c)0.2W-CeO_2.

La evaluación fotocatalítica del ibuprofeno se muestra en la figura 5, con el siguiente orden de reactividad.

0.2W-CeO_2 > 0.2 Fe-CeO_2 > CeO_2.

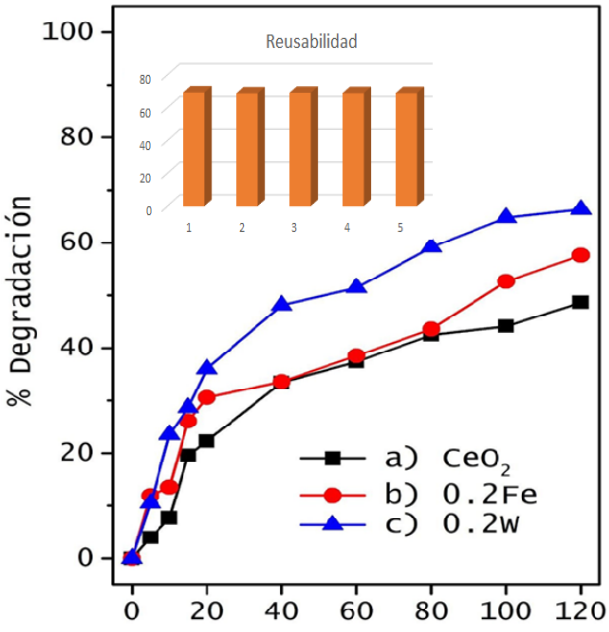


Figura 5. Comportamiento cinético de la fotodegradación de Ibuprofeno.

A pesar de que el semiconductor modificado con Fe, tiene la menor energía de banda prohibida, ya que presenta una mayor irregularidad en su desempeño fotocatalítico, como se observa en la curva cinética (Figura 5b), hasta los primeros 20 min hay un crecimiento pronunciado, luego una desaceleración de los 20 a los 80 min y finalmente hay un aumento en la rapidez de reacción. Lo anterior se puede atribuir con el menor grado de cristalización y mayor cantidad de defectos, que pueden servir como sitios de recombinación.

La muestra con W alcanzó la mayor fotodegradación, esto puede estar asociado con el, mayor porosidad y por lo tanto un mayor número de sitios activos que pueden ser accesibles tanto para la adsorción de reactivos, como para la fotodegradación. Con los materiales de 0.2W-CeO_2 se realizaron pruebas de reusabilidad, encontrando que, después de cinco ciclos, su fotoactividad no se ve afectada, como se muestra en el inserto de la figura 5.

Estudios recientes (Maicon et al., 2021; Zhao et al., 2019) realizados sobre la degradación de ibuprofeno bajo diferentes condiciones, han reportado la formación de 1-(4-isobutilfenil)etanol, 4-isobutilacetofenona, 3-fenil-2butanona, p-isobutilbenzaldehído, 4-fenilbencilcetona y 4-metil-2fenil-penten3-ol.

Conclusiones

Mediante un método sencillo y de bajo coste, como son la precipitación y co-precipitación, fue posible obtener semiconductores con alta estabilidad química, térmica y fotoquímica, capaces de degradar contaminantes emergentes altamente estables, como el ibuprofeno bajo condiciones atmosféricas e irradiación UV. Se pudo establecer la influencia de la morfología, tamaño de agregado y cristalinidad sobre la capacidad de remoción fotocatalítica del ibuprofeno.

Adicionalmente se encontró que, la mayor fotoactividad para la remoción del ibuprofeno la presentan los materiales modificados con Tungsteno 70 % en un tiempo de 120 min.

Agradecimientos

T. Rodríguez Flores, G. E. De la Huerta Hernández agradecen al Conahcyt por la beca recibido para la realización de estudios de doctorado en la UAM-A.

Los autores agradecen la asistencia técnica brindada por el Ing. E.E. Gerardo Morales, así como al IIM-UNAM.

Referencias

Bravo, J. E. B., 110908, & cvu., (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria* (1607 - 6079). Vol.10, No.8.

Castro-Pastrana, L. I., Cerro-López, M., Toledo-Wall, M. L., Gómez-Oliván, L. M., & Saldívar Santiago, M. D. (2021). Análisis de fármacos en aguas residuales de tres hospitales de la ciudad de Puebla, México. *Ingeniería del Agua*, 25(1), 59–73.

Chen, H. I., & Chang, H. Y. (2005). Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, 31(6), 795–802.

Eriksson, P., Tal, A. A., Skallberg, A., Brommesson, C., Hu, Z., Boyd, R. D., Olovsson, W., Fairley, N., Abrikosov, I. A., Zhang, X., & Uvdal, K. (2018). Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–12.

Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437–1445.

Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., Firoozabadi, T. P., Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., & Firoozabadi, T. P. (2016). Synthesis of Cerium Oxide (CeO2) nanoparticles using simple CO-precipitation method. *Revista Mexicana de Física*, 62(5), 496–499.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., & Bagnati, R. (2007). Contamination by pharmaceuticals: *The evidences*. https://www.researchgate.net/publication/29461879.

Habib, I. Y., Burhan, J., Jaladi, F., Lim, C. M., Usman, A., Kumara, N. T. R. N., Tsang, S. C. E., & Mahadi, A. H. (2021). Effect of Cr doping in CeO_2 nanostructures on photocatalysis and H_2O_2 assisted methylene blue dye degradation. *Catalysis Today*, 375, 506–513.

Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337–341.

Iqbal, J., Shah, N. S., Khan, Z. U. H., Rizwan, M., Murtaza, B., Jamil, F., Shah, A., Ullah, A., Nazzal, Y., & Howari, F. (2022). Visible light driven doped CeO2 for the treatment of pharmaceuticals in wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103130.

Malacova, K., Lakdawala, P., & Svobodova, Z. (2021). Water contamination by pharmaceuticals and personal care products and their impact on aquatic organism https://www.researchgate.net/publication/ 354423829

Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, Md. (2021). Cerium oxide and its nanocomposites: Structure, synthesis, and wastewater treatment applications. *Materials Today Communications*, 28, 102562.

Mohammed Al-Dulaimi, W. A., & Hassan Al-Taai, S. H. (2021). Pollution and its Impact on Sustainable Development. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 790(1).

Nanda, H. S. (2016). Preparation and Biocompatible Surface Modification of Redox Altered Cerium Oxide Nanoparticle Promising for Nanobiology and Medicine. *Bioengineering*, Vol. 3, Page 28, 3(4), 28.

Nasi, R., & Barrick, J. (2009). Surface Contamination of Pharmaceuticals, https://www.researchgate.net/publication/338612620

Nyoka, M., Choonara, Y. E., Kumar, P., Kondiah, P. P. D., & Pillay, V. (2020). Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles Using Various Methods: Implications for Biomedical Applications. *Nanomaterials*, Vol. 10, Page 242, 10(2), 242.

Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673.

Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 1–20.

Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E. M., & Malato, S. (2013). Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(4), 1521–1528.

Pujar, M. S., Hunagund, S. M., Desai, V. R., Patil, S., & Sidarai, A. H. (2018). One-step synthesis and characterizations of cerium oxide nanoparticles in an ambient temperature via Co-precipitation method. *AIP Conference Proceedings*, 1942(1), 050026.

Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D., & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 613–614, 1263–1274.

Maicon Oliveira Miranda, Wesley Eulálio Cabral Cavalcanti, Felipe Fernandes Barbosa, José Antonio de Sousa, Francisco Ivan da Silva, Sibele B. C. Pergher, and Tiago Pinheiro Braga, (2021). Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: insights into the mechanism and preferential attack of radicals, *RSC Adv*. Aug 9; 11(44): 27720–27733.

Zhao Wang, Varsha Srivastava, Indu Ambat, Zahra Safae, Mika Sillanpää, (2019). Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process, *Journal of Water Process Engineering* Volume 31.

Cerámicos

Espectroscopia Raman y luminiscente de amplificadores ópticos en vidrios de fosfato de zinc dopados con Er^{3+}-Yb^{3+}

Flores Rivera Frida Lissete[1], Pacio Castillo Abraham[1], Medina Velázquez Dulce Yolotzin[1], Pérez Sánchez Grethell Georgina[1], Aldaya Garde Iván Aritz[2], Serrano De la Rosa Laura Elvira[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Estadual Paulista, Facultad de Ingeniería de Sao Joao de Boa Vista, Rúa Quirino de Andrade, 215 - Centro - São Paulo/SP, C.E.P. 01049010.Brasil.
[3]Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. Sn. Claudio y 18 sur Col. San Manuel, CP. 72570, Puebla, México.

*Autor para correspondencia: al2202803041@azc.uam.mx

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
24/septiembre/2023

Palabras clave:
Fosfatos,
luminiscencia,
amplificadores ópticos

Keywords:
Phosphates,
luminescence,
optical amplifiers

RESUMEN

La obtención de materiales para el desarrollo de dispositivos ópticos, como diodos emisores de luz (LED), amplificadores ópticos, sensores y láseres, es una de las investigaciones para implementar la eficiencia de este tipo de dispositivos. Una de las alternativas que se realiza es por medio de vidrios dopados con tierras raras ya que estos elementos tienen características especiales, como emisión y absorción en intervalos de longitud de onda estrechos, así como el material huésped (vidrios dopados) son relativamente insensibles a las transiciones de emisión y absorción es decir estas transiciones son débiles, y la vida útil de los estados metaestables es larga, así como una la tendencia de una eficiencia cuántica alta. En este trabajo se presenta un estudio en vidrios de fosfato de zinc dopado con erbio e iterbio, realizando variación de concentraciones para mejorar sus características ópticas, dichos resultados son presentados por Raman, fotoluminiscencia y ganancia óptica.

ABSTRACT

Obtaining materials for the development of optical devices, such as light-emitting diodes (LEDs), optical amplifiers, sensors and lasers, is one of the investigations to implement the efficiency of such devices. One of the alternatives that is made is by means of glasses doped with rare earth as these elements have special characteristics, such as emission and absorption in narrow wavelength intervals, as well as the host material (doped glasses) are relatively insensitive to emission and absorption transitions, that is to say these transitions are weak, and the useful life of the metastable states is long, as well as a trend of high quantum efficiency. In this paper we present a study in zinc phosphate glasses doped with erbium and ytterbium, performing concentration variation to improve their optical characteristics, these results are presented by Raman, photoluminescence and optical gain.

Introducción

El proceso para la generación de luz, y de mayor importancia en este proyecto, es la luminiscencia; la cual es el fenómeno que experimentan algunos materiales al absorber parte de la energía con la que son irradiados (luz ultravioleta, infrarrojo, rayos X, entre otras), provocando que los electrones de valencia sean excitados a un nivel energético superior, posteriormente, estos electrones regresan a su estado base, mediante procesos de relajación fonónica, emitiendo un fotón y obteniendo así, luz en el espectro visible. La luz emitida es de una longitud de onda mayor al incidente (Chou T.W et al., 2005).

Los vidrios dopados con elementos de tierras raras son materiales interesantes para el desarrollo de dispositivos ópticos como diodos emisores de luz, (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 (J.C. Bozelli et al; 2010).

Las tierras raras tienen características especiales que las distinguen de otros iones ópticamente activos: emiten y absorben en intervalos de longitud de onda estrechos, las longitudes de las transiciones de emisión y absorción son relativamente insensibles al material huésped., las intensidades de estas transiciones son débiles, la vida útil de los estados metaestables es larga y las eficiencias cuánticas tienden a ser altas, excepto en soluciones acuosas. Estas propiedades resultan de la naturaleza de los estados involucrados en estos procesos y conducen a excelentes rendimientos de los iones de tierras raras en muchas aplicaciones ópticas (D. A. Atwood, 2012; Feng Song et al,2001).

Las características de los dispositivos luminiscentes se derivan de las propiedades ópticas de las combinaciones ión-huésped utilizadas: si se tiene la información relevante, es posible determinar con precisión predecir el rendimiento del láser, amplificador o fuente superluminiscente (V. K. Tikhomirov et al; 2012).

Por otro lado, la combinación de la matriz de vidrio dopada de erbio con iones de iterbio mejora las características ópticas en los dispositivos a través de la transferencia de energía de los iones Yb^{3+} a Er^{3+} por el fenómeno de relajación cruzada.

Esto se debe a que el ion Yb^{3+} tiene un diagrama de energía simplificado con $^2F_{7/2}$ (estado fundamental) y $^2F_{5/2}$ (estado excitado), separados por una brecha de energía de 10,000 cm^{-1}, donde se presenta la principal emisión en infrarrojo, larga vida útil y gran sección transversal de absorción en 980 nm, lo que lo hace adecuado como donante de iones para la transferencia de energía, como se muestra en la figura 1 (Yue Cheng et al; 2023).

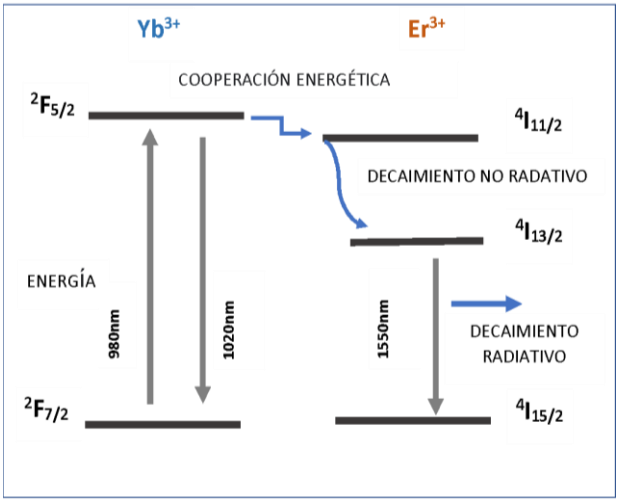


Figura 1 Diagrama simplificado de los niveles de energía del sistema Er^{3+}–Yb^{3+}. Indicando con las flechas las transiciones de absorción y emisión para los iones, el decaimiento no radiativo entre $^4I_{11/2}$-$^4I_{13/2}$, y la transferencia de energía Er^{3+}–Yb^{3+} (Li Shanfeng et al;2010).

En el modelo de co-dopaje Er^{3+}-Yb^{3+}de la Fig. 1, tanto el Er^{3+} como el Yb^{3+}- son excitados a 980 nm, el Yb^{3+} actúa como sensibilizador para las moléculas de Er^{3+} contenidas en la matriz (Jianfeng Tang et al,2018; C. Parthasaradhi Reddy et al, 2020)

Los iones de Yb^{3+} en su nivel excitado $^2F_{5/2}$ permiten la transferencia de iones hacia el estado excitado del Er^{3+} $^4I_{11/2}$, vía cooperación energética, para después tener un decaimiento no radiativo de los iones hacia el nivel inferior $^4I_{13/2}$ del Er^{3+}, y finalmente cayendo radiativamente al nivel basal $^4I_{15/2}$ (Tacheo.S, 1999).

Así se le da al sistema dos formas de bombeo, mediante excitación externa y mediante cooperación energética debida a la sensibilización de ambas tierras raras, mejorando así, la potencia de emisión.

En el presente trabajo se sintetizaron vidrios de fosfato de zinc y se doparon con los iones Erbio e Iterbio, demostrando a través de pruebas Raman, fotolumiscencia y ganancia óptica que son buenos candidatos como amplificadores ópticos.

Metodología

La metodología utilizada para la obtención de vidrios de fosfato de zinc, dopados con distintos iones consta de dos partes: preparación del polvo y obtención del vidrio.

Primeramente, para obtener 5.0g de $Zn_3(PO_4)_2$ se utilizó la siguiente relación molar:

$$3.0ZnO: 2.0\ NH_4H_2PO_4: 1.0\ Zn_3(PO_4)_2$$

Los reactivos en polvo se pesaron y se mezclaron con 10 ml de agua destilada. La mezcla resultante se secó en un horno a 100 °C durante 24 horas, para ser transferida a un crisol y calentada hasta 600 °C en una mufla durante 3 horas. El polvo adquirido se pesó para asegurar que se obtenían 5.0g de fosfato (Zhuping Lio, 2003).

Una vez obtenido el fosfato de zinc, se trabajó con las siguientes concentraciones de los iones Er-Yb mostradas en la tabla 2.

Tabla 2. Relación porcentual de las concentraciones de los iones Er^{3+}-Yb^{3+} para vidrios de $Zn_3(PO_4)_2$.

Muestra	Ion	Concentración (%)
M1	Er-Yb	3.0-1.5
M2	Er-Yb	0.5-1.5
M5	Er	2.5
M7	Er	0.5

Después de pesar la cantidad de dopante, los óxidos de erbio e iterbio se añadieron posteriormente al polvo de fosfato, que luego se mezclaron con 15 ml de agua destilada y se agitaron en un vaso de precipitado. La mezcla se mantuvo a 80 °C durante 24 horas, después se depositó en un crisol y se llevó durante 5 horas a una mufla a 1100 °C. Las cantidades estequiométricas de P_2O_5 para el fosfato de zinc fueron del 58.0%, manteniendo el porcentaje de este compuesto por debajo del 60.0%, evitamos la presencia de enlaces P-O-P, que pueden degradarse por absorción de humedad (R. Zallen, 2008; G. K. Marasinghe et al,1997)

Resultados y discusión

Caracterización por Raman

Las muestras de vidrio se caracterizaron por espectroscopia raman, los espectros obtenidos se representan en la figura 2, en el rango espectral de 200 a 1500 cm^{-1}. Todos los espectros dan características espectrales similares: las bandas fuertes más se encuentran alrededor de 590, 765, 965 y 1050 cm^{-1}. El origen vibracional de las bandas obtenidas en las medidas se ha discutido en la literatura (Y.Lai et al, 2011;S.H. Morgan et al,1987).

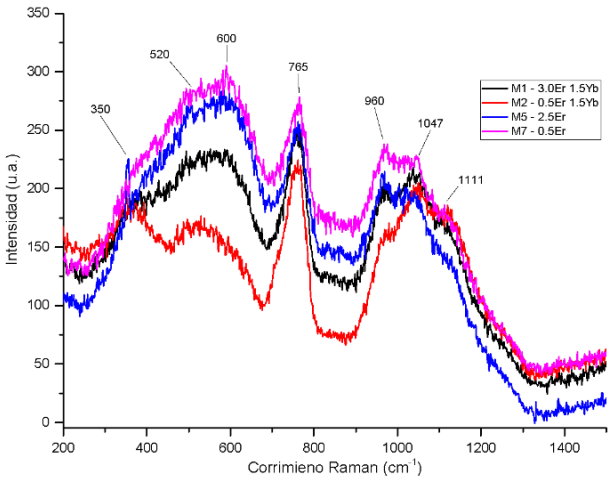


Figura 2. Espectros Raman en vidrios de $Zn_3(PO_4)_2$ a distintas concentraciones de Er^{3+}-Yb^{3+}.

Las bandas que se encuentran 250 a 400 cm^{-1} se deben a la flexión de las unidades PO_4 (Jan Sulc et al; 2016). Las vibraciones de flexión y torsión ocurren en 520 cm^{-1} y pueden ser asignadas a las vibraciones superpuestas que involucran grupos poliédricos de oxígeno y $(P_2O_7)_4$ que son característicos de una estructura de red denominada por grupos pirofosfatos (N.Vedeanu et al; 2008). El hombro que se encuentra en 600 cm^{-1} se puede asignar a la vibración simétrica del P-O-P en Q^2 unidades. La respuesta que se encuentra en el rango medio es decir en la banda que corresponde a 765 cm^{-1}, que se asigna al modo de estiramiento simétrico del enlace puente P-O-P en los grupos Q^1(A.M.B. Silva et al,2010; L. Zhang,2010). La aparición de la banda alrededor 960 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico de las unidades monoméricas Q^0 (I. Ardelean et al; 2007). La banda en 1047 cm^{-1} se atribuye al modo de estiramiento simétrico del enlace no puente O-P-O en los grupos Q^1 (G.S. Henderson; 2003). La banda en 1111 cm^{-1} se atribuye a movimientos de estiramientos simétricos de P-O sin puentes de oxígeno, en los grupos Q^2.

Caracterización por Fotoluminiscencia

La mayor concentración de Yb^{3+} puede mejorar la eficiencia de la transferencia de energía de Yb^{3+} a Er^{3+}, sin embargo, puede resultar en una fuerte de emisión de conversión ascendente y procesos no radiativos debido a la formación de grupos (Zigang Zhao et al;2020). De tal forma, es de suma importancia encontrar la relación óptima entre Er^{3+}- Yb^{3+}. Se preparan vidrios con relaciones diferentes de erbio e iterbio, para observar el comportamiento de la luminiscencia. Los espectros de luminiscencia de los vidrios en la región de longitud de onda de 1400 – 1700 nm, con un láser como fuente de excitación de 975 nm se muestran en la figura 3.

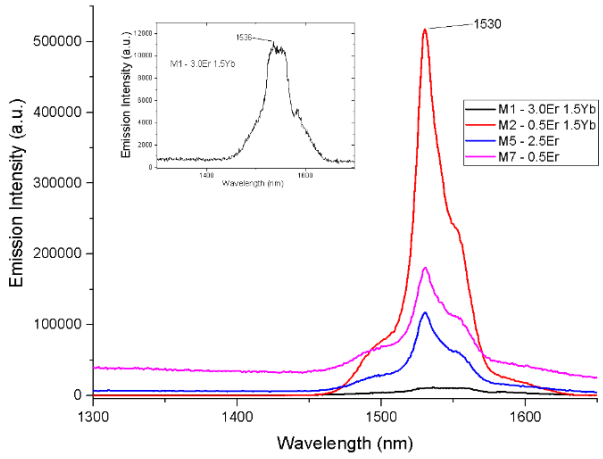


Figura 3. Fotoluminiscencia en vidrios de $Zn_3(PO_4)_2$ a distintas concentraciones de Er^{3+}-Yb^{3+}.

La emisión observada se encuentra en 1530 nm de iones Er que corresponden a transiciones de energía (R.A.A. Silva et al;2022). Se puede observar que para este bloque de muestras analizadas a mayor concentración de Er la luminiscencia disminuye, y al agregar una cantidad específica de Yb la luminiscencia incrementa notablemente, logrando determinar para este grupo de vidrios que la concentración de Er tiene que ser relativamente menor que la de Yb, ya que a mayor concentración de Er y manteniendo la Yb igual, la luminiscencia disminuyo notablemente.

Ganancia óptica

Para la determinación de la ganancia óptica se hace uso de un analizador de espectros óptico (OSA), donde se cuantifica la potencia de una fuente de luz en un determinado intervalo de longitudes de onda. En este caso se hace incidir sobre las muestras un láser de bombeo a 980 nm y un haz de señal a 1550nm.

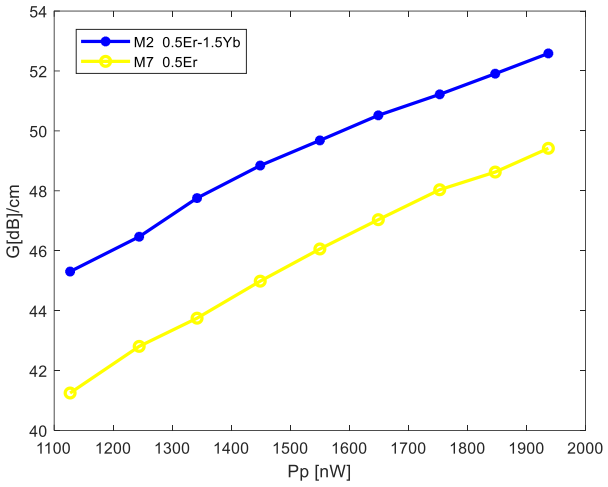


Figura 4. Ganancia óptica (dB) – Potencia de bombeo absorbida (nW) para vidrios de $Zn_3(PO_4)_2$ a 0.5Er-1.5Yb y 0.5Er.

En la figura 4 se observa una comparación de la ganancia para una muestra monodopada con 48 dB/cm de ganancia y una muestra codopada con 53dB/cm. Se puede confirmar lo antes analizado en la caracterización por fotoluminiscencia en cuanto al codopaje de estos iones.

Conclusiones

La idea de encontrar nuevos materiales para incrementar las propiedades ópticas en vidrios utilizados en dispositivos como diodos LED, amplificadores ópticos sensores y láseres, al dopar vidrios con tierras raras, es posible. Como se pudo observar la utilización de los iones erbio e iterbio presentaron cambios significativos en las caracterizaciones realizadas.

En los estudios Raman se observó un cambio significativo cuando se incrementa la concentración de Er dando como respuesta que a mayor cantidad de Er la intensidad en las bandas vibracionales disminuye, para estas muestra la fotoluminiscencia también decremento, esto debido a la saturación del Er en el vidrio de tal forma que este se puede atribuir a una rápida recombinación de la energía dando como resultado una disminución de la luminiscencia.

En el caso de obtener vidrios con una concentración de Yb y variar la concentración de Er, se puede observar el mismo fenómeno al menos para la luminiscencia en donde se observó que la muestra con menor concentración de Er con respecto al Yb su respuesta es considerable tanto para la que contiene mayor concentración de Er con respecto al Yb la luminiscencia es muy baja.

Para el caso de Raman esto no presenta la misma tendencia sin embargo la muestra con menor concentración de Er con respecto al Yb las bandas vibracionales están mejor definidas en 350 y 520 cm^{-1} que son resultado de la flexión y torsión de estas bandas, de tal forma que estas bandas contribuyen al incremento de la luminiscencia del material.

En cuanto a las pruebas obtenidas con el analizador de espectros donde determinamos la ganancia neta, la muestra M2 correspondiente a la concentración de 0.5Er-1.5Yb presenta un incremento de ganancia con la correcta relación de Er^{3+}-Yb^{3+}.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México).

Referencias

A.M.B. Silva, R.N. Correia, J.M.M. Oliveira, M.H.V. Fernandes, (2010). Structural characterization of TiO_2–P_2O_5–CaO glasses by spectroscopy *J. Eur. Ceram. Soc,* 30,1253-1258.

A. Moguš-Milanković, L. Pavić, S.T. Reis, D.E. Day, M. Ivanda, (2010). Structural and electrical properties of Li_2O–ZnO–P_2O_5 glasses *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 715-719.

Chou T.W., Mylswamy S., Liu R.S., Chuang S. Z., (2005). Eu substitution and particle size control of Y_2O_2S for the excitation by UV light emitting diodes, *Solid State Communications,* 136, 205-209.

C.Parthasaradhi Reddy, R. Ramaraghavulu, T. Kalpana, J Gajendiran, (2020). Energy transfer induced enhancement in NIR luminescence characteristics of Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped sodium zinc bismuth fluorophosphate glasses*, Optical Materials*, 100, 109616.

D. A. Atwood, (2012). The rare earth elements: Fundamental and applications, Wiley,Chichester, Inglaterra.

Feng Song, Guangyin Zhang, Meiru Shang, Hao Tan, Jia Yang, Fanzhen Meng, (2001). Three-photon phenomena in the upconversion luminescence of erbium–ytterbium-codoped phosphate glass. *Appl. Phys. Lett.*179(12): 1748–1750.

G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. Ray, D. Day, M. G. Shumsky, W. B. Yelon, C. H. Booth, P. G. Allen, and D. K. Shuh, (1997). Structural features of iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 222(1-2), 144–152.

G.S. Henderson, R.T. Amos, (2003). The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids, 3*28, 1-19.

I. Ardelean, D. Rusu, C. Andronache, V. Ciobotă, (2007). Raman study of xMeO·(100 – x)[P_2O_5·Li_2O] (MeO ⇒ Fe_2O_3 or V_2O_5) glass systems *Mater. Lett.,* 61, 3301-3304.

Jan Šulc, Richard Švejkar, Helena Jelínková, Karel Nejezchleb, Karel Nitsch, Antonín Cihlář, Robert Král, Martin Ledinský, Antonn Fejfar, Miroslava Rodová, Petra Zemenová, and Martin Nikl, (2016). Phosphate content influence on structural, spectroscopic, and lasing properties of Er,Yb-doped potassium-lanthanum phosphate glasses, *Optical Engineering,* 55(4), 047102.

J.C. Bozelli, L.A.D.O. Nunes, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, (2010). Erbium and ytterbium codoped titanoniobophosphate glasses for ion-exchange-based planar waveguides*, J. Am. Ceram. Soc*.93,2689.

Jianfeng Tang, Yawen Huang, Maojun Sun, Jie Gou, Yu Z hang, Guannan Li, YunChuan Kang, Jun Yang, Zhuohao Xiao, (2018). Spectroscopic characterization and temperature-dependent upconversion behavior of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped zinc phosphate glass, *Journal of Luminescence* 197, Pages 153-158.

J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, (1998). Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses *J. Non-Cryst. Solids*, 223, 21-31.

L. Zhang, R.K. Brow, M.E. Schlesinger, L. Ghussn, E.D. Zanotto, (2010). Glass formation from iron-rich phosphate melts *J. Non-Cryst. Solids,* 356, 252-1257.

R.A.A. Silva, N.F. Dantas, R.F. Muniz, A.M.O. Lima, F. Pedrochi, A. Steimacher, M.J. Barboza, (2022). Optical and spectroscopic properties of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped calcium borotellurite glasses, *Journal of Luminescence* 251,119239.

R. Zallen, (2008). The physics of amorphous solids, John Wiley & Sons.

S. H. Morgan, R. H. Magruder, and E. Silberman, (1987). Raman spectra of rare-earth phosphate glasses, J. *Am. Ceram. Soc.* 70(12), C-378–C- 380.

Taccheo, S., Sorbello, G., Longhi, S. et al., (1999). Measurement of the energy transfer and upconversion constants in Er–Yb-doped phosphate glass*. Optical and Quantum Electronics* 31, 249–262.

V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov, (2012). Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence*, Solar Energy Materials and Solar Cells* ,100, Pages 209-215.

Y. Lai et al., (2012). Raman spectra study of iron phosphate glasses with sodium sulfate, *J. Mol. Struct,* 1013, 134–137.

Yue Cheng, Chunlei Yu, Hehe Dong, Shikai Wang, Chongyun Shao, Yan Sun, Shiyu Sun, Yujing Shen, Jimeng Cheng, Lili Hu, (2023). Spectral properties of ultra-low thermal expansion Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped phosphate glasses, *Ceramics International,*49, Pages 18305-18310.

Zigang Zhao, Bingtao Zhang, Yanbing Gong, Yifan Ren, Mingming Huo, Yong Wang, (2020). Concentration effect of Yb3+ ions on the spectroscopic properties of high-concentration Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped phosphate glasses. *Journal of Molecular Structure,* 1216,128322.

Zhuping Liu, Changhong Qi, Shixun Dai, Yasi Jiang, Lili Hu, (2003). Spectra and laser properties of Er^{3+}, Yb^{3+}: phosphate glasses, *Optical Materials* 21, 789–794.

Fabricación aditiva por impresión 3D de materiales cerámicos, polímeros y materiales compuestos

Hernández Chávez Estrella de Abril[1], Chávez García María de Lourdes[2], Carreto Cortés José Martín Enrique[3], García Mejía Tania Ariadna[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias y Artes para el Diseño, Diseño Industrial, Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Villa Quietud, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04960. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Materiales Cerámicos, Facultad de Química UNAM. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510. México.
[4]Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de ingeniería, UNAM. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510. México.

*Autor para correspondencia: 2162036920@alumnos.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-7895-4056

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
04/septiembre/2023

Palabras clave:
Impresión 3D,
polímeros,
materiales cerámicos

Keywords:
3D printing,
polymers,
ceramic materials

RESUMEN

La fabricación aditiva por impresión 3D permite la elaboración de materiales cerámicos, poliméricos y materiales compuestos, con precisión y complejidad geométrica sin precedentes; abre el camino a funcionalidades nuevas para aplicaciones en la industria y la academia. En este estudio, la impresión 3D por deposición fundida se inició con los polímeros PLA y ABS, base en la preparación de materiales compuestos cerámicos/polímeros para su impresión. En las pastas cerámicas se buscó la impresión con la técnica de extrusión, se estudiaron los parámetros para una preparación de la suspensión estable y libre de aglomerados, como fue la carga y el tamaño de partícula, así mismo, los aditivos como fueron los dispersantes y los aglutinantes. De forma similar, los parámetros de procesamiento fueron considerados, por su influencia en la calidad de fabricación, incluida la altura de la capa, el diámetro de la boquilla, el flujo y la velocidad de impresión.

ABSTRACT

Additive manufacturing by 3D printing allows the production of ceramic, polymeric and compound materials, with unprecedented precision and geometric complexity; paves the way for new functionality for applications in industry and academia. In this study, fused deposition 3D printing started with PLA and ABS polymers, key to the preparation of ceramic/polymer compounds for printing. In the ceramic pastes, printing was sought with the extrusion technique. There was a study on the parameters for a preparation of the stable suspension and free of agglomerates, such as the load and the particle size, along with additives like dispersants and binders. Similarly, processing parameters were considered for their influence on manufacture quality, including layer height, nozzle diameter, flow, and print speed.

Introducción

En la revolución industrial 4.0, la Fabricación Aditiva, FA, por impresión 3D es un tema prioritario para las áreas de investigación y educativas. La FA designa una Terminología Estándar para Tecnologías de Manufactura Aditiva (F2792-12ª ASTM), es el proceso de unir materiales para hacer objetos a partir de datos del modelo 3D, capa sobre capa; a diferencia de las metodologías de fabricación sustractiva, de mecanizado tradicional. La FA o MA es el proceso de diseño de objetos físicos en tres dimensiones a través de un modelo digital, por medio de la impresión 3D, mediante un programa de modelado, en CAD. La impresora lo interpreta e inicia el proceso, sin invertir en métodos de conformado y herramientas. Se elabora un archivo para el diseño de formas no tradicionales de fabricación; con materiales cerámicos, polímeros, metales y materiales compuestos; por medio de la superposición de las capas de impresión para obtener la réplica perfecta (Morcillo et al., 2021), figura 1.

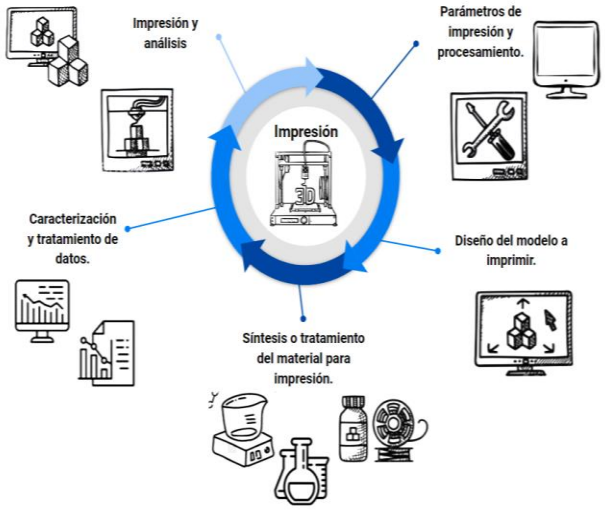


Figura 1. Diagrama de la secuencia de la impresión 3D de materiales.

La FA por impresión 3D se aplica en tecnologías avanzadas en las industrias aeroespacial, automotriz, médica, construcción y otras. Se caracteriza por la facilidad de producir de forma rápida y sencilla cuerpos con libertad, flexibilidad de diseño, eficiencia y reducción de recursos. En la obtención de materiales con geometrías complicadas y variables, difíciles de conseguir con los métodos tradicionales, con el ahorro del ensamblado y el plus del uso de residuos sólidos (Almezhari et al., 2023).

Los procesos de FA se realizan a través del proceso de solidificación del material y las formas de deposición. Las tecnologías de impresión 3D se clasifican en función del proceso y el estado del material. En la norma F42 de la ASTM se especifican siete procesos principales, la extrusión de material, la inyección de material, la inyección de aglutinante, la laminación, la fotopolimerización, la fusión de lecho de polvo y la dispersión de energía dirigida (Kawalkar et al., 2022; Santos et al., 2022).

En la obtención de una pieza, los diseñadores e ingenieros adaptan, optimizan y finalizan los modelos 3D; por medio de softwares de diseño. Meshmixer de Autodesk es un software para trabajar con mallas de triángulos, que permite generar o modificar los diseños 3D para su impresión. (Formlabs. s.f.). Un software de corte denominado laminador convierte el modelo 3D en un archivo de código G que proporciona a la impresora 3D las instrucciones y los parámetros para realizar la impresión (Valdivia, 2020), figura 2.

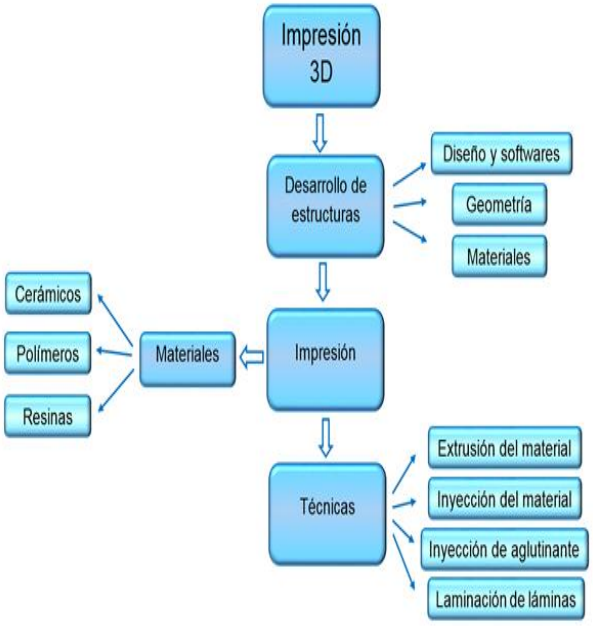


Figura 2. Etapas generales a seguir para la impresión 3D de materiales.

La importancia de la impresión 3D son los materiales, las texturas y las formas en la producción industrial, artesanal e individual. Hay una variedad de plásticos para la impresión 3D, para una aplicación en particular; ésto ayuda en el proceso para obtener un producto determinado. Los termoplásticos como el ABS y el PLA son los prototipos para el procesado por impresión 3D.

La característica que los distingue de los termoendurecibles es el soporte de los ciclos de fusión y solidificación; se calientan para darles la forma deseada, de forma reversible. Por lo que, se reciclan o funden y se reutilizan; aunque con cada ciclo, las propiedades llegan a modificarse (Arunprasath, et al. 2022).

En la producción industrial y en la vida diaria, los cerámicos juegan un papel importante por sus propiedades de resistencia mecánica, al desgaste, a la corrosión, con dureza alta. Es difícil generar piezas cerámicas con geometrías arbitrarias por medio de los procesos de manufactura convencional; la fabricación aditiva provee oportunidades en mercados nuevos; junto con las características cerámicas, por sus estructuras magnéticas, el almacenamiento electroquímico, los componentes biomédicos, los cristales fotónicos y los aerogeles hipocristalinos, entre otros (Tang, et al., 2019).

El propósito de este trabajo fue el diseño de productos cerámicos y termoplásticos, con el uso de tecnologías computacionales, con un enfoque tridimensional para manejar el diseño y las condiciones de procesamiento para la fabricación de estructuras con morfologías uniformes vía la fusión de los termoplásticos y la extrusión de la pasta cerámica. Se estudió la influencia de la composición de la barbotina, con el dispersante y la carga de los sólidos durante la fabricación aditiva. Así mismo, el estudio de la influencia de los parámetros de procesamiento de la impresión 3D.

Materiales, Tipos de Impresión y Diseño

Polímeros

En la extrusión por deposición fundida, FDM, los termoplásticos utilizados son el poli -ácido láctico (PLA), la poliamida (PA), el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el policarbonato (PC) y otros varios. Por lo general, las piezas termoplásticas producidas son componentes que no soportan carga; para superar esta limitación se refuerzan con algún cerámico, para producir compuestos de resistencia alta (Almeshari et al., 2023; Valdivia, 2020).

El poli ácido-láctico (PLA), es un biopolímero termoplástico, su molécula precursora es el ácido láctico. Es biodegradable y biocompatible se aplican en matrices para la regeneración guiada de tejidos como son, los cartílagos, la piel, los huesos, las estructuras cardiovasculares, el intestino y el tejido urinario, entre otros; así como, en el conformado de materiales compuestos para la impresión 3D cerámicos/polímeros para el reemplazo de tejido óseo.

Estos desarrollos se deben a sus propiedades, desde el estado amorfo hasta el cristalino; obtenidos con la modificación de sus isómeros D(-) y L(+); sus pesos moleculares y la copolimerización, entre otros (Valdivia, 2020; Serna et al., 2003). El PLA es derivado de recursos renovables, como la maicena, la caña de azúcar, el trigo o la fécula de patata; es un recurso respetuoso del ambiente y su fácil manejo; lo hace uno termoplástico requerido para la impresión 3D (Bordigon, et al., 2018).

El termoplástico acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) es un copolímero amorfo, de base petroquímica, con propiedades ingenieriles, dentro de las que destacan las resistencias mecánicas altas, al impacto combinado y a la corrosión; con una densidad baja y dureza alta; con tendencia a formar enlaces químicos con componentes externos. El ABS está compuesto por tres componentes diferentes, el acrilonitrilo proporciona rigidez, resistencia a los ataques químicos, térmicos y dureza, con estabilidad a temperaturas altas. El butadieno, aumenta la resistencia al impacto a temperaturas bajas. El estireno ofrece resistencia mecánica, facilidad de procesado, rigidez, brillo y dureza. El ABS permite un proceso de extrusión sencillo, posee temperatura de fusión baja. Debido a estas características, su rigidez y estabilidad se usa en la fabricación de piezas Lego, carcasas de electrodomésticos y componentes de automóvil (Martins, et al., 2016). Su composición química incluye un copolímero de tres monómeros, con un grupo funcional de estireno y nitrilo, el ABS se considera el más favorable para mezclar y mejorar propiedades de otros polímeros (Singh et al., 2023; Bordigon, et al., 2018).

Cerámicos

La fabricación tradicional de cerámica, a gran escala, implica procesos como el hilado, el torneado y el moldeado, así como la colada, que se combinan o sustituyen por completo mediante FA. La extrusión, uno de los métodos de impresión 3D más versátil, es una técnica sencilla, económica y fácil para incorporar materiales nuevos y popular por su costo bajo en comparación con otras técnicas utilizadas en cerámica, como es la estereolitografía (SLA) o el sinterizado selectivo por láser (SLS) (Ordoñez et al., 2019).

Pastas Cerámicas

Las pastas cerámicas contienen arcillas minerales, cuarzo, feldespatos, agua y algunos aditivos orgánicos e inorgánicos. Sus propiedades reológicas son de interés por el proceso para el desarrollo de sus propiedades mecánicas finales.

La barbotina para colada, es una mezcla de arcilla en polvo o de una pasta dispersa en agua para formar una emulsión, se requiere que se mantenga así por un tiempo; denomina barbotina defloculada, es utilizada a nivel artesanal e industrial en ámbitos como la cerámica y el modelado en barro. Para obtener que, la pasta de arcilla levigue o deflocule, a la barbotina se le añade un electrolito, como es el silicato de sodio soluble, carbonato de sodio Darvon o ácido tánico; el más empleado es el primero (Hu, et al., 2021; Ordoñez et al., 2019).

Las arcillas son materiales cerámicos, su procesamiento con FA es complicado, debido a la presencia de agua que modifica sus propiedades ligeramente, desarrolla defectos en el producto final; después de su evaporación, se producen poros, encogimiento, con la reducción de sus propiedades mecánicas (Ordoñez, 2020). Se requiere, el control de burbujas y grumos de la pasta hacia el extrusor. La fabricación de piezas cerámicas avanzadas tridimensionales (3D) libres de defectos no es una tarea sencilla (Lakhdar, et al., 2021).

En el manejo de las pastas cerámicas influyen los cambios climáticos, la temperatura y la humedad. La pasta se comporta de forma distinta a una temperatura alta que a una baja; así como en un entorno de humedad alta, con respecto a otro seco o con humedad baja; esta modificación es pronunciada en los cambios estacionales. Lo idóneo es un lugar con condiciones estables (Ordoñez et al., 2019).

Materiales Compuestos Cerámicos/Polímeros

En la síntesis de los materiales compuestos de cerámico/polímero se encuentra la técnica de encapsulamiento del cerámico en un polímero para realizar un filamento para su impresión. La que ha sido utilizada en el diseño de implantes óseos para la regeneración del hueso humano joven y restauración dental (Jiaxiao, et al., 2023; Reyes, 2019; Juárez, 2017). En particular los andamios preparados a base de HAP/-PLA (hidroxiapatita/poli(ácido-láctico) y la de HAP-b-TCP-PLA (hidroxiapatita- beta-trifosfatocálcico-poli(ácido-láctico), por el método de coprecitación, mediante el control del pH; para la obtención de nanopartículas de 23 a 102 nm, para encapsular al cerámico en el polímero, conformando el biomaterial compuesto para su extrusión en un filamento de 0.75 mm, para obtener andamios para la reparación y el reemplazo de células óseas por impresión 3D (Reyes, 2019; Juárez, 2017).

Tipos de impresión

En la impresión 3D de la de FA, la principal es la extrusión del modelado por deposición fundida, FDM (por sus siglas en inglés); por su costo bajo y sencillez, para fabricación de termoplásticos y materiales compuestos. Otra similar, es la deposición de pasta, PDM; la pasta se inyecta, deposita a temperatura ambiente y solidifica por evaporación de los disolventes (Ordoñez, 2019); utilizada en la impresión de materiales cerámicos. (Valdivia, 2020; Berchon, 2014), fig. 3.

En este trabajo, se utilizaron ambos métodos de impresión, la FDM y PDM, figura 3.

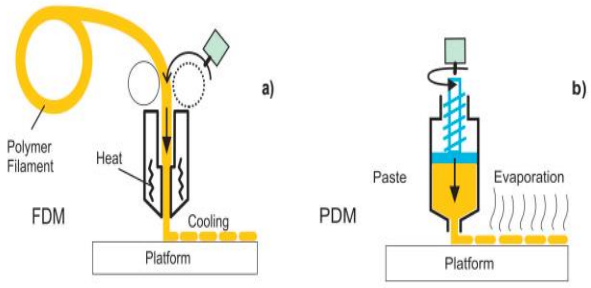


Figura 3. Esquema comparativo de modelado por, (a) Deposición fundida FDM, (b) Deposición de pasta PDM (modificado de A. Ruscitt et al., 2020).

Diseño

Los parámetros necesarios para impresión 3D, requieren ajustes en función de los materiales a modelar. Los parámetros que se tomaron en cuenta en este trabajo fueron los siguientes:

Altura de la capa

La altura de la capa afecta el tiempo de impresión, el detalle y la fuerza. El tiempo de impresión disminuye con la altura, en relación al aumento de la capa; mientras que, el detalle y la fuerza disminuyen. En impresión 3D, la altura de capas es sinónimo de resolución o definición. Una relación baja entre la altura de la capa y el tamaño de la boquilla aumenta la resistencia, porque hay menos espacio entre las capas (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

La recomendación es que la altura de capa sea mínima 25% y máximo 80 % del diámetro de la boquilla. Esto aplica para la mayoría de los materiales.

Temperatura de impresión

La temperatura de impresión es la condición a la que se calienta la boquilla para fundir el material. Cada filamento, viene con las especificaciones recomendadas por el fabricante y el intervalo de temperatura. La cual, afecta la velocidad a la que se desee imprimir, si se requiere reducir el tiempo de impresión, hay que aumentar la cantidad de filamento que se deposita,que requiere de un aumento de temperatura en el extrusor. A su vez, se relaciona con el modelo de la impresora, ya que se requieren parámetros distintos (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

La configuración adecuada se obtiene con base a la experiencia; no existen valores estandarizados de temperatura para la impresión; la ideal se encuentra en función de la calidad y el acabado deseado. Este parámetro es importante, porque cambia la adhesión de la capa y el detalle de formas opuestas. Si la temperatura de impresión aumenta, la adhesión de la capa aumenta, perdiendo el detalle. Al alcanzar la temperatura de fusión, los polímeros tienden a volverse menos viscosos; si la temperatura aumenta aún más, los detalles no serán nítidos (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Para la impresión con polímero ABS, se recomienda una temperatura de 230 a 250°C.

Para el polímero PLA, el intervalo de temperatura de impresión está entre los 190 y 220°C.

Para las pastas cerámicas no hay una boquilla que se caliente, aun así, hay que señalar una temperatura para imprimir, la guía es la temperatura ambiente.

Temperatura de la cama de impresión

La cama caliente es un elemento clave en la impresión 3D. La mayoría de las impresoras 3D cuentan con una; el usuario debe ajustarla. Aunque el PLA no requiere una cama caliente, disponer de una facilita la impresión. En este caso, se recomienda entre 55 y 70 °C (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Una buena adhesión a la cama evita el pandeo o warping, debido a las tensiones internas de los materiales mientras se enfrían. Se recomienda que la base se caliente a una temperatura superior a la transición vítrea del material polimérico (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

La temperatura de transición vítrea, Tg, en los polímeros, es una característica en el diseño de piezas para impresión.

La Tg es la temperatura de transición a la cual el polímero cambia de un estado líquido a uno amorfo, de tal forma que las propiedades físicas del polímero cambian de un estado elástico a uno rígido y quebradizo. La Tg está en función de la velocidad de enfriamiento y el tipo de polímero (Alfonso, 2002)

En el caso de la impresión con el polímero ABS, se utiliza un intervalo de los 80 °C a los 130 °C, para la temperatura de la cama de impresión.

En las pastas cerámicas, la temperatura de la cama no es recomendable; ya que, si se eleva se tendría la contracción de la primera capa de impresión, con la posterior deformación de la pieza.

Enfriamiento de impresión

El enfriamiento de impresión es un parámetro en el control de la velocidad a la que funcionan los ventiladores, no todos los materiales requieren enfriamiento, incluso en algunos disminuye la calidad de la impresión (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

El ABS, no requiere de refrigeración para evitar la separación y deformación de las capas, en algunas ocasiones, los ventiladores de enfriamiento de piezas se usan en un 30 a 50%, cuando los detalles son una preocupación y la temperatura ambiente es alta (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Para el termoplástico PLA, los ventiladores de refrigeración proporcionan calidad de impresión. Un indicador de que la boquilla está demasiado caliente es la incapacidad de la impresora para crear puentes; es decir, se imprime horizontalmente para unir dos partes elevadas de un modelo. Lo que indica que el plástico está tan caliente que no se enfría correctamente. Se recomienda el uso de ventiladores de refrigeración de calidad alta al 100% de velocidad (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Para las pastas cerámicas se recomienda sin ventiladores, el enfriamiento brusco de la pasta llega a fracturarla.

Velocidad de impresión

La velocidad de impresión determina la rapidez con la que se mueven los motores de la impresora; estos motores controlan los ejes X, Y y Z, así como el motor del extrusor (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Reducir la velocidad de la impresión, tanto en el ABS como en el PLA, permite que se solidifiquen. Para cada impresora y el tamaño de la pieza la velocidad varía; aunque, un punto de partida recomendado es para las primeras capas de 20 a 30 mm/s y para las demás de 30 a 60 mm/s. Los perímetros deberán mantenerse bajos y aumentarla durante el relleno.

Para las pastas cerámicas es recomendable utilizar velocidades de impresión bajas tanto en la inicial como la de relleno, de 10 a 25 mm/s.

Retracción

La velocidad de retracción ajusta la rapidez con la que la impresora expulsa el filamento hacia atrás antes de que se desplace. Este ajuste es fundamental para reducir los hilos y mejorar la calidad de la impresión. Si la velocidad es demasiado lenta, es posible que aparezcan hilos y manchas antiestéticas en las impresiones. Los materiales, ABS y PLA, funcionan bien con una distancia de retracción de los 0.5 a 3 mm y velocidad de 25 mm/s (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Para la impresión de pastas cerámicas, la velocidad de retracción debe ser mayor que la velocidad de desplazamiento del material, por lo que se utiliza a velocidades superiores a 55 mm/s.

Adherencia de la placa de impresión

Las formas distintas de verificar que el material se está adhiriendo a la placa correctamente, será previo a la impresión; este proceso se ayuda de una falda que es un contorno que rodea la pieza a imprimir y que no la toca. La que es útil para depurar el extrusor, para fomentar un flujo uniforme de material antes de comenzar una impresión. Aunque no soporta la impresión, es útil para el flujo de material, la nivelación de la cama, la adhesión de la capa y otras propiedades de la capa establecidas en el laminador.

Es recomendable utilizar una falda con cualquier impresión. (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018). Los parámetros para establecer una falda, son: el recuento de líneas de falda que define el número de líneas impresas en el contorno. Generalmente, incluso una línea sola de falda es suficiente; aunque, si el área de impresión es pequeña, es posible que no se produzca una depuración adecuada. En tal caso, tres líneas son ideales para garantizar la depuración.

Soportes

Los soportes en el modelo 3D, son estructuras que sobresalen de la base de la impresión o desde una parte de la pieza. Con la impresión 3D se obtienen voladizos, son zonas al aire de hasta 45° de inclinación. En función de la pieza y del material para imprimir; con PLA, es posible que la pieza resista inclinaciones superiores a los 45° sin que afecte. Lo ideal son soportes a 45°, que se logren adaptar a 50° o 60° con relación al diseño a imprimir (Valdivia, 2020; Bordignon et al., 2018).

Metodología

Materiales

Los filamentos de PLA y ABS fueron de grado comercial para aplicaciones de impresión 3D, con una longitud media de 90 mm y un diámetro de 7.9 mm.

La pasta cerámica está codificada como KTD-7 de ARCICOR, para una temperatura de trabajo máxima de 1050 °C. La barbotina se preparó con 3.5 Kg de la pasta cerámica, con un tamaño de partícula a 125 µm; a la mitad de la pasta se le adiciona 1 lt de agua, con agitación constante y vigorosa, cuando la pasta de vuelve densa y con grumos se le adicionan 10 ml de silicato de sodio, Na_2SiO_3; con posterior adición de 1 lt más de agua y 10 ml de Na_2SiO_3; se determina la densidad idónea, alrededor de 1.7 mg/ml para, filtrar y madurar la pasta, por lo menos una semana antes de su uso final; por último se tamiza, para asegurar que esté libre de grumos, basuras o piedritas.

Equipo

Impresora 3D Flashforge Creator Pro, Precisión 0.1-0.4 mm, con un tamaño de impresión 200 x 148 x 150 mm.

Impresora 3D Makermex, modular MM1 238, con módulo de pastas, extrusor Mi 00453.

Muflas de 1200°C.

Impresión 3D con base en la extrusión

Los datos del objeto diseñado se guardaron como archivos de estereolitografía (STL) y se cortaron con el software Ultimaker Cura para generar rutas de impresión.

Los parámetros de impresión se configuraron para que la tasa de flujo de extrusión que es la que sale de la boquilla y coincida con la tasa de deposición volumétrica, con precisión para garantizar una densidad de relleno del 100 % de las muestras.

La velocidad de flujo estuvo controlada por la velocidad de rotación del tornillo excéntrico; mientras que, la velocidad de deposición estuvo determinada por la velocidad de impresión (mm/s); en cuanto a la altura de la capa y la distancia entre las líneas se calcularon al estándar con un valor aproximado de 0.9 (la raíz cuadrada de 1/4 PI) del diámetro de la boquilla.

Las estructuras cerámicas se imprimieron con un aparato de deposición robótico diseñado por MakerMex, México. Los ejes de control de movimiento, X, Y y Z, fueron proporcionados por el sistema del pórtico y, un conjunto de entrega de material que comprendió un dispensador de tornillo excéntrico fijo a la etapa de movimiento del eje Z.

Desarrollo Experimental

La primera etapa fue la impresión con polímeros, PLA y ABS, para adaptar los equipos de impresión, se indagó el software adecuado para el ajuste de las impresoras 3D, en la obtención de piezas pequeñas.

La segunda etapa fue el acondicionamiento del módulo para la impresión de la pasta. El módulo de extrusión de pastas de la MM1 funcionó mediante un mecanismo que utiliza una jeringa como contenedor del material a extruir, un tubo de nylon calibre 20Fr conductor del material y boquillas instaladas en el cabezal intercambiable de la MM1.

La suspensión extruida se depositó sobre la cama a través de una boquilla cilíndrica a medida que se movió el sistema de pórtico X-Y. En este caso, se utilizaron boquillas de calibre 16G y 14G a una velocidad de deposición de 10–20 mm/s. Una vez impresa la pieza, las estructuras de soporte se retiraron con cuidado. La muestra en estado verde se secó a temperatura ambiente 24 h, para eliminar el agua residual, posterior a esta etapa, se elevó la temperatura de forma gradual para la cochura de la pieza cerámica.

Secuencia de impresión

La impresión se inició con el modelado 3D de objetos diferentes para cada tipo de material. En el diseño se utilizaron softwares diferentes. El Rhinoceros 3D, una herramienta de software para modelado en tres dimensiones.

El Meshmixer es un software que permite comprobar la imprimibilidad y la orientación de los modelos 3D, el que se utilizó como generador de soportes y editor del modelo. Y, el Ultimaker Cura, una aplicación diseñada para impresoras 3D, con la que se modificaron los parámetros y los materiales para la impresión para su transformación posterior al código G.

Impresión ABS

El polímero ABS es uno de los polímeros más complicados para su impresión, en la primera prueba, los parámetros a tomar en cuenta fueron, la altura de la capa de 0.6 mm; la temperatura de impresión a 230 °C; la cama de impresión a 85 °C; los ventiladores para el enfriamiento de la impresión, al 60 %; la velocidad de impresión a 70 mm/s y la de retracción a 25 mm/s, con una distancia de 1 mm.

El resultado de la primera impresión fue un modelo frágil, debido a que las capas se imprimieron como si fuera una malla abierta lo que le restó estructura al modelo. Este tipo de problema es común en la impresión, denominado falta de extrusión, provoca espacios vacíos o capas faltantes donde falta filamento. La causa para este problema fue el diámetro del material que, estuvo ajustado en el software para 1.75 mm, cuando en realidad medía 3 mm; este parámetro se corrigió para las impresiones subsecuentes, figura 5, a).

En la segunda impresión se ajustó el valor del diámetro a 3.0 mm; así mismo, se realizó una prueba de velocidad a una velocidad menor, la cual, se ajustó a 60 mm/s. De esta forma, la impresión de las capas se mantuvo alineadas; en comparación con la primera prueba, la alineación se mejoró de la primera prueba; se observan aún huecos visibles, figura 5, b).

En la tercera prueba, los parámetros a controlar fueron, la altura de la capa de 1.5 mm; la temperatura de impresión a 230°C; la cama de impresión a 95°C; los ventiladores para el enfriamiento de la impresión, al 30%; la velocidad de impresión a 50 mm/s y la de retracción a 25 mm/s, con una distancia de 1 mm; en este caso se obtuvieron impresiones de la pieza consolidada, homogénea, sin vacíos, capas faltantes o huecos visibles, figura 5 c).

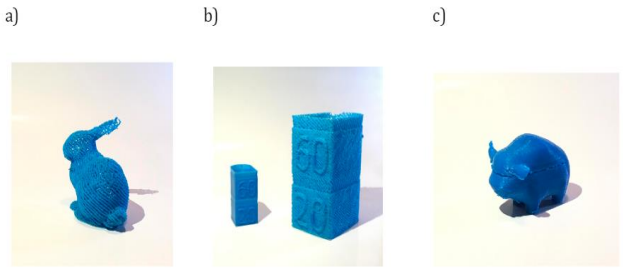


Figura 5. Impresión de piezas con el polímero ABS, (a) modelo frágil capas separadas; (b) capas alineadas con huecos visibles; (c) impresión con capas alineadas y definidas.

Impresión PLA

La impresión con el polímero PLA, partió de algunos parámetros utilizados en la impresión con ABS; como fueron, la altura de la capa a 1.5 mm; la velocidad de impresión en 50 mm/s y la de retracción de 25 mm/s; con una distancia de 1 mm. Para los factores restantes, se hicieron pruebas en donde se eligieron los adecuados, como fueron la temperatura de impresión, que se estableció en el intervalo de 190 a 210°C; mientras que la cama de impresión se fue ajustando de forma gradual hasta, a 80 °C; en cuanto a, los ventiladores se dejaron al 100 % para el enfriamiento de la impresión, figura. 6.

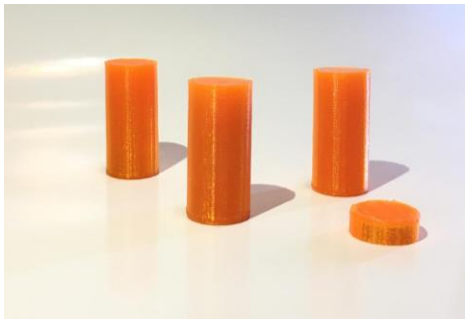


Figura 6. Impresión de piezas del polímero PLA.

Impresión de la Pasta Cerámica

La impresión de la pasta cerámica requirió de menos parámetros en comparación con la impresión de los polímeros. En la impresión de las pastas cerámicas, el reto, es su preparación previa, la que está en función de la fluidez y a su vez ésta, de la densidad, figura 7.

Las pruebas de impresión para la barbotina, con una densidad alta, se realizaron con las boquillas de calibre, 14 G y 16 G. Por otra parte, para la pasta con una densidad baja, esto es, la más fluida, con la boquilla 14 G.

Para la barbotina densa, la fluidez de la pasta evitó darle forma al modelo de impresión; por lo cual se ajustó con una boquilla calibre 16 G; para que, el hilo de la barbotina fuera delgado, esta modificación le dio estructura al modelo 3D, aunque, no permitió detalles finos, aun así, se obtuvieron capas delimitadas, figura 7 (a).

La barbotina, en una segunda etapa, se dejó a la intemperie para eliminar el agua excedente, para obtener una pasta más densa, la impresión se realizó, con ayuda de una boquilla 14 G, las capas resultaron delimitadas y gruesas, generando una estructura compacta y resistente, figura 7 (b).

En la última etapa, se utilizó la barbotina más fluida y se decidió probar con la boquilla de punta metálica de un calibre similar que la plástica, de 14 G/0.5 in. La impresión, con la punta de metal permitió que el material fluyera, sin derramarse y, a su vez, proporcionó una textura lisa, tersa y uniforme; este tipo de textura no se obtuvo con las dos combinaciones previas, figura 7 (c).

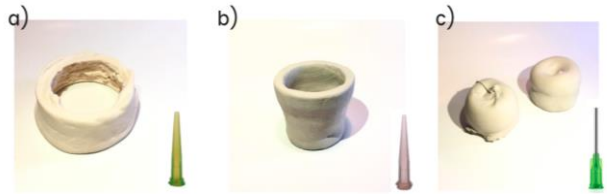


Figura 7. Impresión de piezas con pasta cerámica,
(a) barbotina densa con boquilla calibre 14 G; (b)barbotina fluida con boquilla calibre 16 G; (c)barbotina fluida con boquilla calibre de punta metálica 14 G/0.5 in.

La secuencia de impresión 3D para las pastas cerámicas se muestra en el esquema de la figura 8.

Figura 8. Secuencia de impresión 3D de las Pastas Cerámicas.

Resultados y discusión

Impresión de los termoplásticos ABS y PLA, parámetros experimentales

Los parámetros de impresión elegidos para el termoplástico ABS, después de las pruebas preliminares, fueron la altura de la capa de 1.5 mm; la temperatura de impresión a 230 °C; la temperatura para la cama de impresión a 95 °C; los ventiladores para el enfriamiento de la impresión, al 30%; la velocidad de impresión a 50 mm/s y la de retracción a 25 mm/s, con una distancia de 1 mm, figura 9.

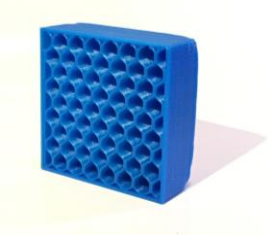


Figura 9. Pieza impresa en ABS, con los parámetros elegidos en los resultados.

Para la impresión del polímero ABS, con los parámetros, correspondientes a la tercera prueba, se obtuvieron piezas consolidadas, homogéneas, sin vacíos, ni capas faltantes o huecos visibles. En este caso, los parámetros clave fueron la temperatura de impresión, la temperatura de la cama y el enfriamiento moderado; junto con los otros parámetros permitieron la impresión del ABS.

En la impresión del biopolímero termoplástico PLA, los parámetros fueron altura de la capa 1.5 mm; la temperatura de impresión 190 °C y la de la cama de impresión a 60 °C; los ventiladores para el enfriamiento de impresión, al 100%; la velocidad de impresión 50 mm/s y la de retracción 25 mm/s, con una distancia de 1 mm.

La impresión del polímero PLA, los parámetros clave fueron la temperatura de impresión; el aumento y el ajuste gradual de la temperatura de la cama de impresión, junto con los ventiladores para el enfriamiento de la impresión al cien por ciento. Una vez determinados los parámetros de impresión, el PLA es de manejo sencillo, la impresión de capas es continuo y homogéneo; sin dejar espacio entre los filamentos depositados; es de costo bajo, tanto del material, como por el ahorro en la reducción de los tiempos de impresión; su temperatura de impresión es baja; ayuda en la obtención de diseños complejos; por lo que lo hace uno de los termoplásticos más requerido para la impresión 3D.

Pasta cerámica, parámetros experimentales

Los parámetros para la impresión con la barbotina más densa fueron: el diámetro de la boquilla de 1.2 mm; la altura de la capa a 0.8 mm; la temperatura de impresión a 24 °C, mientras que la de la cama de impresión, fue apagada; así como los ventiladores para el enfriamiento de impresión; la velocidad de impresión 15 mm/s; sin velocidad de retracción. El calibre de la boquilla utilizada fue 14 G, fig. 7, a). De esta manera la pasta fluyó de forma natural hacia la cama de impresión. Lo que se buscó con este diseño fue conocer las condiciones para controlar la fluidez de la pasta para la impresión, por lo que no requirió enfocarse en los detalles de la pieza.

Los parámetros para la impresión de la barbotina más fluida fueron, el diámetro de la boquilla a 0.9 mm la altura de la capa en 0.5 mm; la temperatura de impresión fue el ambiente 24 °C y la de la cama de impresión, apagada; los ventiladores para el enfriamiento de impresión, apagados; la velocidad de impresión a 12 mm/s; sin velocidad ni distancia de retracción. Con la boquilla de calibre 16 G o 14 G/0.5 in; ambas boquillas fueron las adecuadas para este tipo de pasta. fig. 7 b) y c).

Proceso de secado y sinterizado

En la impresión de las pastas cerámicas, la clave es contar con una suspensión de la barbotina sin flocular; para lo cual requirió del uso del defloculante adecuado, en este trabajo se utilizó el silicato de sodio; con lo que se contó con una fluidez que durante la extrusión no fuera demasiado líquida o con sólidos en exceso que taparan el extrusor y las boquillas en la impresión; así mismo, que la deposición y el secado de las capas del material fuera gradual.

La adición de silicato de sodio presentó un efecto positivo sobre la pasta, evitó la floculación de los polvos. Además, en la preparación de la barbotina fue importante adicionar los polvos de forma progresiva y lenta a la solución líquida, junto con el aditivo; de tal forma que la formulación contuviera la cantidad del líquido requerido para impregnar los sólidos, de esta forma se permitió una pasta consistente, para provocar que el extrusor inyectara la barbotina para la impresión final a través de la boquilla de forma fluida sin grumos y estable para su impresión.

Las piezas cerámicas, después del proceso de impresión, fueron expuestas a secado al aire por 24 h, para su posterior cochura en un horno con atmósfera de oxígeno a presión atmosférica, desde temperatura ambiente, con aumento de forma gradual y lenta, hasta 100 °C; a esa temperatura se mantuvo, por 1 h; para continuar el incremento lento y constante hasta 1100 °C; las piezas se conservaron a esa temperatura, durante 1 h.

Las rampas de temperatura fueron de 10 °C/min durante el proceso de calentamiento, mientras que 15 °C/min en el proceso de enfriamiento. Durante el procesamiento térmico, la cantidad de agua por evaporación fue gradual y controlada, para evitar fracturas, grietas, poros y porosidad en las piezas finales.

En la fabricación de las piezas por impresión 3D, tanto para los termoplásticos como para los materiales cerámicos, es clave la obtención como el estudio del efecto de los parámetros de impresión, en este trabajo la velocidad de deposición y la de retracción, la altura de la capa, la temperatura de la impresión y de la cama de impresión, son clave en la determinación de piezas consolidadas, continuas, homogéneas, sin vacíos, espacios ni capas faltantes entre los filamentos depositados; así mismo la orientación del modelo y la presencia de estructuras de apoyo, entre otros.

Conclusiones

Para la impresión de los termoplásticos PLA y ABS, los factores clave son sus temperaturas de deposición y de la cama; así como el efecto del enfriamiento de las piezas.

El método de impresión 3D basados en extrusión es un método de impresión directa de pastas cerámicas de forma libre, que ofrece una alternativa de costo bajo y sencillo a la impresión de cerámicos por otros métodos como la impresión láser. Los parámetros de impresión son menores a los de la impresión de los termoplásticos.

La aportación de la impresión 3D a los materiales cerámicos, es una herramienta alternativa al formado industrial y artesanal. Una clave para la impresión de pastas cerámicas es conocer y acondicionar la barbotina por medio del defloculante adecuado para contar con una suspensión con una densidad que permita la fluidez para la impresión.

Las perspectivas de futuro en el ámbito de la impresión 3D de materiales cerámicos, polímeros y materiales compuestos son prometedoras. La impresión 3D tanto en extrusión, como el modelado por deposición fundida, son métodos sencillos y rentables. Las perspectivas futuras requieren avances en la tecnología de boquillas y materiales para mejorar la velocidad, precisión y resolución de la deposición.

En la investigación actual y futura de materiales el enfoque es optimizar los parámetros de impresión para mejorar la calidad y la eficiencia del proceso de impresión. La impresión de pastas incluye las propiedades físicas y químicas de fluidez y consistencia de la pasta para la extrusión.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (PAIP, 5000 9038). Los autores desean agradecer en particular el apoyo de la Q. Abigail Rodríguez González.

Referencias

Arunprasath, K., Vijayakumar M., Ramarao, M., Arul, T.G., Peniel Pauldoss, S., Selwin, M., Radhakrishnan, B., Manikandan, V. (2022). Dynamic mechanical analysis performance of pure 3D printed polylactic acid (PLA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS), *Materials Today: Proceedings 50*, 1559–1562. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.113

Almeshari, B., Junaedi H., Baig, M., Almajid, A. (2023). Development of 3D printing short carbon fiber reinforced polypropylene composite filaments, *J. Mater Research Technol, 24*, 16-26 https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.198.

Berchon, M., Luyt, B. (2016). Impresión 3D, Editorial Gustavo Gili, SL, Barcelona. ISBN: 978-84-252-2855-1

Bordignon, F., Iglesias, A.A., Hahn, A. (2018). Diseño e impresión de objetos 3D. UUNIPE Editorial Universitaria. Libro digital. ISBN 978-987-3805-35-6.

Hu, F., Mikolajczyk, T., Pimenov, D.Y., Gupta, M.K. (2021). Extrusion-Based 3D Printing of Ceramic Pastes: Mathematical Modeling and In Situ Shaping Retention Approach. *Materials, 14*, 1137. https://doi.org/10.3390/ma14051137.

Jiaxiao, S., Xie, B, Zhu, Z. (2023). Extrusion-based 3D printing of fully dense zirconia ceramics for dental restorations. *J. European Ceram. Soc., 43*, 1168-1177. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.076.

Juárez, D.E., (2017) Andamios por impresión 3D, con base en nano-hidroxiapatita y ácido poliláctico, en la regeneración ósea: Síntesis y Propiedades Mecánicas. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.

Kawalkar, R., Kumar, H., Lokhande, S. P. (2022) A review for advancements in standardization for additive Manufacturing, *Materials Today: Proceedings 50*, 1983–1990, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.333.

Lakhdar, Y., Tuck, C., Binner, J., Terry A., Goodridge R. (2021). Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science 116* 100736. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736.

Morcillo, K.B., Mero, E-A., Ortiz, M.M. (2021). Impresión 3d como eje de desarrollo en la industria 4.0 3d printing as a pillar of development in industry 4.0. Serie Científica de la Universidad de las Ciencias Informáticas, 14, 151-160. ISSN: 2306-2495 RNPS: 2343. http://publicaciones.uci.cu.

Ordoñez, E., Gallego, J.M., Colorado, H.A. (2019). 3D printing via the direct ink writing technique of ceramic pastes from typical formulations used in traditional ceramics industry. *Applied Clay Science 182*, 105285, https://doi.org/10.1016/j.clay. 2019.105285

Pereira, G., Resendeda, S., Gonsalves, de S. (2016). Caracterización de las propiedades mecánicas de los cuerpos de prueba ABS confeccionados con diferentes parámetros de extrusión vía impresión 3D. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 17, 303-309.

Reyes, A.B. (2019). Síntesis de hidroxiapatita y β-fosfato tricálcico, en la elaboración de biomateriales, con ácido poliláctico, por impresión 3D para la regeneración ósea. [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México].

Ruscitti, A., Tapia C., Rendtor, N. M. (2020. A review on additive manufacturing of ceramic materials based on extrusion processes of clay pastes. *Cerâmica 66*, 354-366. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663802918.

Santos, J., Kalinke, C., Gomes da Rocha, R., Pessoa, D., Oliani, V.A., Alves, J., Angnes, L., Richter, E.M. Campos B, Abarza R.A. (2022). *Anal. Chem., 94*, 6417−6429. https://doi.org/10.1021/ acs.analchem.1c05523.

Serna, C., Rodríguez, de S., Albán, A. (2003). Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones, *Ingeniería y Competitividad, 5*, 16-26.

Singh, P., Katiyar, P., Singh, H. (2023). Impact of compatibilization on polypropylene (PP) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blend: A review. *Materials Today: Proceedings 78*, 189–197. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.350.

Tang, S., Yang, L., Li, G., Liu, X., Fan, Z. (2019). 3D printing of highly-loaded slurries via layered extrusion forming: Parameters optimization and control. *Additive Manufacturing 28*, 546–552. https://doi.org/10.1016/ j.addma.2019.05.034

Valdivia, C. (2020). Impresoras 3D: el futuro del modelado. *Revista Digital de ACTA*, 1-19. CEDRO, ACTA Editorial.

Vargas, L, odríguez, A., Ramírez, R.A. (2020). Optimización experimenal de los parámetros de fabricación sobre las propiedads mecánicas de piezas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) impresas en 3D, *Revista Espacios, 41*, 9-22. ISSN: 0798-1015

Síntesis de geopolímeros en bulto y porosos de escoria de alto horno con residuo de perlita activados con NaOH

López Romero Roberto Yair*, Chávez García María de Lourdes, Robles Cruz Marlene, Méndez Fregoso Héctor Gerardo

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de cerámica. Escolar No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: roberto.yairsh@gmail.com ORCID *: 0009-0009-8141-147X

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
03/Octubre/2023

Palabras clave:
Geopolímero, aluminosilicatos, sustituyente al cemento

Keywords:
Geopolymer, Aluminosilicate, cement substitute

RESUMEN

El propósito del trabajo fue preparar geopolímeros con una relación de 9:1 de escoria de alto horno (EAH) con residuo de perlita (LH); en bulto y porosos, activados con NaOH 6M; optimizando las condiciones de síntesis para obtener una resistencia a la compresión máxima; similar o mayor a la del cemento Portland ordinario. El diseño de experimentos Taguchi se realizó con los factores variables de temperatura de curado, tiempo de reacción, relación líquido/sólido (L/S), para obtener geopolímeros control de perlita, EAH:perlita, 9:1 y EAH:LH, 9:1. Los datos respuesta se analizaron con el software minitab 18. Los precursores se caracterizaron por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectroscopía de absorción infrarroja. La resistencia a la compresión máxima para los geopolímeros fue para EAH:perlita de 14.6 MPa; EAH: LH de 13 MPa y los porosos EAH: LH de 2 MPa; valores que corresponden al del concreto ligero (ASTM C331).

ABSTRACT

The purpose of this work was to prepare geopolymers with a 9:1 ratio of blast furnace slag (BFS) with perlite residue (LH); bulk and porous, activated with NaOH 6M; optimizing the synthesis conditions to obtain maximum compressive resistance; similar to or greater than that of ordinary Portland cement. The Taguchi design of experiments was performed with the variable factors of curing temperature, reaction time, liquid/solid ratio (L/S), to obtain perlite control geopolymers, BFS:perlite, 9:1 and BFS:LH, 9 :1. Response data were analyzed with minitab 18 software. Precursors were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, and infrared absorption spectroscopy. The maximum compressive resistance for the geopolymers was 14.6 MPa for BFS: perlite; BFS: LH at 13 MPa and the porous BFS: LH at 2 MPa; values that correspond to that of lightweight concrete (ASTM C331).

Introducción

El aumento de la población a nivel mundial genera la necesidad de proyectos de urbanización y la necesidad de infraestructura para la vivienda y el desarrollo. El cemento Portland es utilizado en la industria de la construcción, como un conglomerante hidráulico, debido a sus propiedades; lo que indica que, al entrar en contacto con agua forma una pasta que fragua, endurece y conserva su resistencia y estabilidad, incluso bajo el agua, por lo que es usado como aglutinante. Esta propiedad, junto con otras, como son la resistencia a sulfatos, ácidos y álcalis, hace que el cemento Portland, cP, sea la sustancia manufacturada más consumida en el planeta; tal que, el sector industrial de producción de cemento ocupe el tercer lugar en uso de energía industrial, con un aproximado de 1700 Joules por cada gramo de clínker (International Energy Agency, 2015).

La fabricación de cP se da en tres fases, la extracción de materias primas en canteras, la producción del clínker mediante la calcinación de los minerales y su síntesis en un horno giratorio a 1400°C y la preparación del cemento, adicionando yeso al clínker. El proceso de fabricación del cP tiene impacto ambiental, por la extracción de recursos no renovables en canteras, lo que destruye el medio y el paisaje; con una generación de 900 g de CO_2 por cada 1000 g de clínker (Martirena et al., 2020). La reducción del consumo del cemento Portland, como material conglomerante, por otros materiales con un proceso de fabricación con menores emisiones de CO_2, representa la reducción de las 2.2 gigatoneladas, Gt, de CO_2 emitidas anualmente, así como los 10.7 exajoules, Ej, de energía consumida cada año para la producción del cP, según la agencia internacional de energía.

Los geopolímeros, GPs, son candidatos potenciales para reemplazar al cP, por sus características conglomerantes y por, sus propiedades de resistencia a la compresión, RC, de por lo menos 20 MPa a los 7 días de curado (Norma·CMT·2·02·001), para su uso estructural en las construcciones (Davidovits, 2015). Geopolímero es el término acuñado por Joseph Davidovits en la década de los años 1980 para designar a materiales cerámicos sintetizados por activación de aluminosilicatos con sustancias alcalinas concentradas, para generar una red polimérica nueva, que proceden de la reacción química conocida como geopolimerización. (Davidovits, 2015). La ventaja adicional de estos materiales es que, además de utilizar precursores minerales, como son las arcillas; se aprovechan los residuos de la industria, municipales y antropogénicos, del tipo de las escorias metalúrgicas y siderúrgicas; cenizas volantes y volcánicas y, escombros de construcción, entre otros muchos (Lahoti et al., 2018).

La escoria de alto horno (EAH) es un residuo que se genera en la producción de hierro y acero a través del método de alto horno. Está formada por aluminosilicatos y óxidos de metálicos como magnesio, calcio, titanio y otros. Para que la EAH sea apta para su activación con álcali, requiere cumplir con un índice de basicidad mayor a uno: $[(CaO + MgO) \,/\, SiO_2] > 1$ (Luna et al., 2018).

La perlita, PP, es un vidrio volcánico, capaz de expandirse a temperaturas aproximadas de 1000 °C, ocasionada por la pérdida de agua. La perlita expandida se ha utilizado en la síntesis de geopolímeros, tanto como material de partida como agregado (Papa et al., 2020). El Lodo de hipoclorito, LH, es un residuo de perlita proveniente de la industria química.

El propósito del trabajo presente fue sintetizar geopolímeros, con base en escoria de alto horno, perlita pura expandida y perlita proveniente del residuo de hipoclorito por medio de un diseño de experimentos de tipo Taguchi para obtener las condiciones óptimas de síntesis; en la elaboración de un geopolímero estructural, para una resistencia igual o mayor a 20 MPa (N·CMT·2·02·001); así como la síntesis de geopolímeros porosos para aplicaciones no estructurales.

Metodología

Las materias primas utilizadas fueron perlita expansiva, PP, compuesta por una de fase amorfa en; escoria de alto horno, EAH, conformada por una fase amorfa en proporción mayor y en menor las fases de cuarzo, cristobalita y calcita y un residuo de la industria química, lodo de hipoclorito, LH, formada por perlita (Pérez, 2022; Robles, 2022).

Fluorescencia de rayos X, FRX

La composición química de los geopolímeros se determinó por medio de espectroscopía 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 EAH y de 5° a 80° de 2θ para la perlita.

Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier, FTIR

Las señales de vibración estructural se analizaron por medio de espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier, en un equipo SPECTRUM 400 Perkin-Elmer, en la región del infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}).

Análisis termogravimétrico, TGA

La estabilidad térmica se llevó a cabo con un equipo Perkin Elmer 4000, en atmósfera de nitrógeno, de 25-900°C a una velocidad de 10°/min.

Resistencia a la compresión, RC

La falla a compresión se realizó en una máquina de pruebas Humboldt HM-2800, con capacidad de carga de 50 kN y un desplazamiento de 1 mm/min, en probetas con una relación 2.4 cm de altura a 1.2 cm de diámetro, según el procedimiento de la norma ASTM C 31.

Diseño de experimentos de Taguchi

La síntesis de los GPs en bulto se desarrolló por medio del diseño de experimentos por el método de Taguchi. El cual consiste en identificar los factores variables, los que al cambiar de valor alteran un factor respuesta; en este caso, la resistencia a la comprensión se eligió como factor respuesta, para obtener un valor de por lo menos 20 MPa a los 7 días de curado que cumpla con la norma para materiales de construcción (N·CMT·2·02·001/02). En los geopolímeros porosos se buscó una distribución homogénea de los porosos superficiales e internos con una resistencia igual a la del concreto ligero, de al menos 0.1 MPa (ASTM C331). Los factores variables se dividieron en los factores control, los cuales son los que se controlan y los denominados de ruido, aquellos que no se controlan. Estos factores control se escogieron de acuerdo con la literatura, fueron: temperatura de curado, tiempo de reacción, concentración de NaOH, relación Si/Al y L/S, humedad y, con molde sellado y abierto, durante el periodo de curado (Burciaga et al., 2016). Para cada diseño de Taguchi se seleccionaron máximo 4 factores control.

Síntesis de los GPs

La geopolimerización de los especímenes, se realizó con la adición de NaOH 2, 4 y 6 M, para los GPs de PP y con 6M para los demás GPs, suficiente para obtener la relación líquida/sólido (L/S) deseada; con mortero se hizo reaccionar durante 10 min. Una vez la pasta se formó, se depositó en moldes cilíndricos, para posterior vibrar en vortex durante 5 min, al final se trasladó la pasta a los moldes, que fueron sellados y se dejaron precurar, a temperatura ambiente, durante 48 h. El proceso de curado posterior fue a 80 °C, a 72h. Finalizado el proceso de curado se desmoldaron y se realizaron pruebas visuales y de ruptura manual, por medio del esquema de trabajo, figura 1:

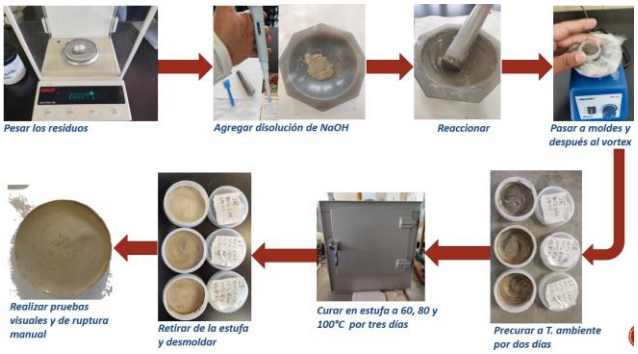


Figura 1. Diagrama del proceso de fabricación de los GPs en bulto.

Los geopolímeros control se sintetizaron con base en EAH y perlita pura, PP, de forma separada, activadas con una solución de NaOH, a través de cuatro etapas:

Primera etapa: pruebas preliminares

Los experimentos para la geopolimerización de perlita se realizaron, por medio del diseño de experimentos de tipo Taguchi L9(3^4), tabla 1, para las condiciones fijas de 2 días de precurado y 3 de curado con moldes sellados y una relación Si/Al de 4.9; los factores que se variaron fueron la temperatura de curado, la relación L/S, la concentración de NaOH y el tiempo de reacción.

Tabla 1. Diseño de experimentos Taguchi L9($\mathbf{3^4}$), para GPs de perlita pura (PP) en bulto.

Factores Fijos			
Tiempo de precurado	Tiempo de curado	Si/Al	Moldes sellados
2 días	3 días	4.9	Si
Factores Variables			
Temperatura de curado [°C]	Concentración de NaOH	L/S	Tiempo de reacción [min]
60	2 M	1.6	5
80	4M	1.5	7
100	6M	1.4	10

Segunda etapa: pruebas de GPs compuestos

En la segunda etapa se realizaron los experimentos para la geopolimerización de EAH con PP y de EAH con LH.

Los experimentos de geopolimerización, de la mezcla 90% EAH-10% PP, se realizaron por medio de un diseño de experimentos de tipo Taguchi L9(3^3), tabla 2, con variación de los factores de humedad en el curado, la relación L/S y el sellado de los moldes durante el curado.

Tabla 2. Diseño de experimentos Taguchi L9($\mathbf{3^3}$), para los GPs 90%EAH-10%PP en bulto.

Factores Fijos				
Tiempo de precurado y curado	Temp. de curado	Conc. de NaOH	Si/Al	Tiempo de reacción
2 y 3 días	70 °C	6 M	3.2	10 min

Factores Variables		
Humedad durante el curado	L/S	Molde sellado
Humedad ambiente	0.5	Si
Poca humedad	0.6	No
Mucha humedad	0.7	

Los experimentos de geopolimerización de la mezcla 90%EAH-10%LH se realizaron por medio de un diseño de experimentos de tipo Taguchi L9(3^1), con variación únicamente de la relación L/S, tabla 3.

Tabla 3. Diseño de experimentos Taguchi L3($\mathbf{3^1}$), para los GPs 90%EAH-10%LH en bulto.

Factores Fijos					Factor variable
Tiempo de curado	Temp. de curado	Conc. de NaOH	Si/Al	Tiempo de rxn	L/S
10 días	20 °C	6 M	3.2	10 min	0.4, 0.5 y 0.6

Tercera etapa: pruebas de obtención de poros

La obtención de los GPs porosos se realizaron con una relación de EAH:LH, 9:1, la adición de NaOH 6 M y la reacción durante 10 min. La pasta formada se dejó reposar por 30 min. Para la formación de poros, a la pasta geopolimérica se les adicionó H_2O_2, y se mezcló en vortex por 5 min, finalmente se dejó curar a 40°C, a 24 h. La figura 2. Muestra el proceso de fabricación de geopolímeros porosos.

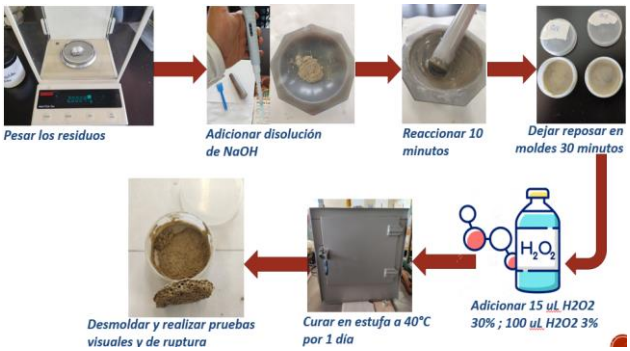


Figura 2. Proceso de fabricación de geopolímeros porosos.

Los poros se formaron durante la reacción de descomposición del H_2O_2, a 40°C, ver ecuación 1.

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \text{(ec. 1)}$$

La formación de oxígeno y su escape en forma de gas provoca la formación de burbujas y espacios vacíos en la pasta que al fraguar se producen los poros.

Los experimentos para la formación de poros se realizaron sobre una pasta geopolimérica 90% EAH y 10% LH, activada con NaOH 6M, durante 10 min de reacción, con una relación Si/Al de 3.2 y L/S de 0.5. Ver tabla 4.

Tabla 4. Diseño de experimentos, para los GPs porosos 90%EAH-10%LH.

Factores Fijos		Factores Variables	
Conc. de NaOH	6 M	µL H_2O_2	15
Tiempo de reacción	10 min		100
L/S	0.5	% H_2O_2	30%
Si/Al	3.2		3%
Tiempo de curado	1 día	x	x
Temperatura de curado	40 °C	x	x

Cuarta etapa: Pruebas finales

En las pruebas finales, en la preparación de los GPs, se realizaron las probetas de 2.4 x 1.2 cm de los geopolímeros que presentaron las mejores condiciones de consolidación, con base en las etapas anteriores, así como del GP control de EAH, para fallarlos a compresión. Las condiciones de síntesis óptimas para cada GP se especifican en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de síntesis de los GPs para pruebas de RC.

Condiciones de síntesis	GPs en bulto EAH:PP	GPs en bulto EAH:LH	GPs porosos EAH:LH
Concentración NaOH	6 M	6M	6M
Tiempo de reacción	10 min	10 min	10 min
Relación Si/Al	3.2	3.2	3.2
Relación L/S	0.5	0.4	0.5
Temperatura de curado	60 °C	60 °C	40 °C
Sellado	Si	Si	No
%H_2O_2	X	X	30 y 3
µH_2O_2	X	X	40 y 200

Resultados y discusión

Fluorescencia de rayos X, FRX

El análisis de EAH y PP por FRX indicó su composición química, cuantitativo en porcentaje masa, tabla 6. Para la EAH con los datos obtenidos se calculó el índice de basicidad [(CaO + MgO) /SiO_2], con un valor de 1.19, el cual fue mayor a uno, valor que favorece la geopolimerización. Adicional, se calcularon las relaciones de los módulos siguientes, Si/Al, Al/Na y Si/Na; así como, la variación que estas relaciones que tuvieron en la mezcla de la escoria de alto horno y perlita pura a diferentes relaciones masa, de acuerdo con el diseño de experimentos, tabla 6.

Tabla 6. Fluorescencia de rayos X de la EAH y PP.

Componente	Escoria (EAH)	Perlita (PP)
%SiO_2	40.400	76.858
%Al_2O_3	11.501	13.233
%Na_2O	0.601	2.481
%CaO	31.75	0.897
%MgO	9.526	0.233
%TiO_2	1.678	0.153
%Fe_2O_3	2.554	1.17
%MnO	1.261	0.035
%K_2O	0.639	5.771
%P_2O_5	0.042	0.006

Difracción de rayos X de polvos, DRX

La EAH, por análisis de DRX de polvos, mostró en su DRX, una fase amorfa en proporción mayor, caracterizada por un halo que se extiende de 20-37° de 2θ°; con fases adicionales de cuarzo, cristobalita y calcita en pequeña proporción, ver figura 3.

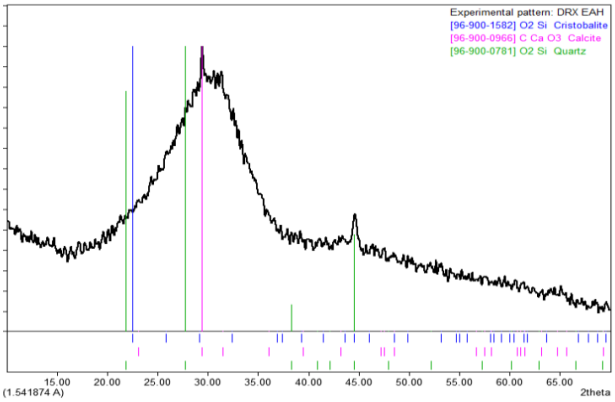


Figura 3. Difractograma de rayos X de la EAH.

El análisis de la perlita expandida, por DRX, mostró un halo de 22-35° de 2θ° (Papa et al., 2018), lo que indicó una fase amorfa en su constitución, ver figura 4.

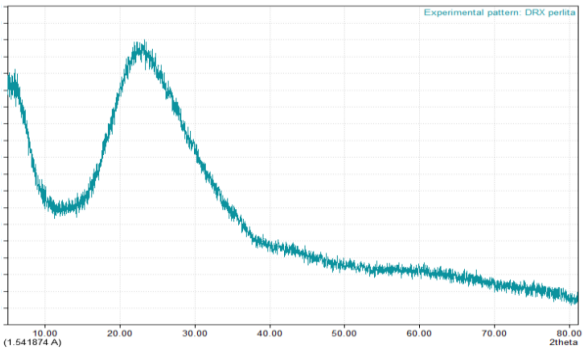


Figura 4. Difractograma de rayos x de la perlita expandida.

Pruebas preliminares

Los resultados de los GPs de PP, de la serie 1 y 2 se presentaron grietas y humedad en la superficie atribuida a una alta cantidad de líquido en la pasta geopolimérica relacionada con un valor alto de L/S. En contraste en la serie 4 presentó el número mayor de fracturas, atribuidas a un secado rápido por una insuficiencia de líquido en la pasta geopolimérica. En las series 7, 8 y 9 se observaron fracturas, debido a una evaporación rápida del líquido en la pasta por las temperaturas elevadas durante el curado de 100°C.

El experimento 5 fue el único en donde el GP que se consolidó sin presentar grietas visibles en su superficie, tabla 7.

Tabla 7. Resultados. Diseño de experimentos Taguchi L9(3^4), para los GPs de perlita pura (PP).

Serie	Factores Variables: Temp. Curado [°C]	L/S	NaOH [mol/L]	t. rxn [min]	Imagen
1	60	1.8	2	5	
2	60	1.6	4	7	
3	60	1.5	6	10	
14	80	1.3	4	10	
5	80	1.4	6	5	
6	80	1.6	2	7	
7	100	1.5	6	7	
8	100	1.4	2	10	
9	100	1.4	4	5	

A cada geopolímero se le asignó de forma subjetiva una calificación del 1 al 4 basada en su aspecto visual superficial y su resistencia a la ruptura manual, siendo 4 la calificación más alta; dicha calificación se asignó a cada serie del Taguchi generado en el software minitab 18. El cual interpreta los datos y genera una gráfica de los efectos que tiene cada factor variable sobre el factor respuesta que es la calificación subjetiva, figura 5.

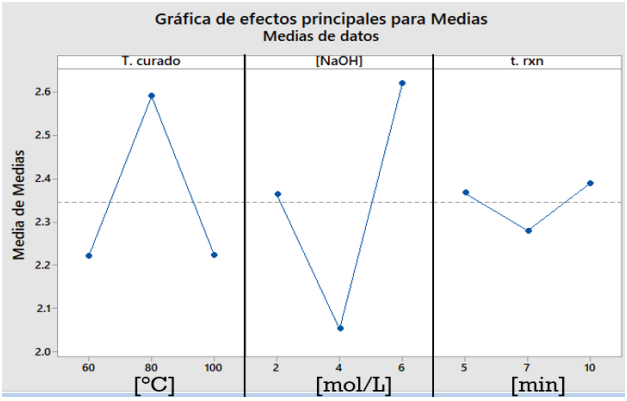


Figura 5. Gráfica de los efectos de la temperatura de curado, concentración de NaOH y tiempo de reacción sobre la calificación de los GPs de PP.

La temperatura óptima de curado se encontró en los 80°C; temperaturas mayores provocaron una rápida y total evaporación del medio acuoso de la pasta geopolimérica, lo cual provocó grietas y rupturas durante su fraguado. Los GPs mejor consolidados fueron los activados NaOH 6M; en cuando al tiempo de reacción de 5, 7 y 10 min no hubo diferencias notables.

El efecto de la relación L/S, de acuerdo con la calificación de los geopolímeros se muestra en la figura 6.

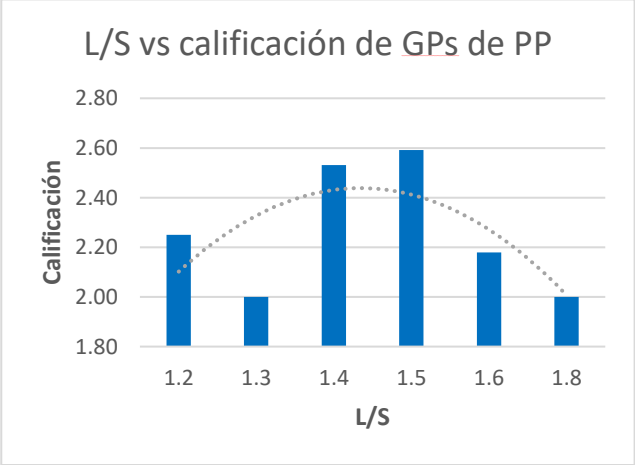


Figura 6. Gráfica de los efectos de la relación L/S sobre la calificación de los GPS de PP.

La relación L/S óptima para los GPs de PP, fue el intervalo de 1.4 a 1.5; relaciones de L/S mayores y menores a este intervalo se asociaron a una calificación menor, valores menores a 1.4 provocaron grietas y rupturas por la evaporación total del medio acuoso, mientras que valores mayores a 1.5 generaron una saturación del medio acuoso que no permitió el secado total de la pasta geopolimérica.

Pruebas de GPs compuestos

Los geopolímeros preparados en las pruebas secundarias con 90%EAH-10%PP y 90%EAH-10%LH, por medio del diseño de experimentos de Taguchi, tabla 2 y 3, se dejaron fijos los factores de precurado a un aproximado de 48 h y 72 h de curado, la relación Si/Al de 3.2, la temperatura de curado a 70°C, la concentración de NaOH a 6M y tiempo de reacción de 10 minutos.

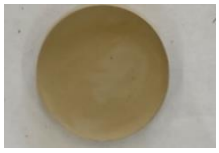
Los factores variables fueron la relación L/S con 0.5, 0.6 y 0.7; con el molde sellado durante el curado y la humedad de forma cualitativa y subjetiva, al tiempo de curado, donde 0 fue humedad ambiente, 1 para humedad media y 2 una atmósfera humedad. Para cada serie se describen los valores de los factores variables, junto con las imágenes de los GP en la tabla 8.

Los resultados de los experimentos con el molde sin sellar en el periodo de curado presentaron grietas y fracturas con excepción de los experimentos C e I. Las grietas y fracturas se desarrollaron, debido a una evaporación rápida o total del medio acuoso en las pastas geopoliméricas.

En las muestras C e I aún con los moldes sin sellar y a una evaporación rápida, no hay una evaporación total debido a un abundante medio acuoso identificable por su valor de L/S de 0.7.

A los geopolímeros se les asignó una calificación del 1 al 4, con base en su aspecto superficial, para una calificación máxima de 4 requirió que estuviera libre de poros y fracturas; así mismo se usó una escala subjetiva para medir su resistencia a la ruptura manual, con lo que se registró en el Taguchi, por medio del software minitab 18 para interpretar, cómo afectaron los factores de humedad, L/S y sellado del molde a la calificación de los GPs 90%EAH-10%PP, figura 7.

Tabla 8. Resultados. Diseño de experimentos Taguchi L9(3^3); GPs 90%EAH-10%PP.

Serie	Factores Variables: Humedad	L/S	Molde sellado	Imagen
A	Baja	0.5	Si	
B	Baja	0.6	Si	
C	Baja	0.7	No	
D	Media	0.5	Si	
E	Media	0.6	No	
F	Media	0.7	Si	
G	Alta	0.5	No	
H	Alta	0.6	Si	
I	Alta	0.7	No	

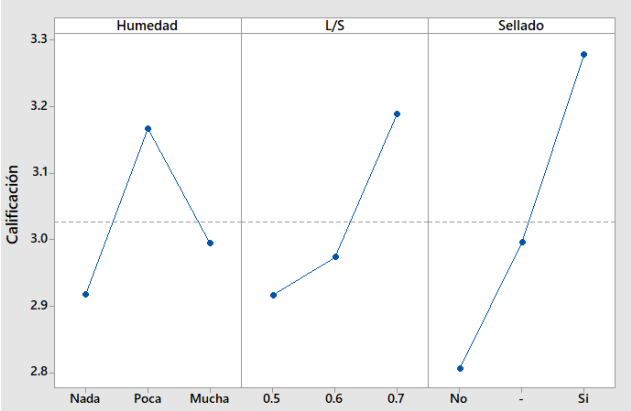


Figura 7. Gráfica de los efectos de la humedad adicional, la relación L/S y el molde sellado sobre la calificación de los GPs 90% EAH-10%PP.

Los resultados, tabla 8 y figura 7, mostraron que el factor del molde sellado durante el periodo de curado fue el que más afectó la calificación de los geopolímeros, mientras que una relación alta L/S ayudó a que no se generaran grietas y rupturas por la evaporación total del medio acuoso de las pastas geopoliméricas durante el curado.

Los GPs 90%EAH-10%LH, por medio del diseño de experimentos de Taguchi fue similar al 90%EAH-10%PP, se realizó con NaOH 6M, a las condiciones de 10 días de curado a temperatura ambiente, alrededor de 20°C, con una relación Si/Al de 3.2; con el factor a variar: la relación L/S con 0.4, 0.5 y 0.6, tabla 9.

Tabla 9. Resultados. Diseño de experimentos Taguchi L3($\mathbf{3^1}$); GPs 90%EAH-10%LH.

Serie	Factores Constantes				Factor Variable
	Si/Al	NaOH [mol/L]	T. Curado [°C]	Molde Sellado	L/S
αA	3.2	6	20	Si	0.4
αB	3.2	6	20	Si	0.5
αC	3.2	6	20	Si	0.6

Los resultados de la serie de los tres geopolímeros sintetizados con las condiciones de la tabla 9 se observan en la figura 8, estos presentaron características físicas similares, sin grietas o fracturas; así mismo, en la prueba de ruptura manual los tres presentaron una resistencia similar.

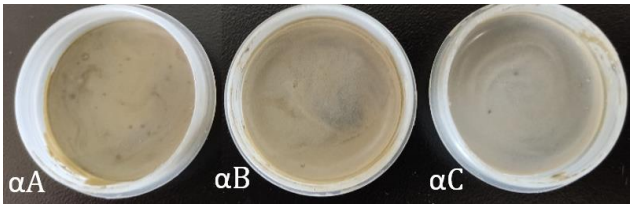


Figura 8. Geopolímeros 90%EAH–10%LH con una relación L/S de (αA) 0.4, (αB)0.5 y (αC)0.6.

Pruebas de GPS Porosos

Para el desarrollo de los geopolímeros porosos se tomó como base la pasta formada con las relaciones de la serie αB, tabla 9; 90%EAH-10%LH activada con NaOH 6M, durante 10 min de reacción, con una relación Si/Al de 3.2 y L/S de 0.5.

En la primera serie de geopolímeros porosos se adicionó a la pasta geopolimérica 15µL de H_2O_2 al 30% y 100µL al 3%, tabla 10.

Tabla 10. GPs porosos 1. 90%EAH-10%LH.

1	15 µL H_2O_2 30%	100 µL H_2O_2 3%
Frontal		
Trasera		
Transversal		

Los resultados de los GPs porosos formados se muestran en la tabla 10. En ellos hubo la formación de poros internos, aunque en la cara frontal no eran muy visibles y la cara trasera se pegó al molde.

Además de una deformación general causada por los moldes cerrados durante la formación de los poros que no permitían que el oxígeno formado escapara. Las correcciones realizadas fueron al proceso, se aplicó lubricante al molde para evitar que la pasta se pegara al molde, se duplico la cantidad de H_2O_2 adicionado para una mayor cantidad de poros y se dejaron los moldes abiertos permitiendo una mayor salida del oxígeno, la tabla 11 muestra GPs Porosos 2. 90%EAH-10%LH.

Tabla 11. GPs Porosos 2. 90%EAH-10%LH.

2	30 µL H_2O_2 30%	200 µL H_2O_2 3%
Frontal		
Trasera		
Transversal		

La cantidad de poros formados en los geopolímeros en esta serie de experimentos fue mayor a la anterior y con una distribución más homogénea, desmoldándose perfectamente sin romperse y con poros de mayor tamaño para el geopolímero adicionado con peróxido al 3% en comparación al adicionado con peróxido al 30%.

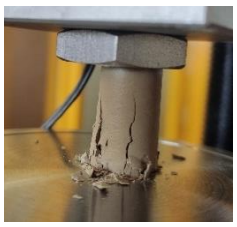
Pruebas finales

La distribución de los poros en los geopolímeros sintetizados para las pruebas finales vario en comparación a los sintetizados en la prueba de obtención de porosos de la tercera etapa, debido a que la forma cilíndrica aumenta el peso y la presión en la mezcla cuanto más cerca de la base se este, haciendo poros más compactos en la base y más grandes cerca de la superficie. Ver figura 9.

Figura 9. Geopolimeros porosos 90%EAH-10%LH realizados en probetas.

Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión son visibles en la tabla 12.

Tabla 12. Pruebas de resistencia a la compresión de los GPs.

GP	L/S	Imagen	RC (MPa)
Fa) EAH	0.4		12.10
F1b) EAH:PP 9:1	0.5		14.62
F2b) EAH:PP 9:1	0.6		7.11
F3b) EAH:PP 9:1	0.7		7.22

F1c) EAH:LH 9:1	0.4		13.08
F2c) EAH:LH 9:1	0.5		6.24
F3c) EAH:LH 9:1	0.6		3.84

Los GPs porosos mostraron una RC menor de hasta un 74% en comparación con los GPs en bulto; los cuales cumplen con los requerimientos para su aplicación en concretos ligeros (ASTM C331), tabla 13.

Tabla 13. Pruebas de RC de los GPs porosos.

GP	%H_2O_2	µH_2O_2	Imagen	RC (MPa)
FP1) EAH-LH 9:1	30	40		2.06
FP2) EAH-LH 9:1	3	200		0.93

Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier, FTIR

La figura 10 corresponde a los espectros FTIR para los GPs sintetizados en las pruebas finales. La banda entre 3750-3300 cm^{-1}, característica para la vibración de estiramiento perteneciente al enlace O-H; estuvo presente en los GPs, siendo las más intensas y anchas para F1c y F3c, ambos GPs 90%EAH-10%LH.

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 donde nuevamente es más intensa para los GPs con LH.

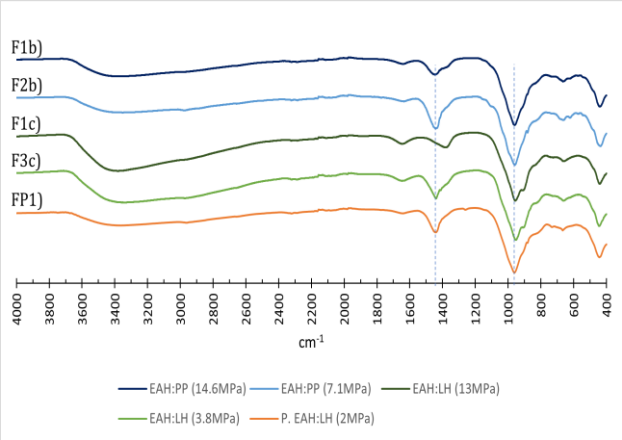


Figura 10. FTIR de GPs de pruebas finales; F1b) EAH:PP, F2b) EAH:PP, F1c) EAH:LH, F3c) EAH:LH, FP1) Poroso EAH:LH.

Las señales de 1460-1440 cm^{-1} se asociaron a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace O-C-O asociada al $CO_3^{-2,}$ presente en los carbonatos; su desplazamiento hacia números de onda inferiores se asoció con la liberación de CO_3^{-2}.

Los GPs con señales más intensas asociadas a carbonatos obtuvieron resistencias a la compresión menores que los que no tenían estas señales o las tenían en intensidad menor.

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). 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). El número de onda característico para la fase C-S-H es 954cm^{-1} en donde, un desplazamiento hacia números de onda más bajos, indican un menor grado de polimerización para esta fase (Matějková et al., 2022), dicha señal se localizó para F1b, F2b, F1c, F3c y FP1 en 960, 959, 956, 953 y 962 cm^{-1} respectivamente.

Conclusiones

La adición de PP y LH en un 10% masa aumento la resistencia a la compresión de los GPs de EAH, de hasta un 20%.

El aumento de la relación L/S mejora la trabajabilidad de las pastas geopoliméricas, pero también aumenta la presencia de carbonatos lo cual disminuye la resistencia a la compresión de los GPS.

La RCmax para los GPs fue: EAH:PP de 14.6 MPa; EAH: LH de 13 MPa y los porosos EAH:LH de 2 MPa; valores que corresponden al del concreto ligero (ASTM C331).

Los valores de los factores variables que dieron la RCmax para los GPs EAH:LH fueron temperatura de curado de 60°C, NaOH 6M, tiempo de reacción 10 min y L/S de 0.5

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (PAIP, 5000 9038).

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.

Referencias

ASTM C31, C39, C150 y C331 (2018). Annual book of ASTM standards, Volume 04.01, 04.02. ASTM International, West Conshocken, PA.

Bai C., Ni T., Wang Q., Li H., Colombo P. (2018). Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 799-805.

Calderón Peñafiel J.C. (2018). Materiales de arcilla geo-polimerizada: Tecnologías para la arquitectura del futuro. Jornada de doctorado del programa TAEU.

Davidovits, J. (2008). Geopolymer Chemistry and Applications; *Geopolymer Institute*. pp. 389.

Erdogan S.T. (2011). Use of perlite to produce geopolymers. 31st Cement and Concrete Science Conference. *Novel Developments and Innovation in Cementitious Materials*. Paper Number XX.

Lahoti, M., Wong, K. K., Tan, K. H., & Yang, E. H. (2018). Effect of alkali cation type on strength endurance of fly ash geopolymers subject to high temperature exposure. *Materials and Design, 154*, 8–19. http://doi.org/ 10.1016/ j. matdes.2018.05.023

Luna-Galiano, Y., Leiva, C., Villegas, R., Arroyo, F., Vilches, L., & Fernández-Pereira, C. (2018). Carbon fiber waste incorporation in blast furnace slag geopolymer-composites. *Materials Letters, 233*, 1– 3. http://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.08.099

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.

Tsaosi G.M., Douni I. Paninas, D. (2016) Characterization of the properties of perlite geopolymer pastes. Materiales de construcción.

Vaou V., Panias D. (2010). Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Minerals Engineering, 23*, 1146-1151.

Vázquez Soto, Y.A. (2019). Síntesis de geopolímeros, de impacto ambiental bajo, con base en escoria de alto horno y metacaolín, por activación con NaOH, como sustituto del cemento Portland. Análisis por el método de Taguchi. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.

Intercalación de partículas de Fe_2O_3 en arcilla para la obtención de un pigmento rojo

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[3], Hernández Martínez Leonardo[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Goñi Cedeño Hermilo Benito[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva El Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.
[3]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Programa de Doctorado en Ciencias, Av. IPN No 2508, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07360. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.com ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
23/abril/2023

Aceptado:
29/septiembre/2023

Palabras clave:
Intercalación, Hematita α-Fe_2O_3, Bentonita

Keywords:
Intercalation, Hematite α-Fe_2O_3, Bentonite

RESUMEN

Se obtuvieron pigmentos rojos a partir de Hematita α-Fe_2O_3 intercalada en arcilla. El objetivo fue obtener diferentes tonalidades de pigmentos rojos para la restauración de murales y piezas cerámicas prehispánicas. Se utilizó ardilla de Zacatecas, la cual fue tratada con salmuera combinada de 500 mL $CaCl_2$ 1M y 500 mL NaCl 0.5M para que los iones Na^{+1} y Ca^{+2} quedaran adsorbidos en la superficie laminar de la arcilla, ambos iones se intercambiaron por iones F^{+3} de la Hematita α-Fe_2O_3. La obtención de Hematita α-Fe_2O_3 se logró precipitando $Fe_2(SO_4)_3$ con NH_4OH. Se obtuvieron partículas de Hematita de 50 a 100 nm intercaladas en la arcilla Bentonita cuyo contenido fue de 92% de Montmorillonita, 3% de Cuarzo y 5% de Feldespato determinado por DRX. Se determinó por FRX y MEB que un 80% de Fe^{+3} fue intercambiado por Na^{+1} y Ca^{+2}. La fase Hematita α-Fe_2O_3 fue comprobada por DRX y espectroscopía Raman. Se obtuvieron nueve tonalidades diferentes de pigmentos cerámicos rojos, su identificación fue definida por el método CIEL*a*b*.

ABSTRACT

Red pigments were obtained from Hematite α-Fe_2O_3 intercalated in clay. The objective was to obtain different shades of red pigments for the restoration of murals and pre-Hispanic ceramic pieces. The clay used came from Zacatecas, which was treated with a combined brine of 500 mL $CaCl_2$ 1M and 500 mL NaCl 0.5M so that the Na^{+1} and Ca^{+2} ions were adsorbed on the laminar surface of the clay, both ions were exchanged by F^{+3} ions of Hematite α-Fe_2O_3. Obtaining Hematite α-Fe_2O_3 was achieved by precipitating $Fe_2(SO_4)_3$ with NH_4OH. Hematite particles of 50 to 100 nm were obtained intercalated in Bentonite clay whose content was 92% Montmorillonite, 3% Quartz and 5% Feldspar determined by XRD. It was determined by XRF and SEM that 80% of Fe^{+3} was exchanged for Na^{+1} and Ca^{+2}. The Hematite α-Fe_2O_3 phase was verified by XRD and Raman spectroscopy. Nine different shades of red ceramic pigments were obtained, their identification was defined by the CIEL*a*b* method.

Introducción

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que generalmente se obtiene a altas temperaturas, de 900 a 1200°C; por lo que a estas temperaturas el color es estable. Comúnmente, estos pigmentos se obtienen a partir de óxidos metálicos como reactivos mediante reacciones químicas en estado sólido. Existen otros métodos de síntesis como lo son sol-gel, combustión de geles, mecanoquímica, coprecipitación, solvotermal, como los principales. Por cualquiera de estos procedimientos, finalmente, los productos obtenidos son llevados a diferentes tratamientos térmicos dependiendo del mismo procedimiento y el producto a obtener (West, 203), La técnica de síntesis por reacciones químicas en estado sólido, se basa en la molienda y tratamientos térmicos para que ocurra la difusión de sustancias, es decir, sólidos en sólidos, de acuerdo con las Leyes de Difusión de Fick (Bokshtein, 2005).

Los pigmentos cerámicos poseen una estructura cristalina estable a temperaturas elevadas. Para lo cual, es recomendable conocer la estructura cristalina de los reactivos, esto puede ayudar a determinar el tipo de estructura que tendrá el pigmento nuevo obtenido (Chávez et al., 2020).

En la época prehispánica se utilizaba arcilla o caolín, como matriz estructural y componentes orgánicos o inorgánicos cromóforos. En el caso del pigmento inorgánico rojo prehispánico de murales y objetos cerámicos, se han encontrado varios tipos de pigmentos rojos. Entre los principales están los de hematita, cinabrio, cuprita, óxido de plomo, rojo de cadmio, rojo indio y minio (Yacamán, 2003).

El color rojo obtenido a partir de la grana cochinilla, es un tipo de colorante orgánico utilizado por las grandes culturas de Mesoamérica y que hasta la actualidad se utiliza en textiles, cuadros de lienzo, alimentos, medicamentos, cosméticos, entre los principales. A partir de la grana cochinilla producida por el insecto *Dactylopius Coccus,* que crece sobre los nopales o cactus, se obtiene el ácido carmínico de color rojo y fórmula química compleja $C_{22}H_{20}O_{13}$ (Allevi et al., 1991).

Por lo anteriormente explicado, en este trabajo se da a conocer la obtención de pigmentos rojos inorgánicos cerámicos a base de arcilla y Hematita α-Fe_2O_3 para la restauración de murales de Cacaxtla, Tlaxcala de Xicohténcatl y de Bonampak, Chiapas. La arcilla proviene del yacimiento San Andrés, Municipio de Villanueva, Zacatecas, México.

Las propiedades características de los pigmentos cerámicos son: Color homogéneo y resistente al ataque químico y térmico, a la intemperie, a la aplicación de vidriado, ya sea bajo o sobre vidriado como los principales (Vázquez, 2005).

La clasificación de pigmentos cerámicos puede realizarse con base a su: (1) Color, (2) Uso: sin vidriar, para bajo o sobre vidriado, (3) Estructura química cristalina (4) Procedencia química, es decir, si la carga o matriz es natural, principalmente de arcillas o caolines, que finalmente provienen de silicoaluminatos; o si es sintética a partir de óxidos (Cavalcante, 2009).

Por lo que aquí se pretende obtener pigmentos rojos con estabilidad térmica, resistencia al ataque químico e intemperismo, así como la determinación de su estructura cristalina.

Para el color es necesario considerar el espectro de radiaciones electromagnéticas. En el extremo del espectro visible, con longitud de onda de 650 a 700 nm, comienza la región del infrarrojo, invisible para nuestros ojos. El rojo es un color primario entre los colores luz; y un secundario entre los colores pigmento (Monrós et al., 2003), esto se exhibe en la figura 1.

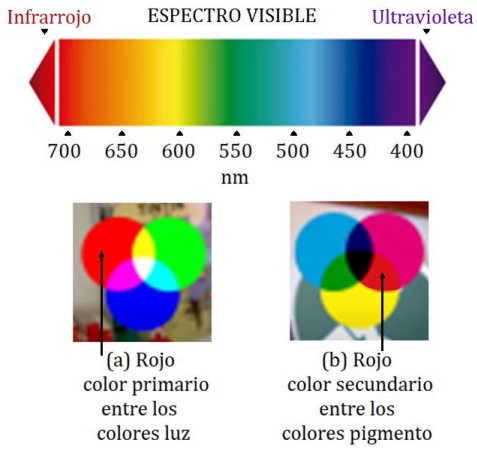


Figura 1. Longitud de onda del color rojo y su clasificación.
(a) Color rojo es primario entre los colores luz.
(b) Color rojo es secundario entre los colores pigmento.

Metodología

Se obtuvieron pigmentos rojos a partir de partículas de Hematita α-Fe_2O_3, las cuales se intercalaron en arcilla proveniente del yacimiento San Andrés, en el Municipio Villa García, Zacatecas, México.

Tratamiento de la arcilla Bentonita

Para la expansión de la arcilla, se añadieron 50 gramos de arcilla pasada por malla 100 a un litro de agua desionizada a temperatura ambiente. En todos los procedimientos experimentales mostrados aquí, se utilizó agua desionizada marca ALPEN WASSER con resistividad eléctrica de 16 MΩ·cm. El tamiz fue marca TYLER. Los pesos de todas las sustancias se hicieron en una balanza analítica OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. Posteriormente, para mantener la dispersión ácida formada por el agua y la arcilla, se añadió ácido etanoico marca Merck con 99.7% de pureza hasta obtener pH = 5. Esta dispersión se calentó de 70 a 80°C bajo agitación magnética en una parrilla maraca CORNING durante 12 horas para eliminar posibles carbonatos presentes y reducir el agua.

Al día siguiente se agitó 10 minutos cada hora durante seis horas, luego se dejó en reposo una semana, cada día se agitaba una hora. Después de este tiempo, la arcilla estaba expandida o hinchada lo suficiente para ser dispersada en un litro de una solución de salmuera combinada de 500 mL $CaCl_2$ 1M y 500 mL NaCl 0.5M, así se mantuvo en agitación constante durante seis horas a temperatura ambiente y se tapó, se dejó en reposo una semana. Transcurrido este tiempo, la dispersión se mantuvo en agitación magnética durante 30 minutos y se dejó decantar. Al día siguiente se separó la fase líquida de la fase sólida la cual se lavó con agua desionizada. Así se continuó lavando hasta dar negativa la prueba de cloruros con solución de $AgNO_3$ 0.1M. De esta manera, en la superficie de la arcilla quedaron adsorbidos los iones Na^{+1} y Ca^{+2}, para luego ser intercambiados por iones Fe^{+3} provenientes de la Hematita α-Fe_2O_3.

Para la determinación de los iones de Na^{+1} y Ca^{+2} intercalados en la arcilla, así como su morfología antes y después del tratamiento de la arcilla con salmuera y después de la intercalación de Hematita α-Fe_2O_3 se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido con detector de electrones retrodispersados y rayos-X característicos, marca SUPRA 55 PV, CARL ZEISS, la alta tensión o diferencia de potencial de operación del equipo fue de 5 kV y WD = 3.0 a 6.2 mm. Para un mejor análisis químico elemental cuantitativo y cualitativo se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos-X (FRX), marca RIGAKU PRIMUS II, equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 30 micrómetros.

También se utilizó un microscopio Raman DXR marca THERMO SCIENTIFIC, la técnica es espectroscopia Raman con enfoque microscópico que permite analizar regiones pequeñas de las muestras, tiene resolución de 540 nm y resolución de profundidad confocal de 1.7µm, con intervalo espectral completo de 3500 a 50 cm^{-1}. Admite varios láseres de excitación. Para la determinación del color L*a*b* se utilizó colorímetro Beley Digital de mano WR10QC

Obtención de Hematita α-Fe_2O_3

La obtención de la Hematita α-Fe_2O_3 se logró a partir de la precipitación de una solución acuosa de sulfato férrico con una solución acuosa amoniacal. Se utilizó material de vidro marca PYREX. Los reactivos utilizados fueron Alpha Chemicals con purezas de: sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 94.55% e hidróxido de amonio NH_4OH 30%. Se prepararon dos soluciones acuosas de 250 mL, una de sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 0.5M y otra de hidróxido de amonio NH_4OH 1 M.

La solución de NH_4OH 1.0 M se colocó en una bureta de 50 mL y la solución de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 0.5M en un vaso de precipitados, el cual se mantuvo en agitación magnética mientras se añadía gota a gota la solución amoniacal, vigilando que el pH no subiera más de 8.5, esto se hizo para evitar la precipitación de sulfatos y favorecer la formación de óxidos o hidróxidos de hierro. El precipitado obtenido se filtró por gravedad, se utilizó papel WHATMAN No. 42 y se lavó con agua desionizada. El producto se secó a 90°C en una estufa marca FELISA de temperatura máxima de 250°C. Posteriormente, se llevó a tratamientos térmicos desde temperatura ambiente hasta 900°C, en esta temperatura de dejo una hora. La mufla utilizada en todos los procedimientos térmicos fue THERMOLYNE de temperatura máxima de 1200°C.

La comprobación de la formación de hematita α-Fe_2O_3 se logró determinar por difracción de rayos-X de polvos con un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue CuKα_1 con λ = 1.54056 Å. La figura 2 muestra fotografías de la obtención de α-Fe_2O_3.

Figura 2. Metodología de la obtención de la Hematita α-Fe_2O_3.

Intercalación de la Hematita α-Fe_2O_3 en arcilla

La intercalación de la Hematita α-Fe_2O_3 en la arcilla, se realizó para obtener pigmentos rojos. Se siguió la técnica tradicional de los engobes. Generalmente la preparación, se requiere de 75% a 80% de arcilla; de 10% a 15% de hematita, hasta un 10% de fundente y 10% de defloculante y la cantidad de agua necesaria para dar consistencia de yogurt; la dispersión de arcilla en agua es espesa (Moreno et al., 2000). En este caso particular, el producto a obtener será utilizado como pigmento, por lo que la composición se modificó.

Las cantidades de las sustancias se calcularon para obtener 10 gramos de producto. Para la formulación de la nueva dispersión acuosa, se empleó 55% de arcilla, 35% de Hematita α-Fe_2O_3 y 10% de solución acuosa de sulfito de sodio Na_2SiO_3 al 20% p/v como defloculante, marca MEYER de 97% de pureza.

No se necesitó de algún fundente. El defloculante se utilizó para que la dispersión de la arcilla sea fluida y homogénea, evitando la formación de grumos, de tal forma que las partículas de Hematita α-Fe_2O_3 pudieran adsorberse homogéneamente entre las láminas de la estructura de la arcilla.

Esta nueva dispersión se dejó en agitación durante 2 horas a 70°C. Después se evaporó el agua a 90°C. El producto seco, se molió en mortero de ágata marca HANCHEN de 120 mm de diámetro y colocó en un crisol de porcelana marca Coors de 50 mL de capacidad, luego se introdujo dentro de una mufla para los tratamientos térmicos, comenzando desde temperatura ambiente, 100°C, 400°C, 650°C, 750°C y 900°C. En cada una de estas temperaturas, el producto se dejaba enfriar, se molía en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo muy fino y homogéneo. En la temperatura de 900°C el producto se dejó por una hora. Con los tratamientos térmicos, la arcilla se va contrayendo, quedando de esta manera atrapadas las partículas de la Hematita α-Fe_2O_3. El producto obtenido se llevó a difracción de rayos-X de polvos.

Resultados y discusión

Proceso intercalación por intercambio catiónico

Los cationes presentes en la Montmorillonita, que es el componente principal de la arcilla Bentonita, con fórmula $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}nH_2O$ fueron Na^{+1}, Ca^{+2}, Al^{+3}, Mg^{+2}. El poder de adsorción de los diferentes cationes con arcilla difiere entre los mismos siguiendo el siguiente orden creciente de preferencia: $Al^{+3} > H^{+1} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > NH_4^{+1} > K^{+1} > Na^{+1}$ (Grim, 1968).

El proceso de adsorción ocurre por la existencia de cargas electrostáticas o densidades de carga (δ^-) negativas en la superficie de la arcilla, que atraen a los cationes antes mencionados, quedando enlazados débilmente, por lo que fue posible el intercambio de los cationes de Fe^{+3}, esto está representado la figura 3 (Chávez et al., 2023).

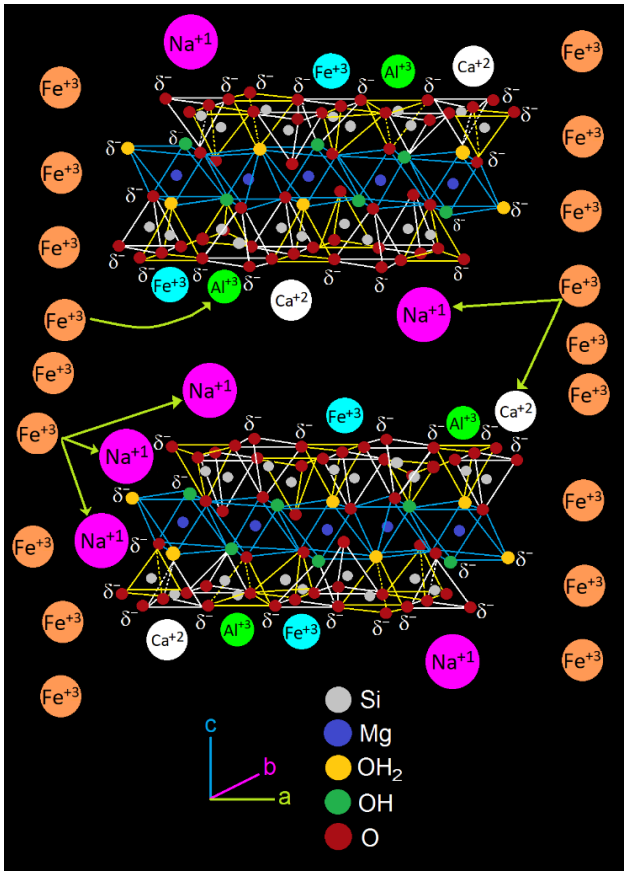
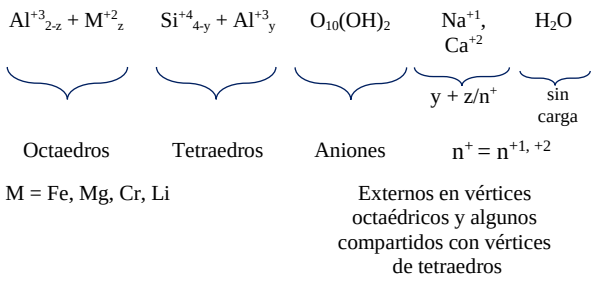


Figura 3. Intercalación de iones Fe^{+3} por intercambio de iones en la estructura de la Montmorillonita. Posibilidades: $3Na^{+1}$ por Fe^{+3}; Na^{+1} y Ca^{+2} por Fe^{+3}; Al^{+3} por Fe^{+3}.

Cabe señalar que los cationes con carga mayor y por lo tanto de radio menor adheridos a la arcilla, serán más difíciles de intercambiar, que aquellos con carga menor y mayor radio.

La estequiometría y reversibilidad del proceso de intercambio iónico, el pH, la naturaleza y presencia de otros iones en las arcillas naturales, así como su área superficial por unidad de peso, generan complejidad en este estudio porque todo esto ocurre simultáneamente en la superficie. Esto es, disociación de grupos OH^{-1}, intercambio de iones de cargas iguales y diferentes, disolución y precipitación de óxidos metálicos y la posible re-adsorción de estos (Karnland, 2011).

Para tratar de dar una solución posible a la competencia de iones que se intercambian, se recurrió a la inclusión de una constante estequiométrica basado en las cargas equivalentes. Por lo que aquí no se trató algo relacionado con la adsorción y desorción en la superficie de las especies, ni de las intercapas de la arcilla. Lo que se trató específicamente es el estudio de reemplazo de unos iones por otros. $3Fe^{+3}$ = +9 cargas positivas, deberán intercambiarse cierta cantidad de iones, por ejemplo: $4Na^{+1} + Ca^{+2} + Al^{+3}$ = +9 cargas positivas intercambiadas. Si el intercambio es solo con iones Na^{+1} y Ca^{+2}, entonces serían 5 Na^{+1} y $2Ca^{+2}$. Es por eso que se utilizó salmuera combinada rica en iones Na^{+1} y Ca^{+2} en solución para favorecer el proceso de intercambio de estos cationes por partículas de Fe^{+3}. El análisis elemental por FRX y MEB determinaron que un 80% de Fe^{+3} fue intercambiado por Na^{+1} y Ca^{+2}. En este caso la Montmorillonita podría quedar representada de la manera siguiente para establecer el balance de cargas.



$$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$$

Finalmente se lograron obtener nueve tonalidades de pigmentos rojos. Al final se muestran en la tabla 8.

Cristaloquímica

Composición arcillosa y estructural por difracción de rayos-X

Las arcillas son filosilicatos, nombre griego que significa silicatos en hojas $Si_2O_5^{-2}$ o $Si_4O_{10}^{-4}$. La arcilla de San Andrés, Zacatecas México, es tipo Bentonita, la cual contiene 92% de Montmorillonita, 3% de cuarzo y 5% de Feldespato. La Montmorillonita pertenece al grupo de las Esmectitas, componente principal de las Bentonitas. Los Feldespatos son aluminosilicatos que pueden contener sodio, calcio, potasio y bario. Pueden presentar diversos grados de orden/desorden estructural y aparecer en forma de Albita $NaAlSi_30_8$, Anortita $CaAl_2Si_20_8$, Ortoclasa $KAlSi_30$ o Celsiana $BaAl_2Si_20_8$. En este caso, la fase cristalina del Feldespato en la arcilla determinada por difracción de rayos-X fue Anortita cuya tarjeta es ICDD-PDF 00-10-360 (ICDD, 2018).

La estructura de la montmorillonita es 2:1 capas de tetraedros y una de octaedro respectivamente, es decir, la capa de octaedros se encuentra entre dos capas de tetraedros. También se le puede llamar capas T-O-T. La estructura de la montmorillonita se encuentra en la figura 3, la cual se generó con el programa Vesta para Windows de 64 bits.

Si revisamos una de las láminas o capas de los 6 tetraedros que conforman la montmorillonita, se tiene que, cada oxígeno apical contribuye a 3 huecos. Por lo tanto, un hueco está limitado de 6 X $\frac{1}{3}$ = 2 oxígenos, es decir, se introduce un hidróxido OH^{-1} por cada dos oxígenos $2O^{-2}$; por lo tanto, por $4O^{-2}$ habrá $2OH^{-1}$. Así la lámina tetraédrica será: $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{-6}$. En tanto, en la lámina de octaedros, en los vértices de un octaedro hay dos oxígenos, dos hidroxilos, y dos moléculas de agua unidas por el oxígeno. Estas consideraciones son importantes para determinar cómo ocurrió la intercalación de las partículas de Hematita α-Fe_2O_3.

Conociendo la estructura de la Montmorillonita y el contenido químico de cationes metálicos, como lo son Na^{+1} y Ca^{+2}, que son los que contribuirían principalmente al intercambio catiónico, porque se encuentran adsorbidos en la superficie de las láminas de la arcilla hacia los vértices externos de las capas de los octaedros. Por otra parte, en los octaedros se encuentran alojados Al^{+3} y Mg^{+2}; y en los tetraedros Si^{+4} y ocasionalmente Al^{+3}. Se han reportado en algunos casos la presencia de iones Fe^{+3} en sitios octaédricos, como las Fe-esmectitas o Goethitas FeO·OH, dependiendo de la procedencia y análisis químico elemental de la arcilla. Otros cationes alojados en sitios octaédricos, además del Al^{+3}, pueden ser Cr^{+3}, Mn^{+2} y Li^{+1}. (Gómez et al., 2017). Si se logra el intercambio catiónico con los iones Fe^{+3} proveniente de la Hematita α-Fe_2O_3, de esta manera, los iones Fe^{+3} quedarían intercalados en la estructura de la montmorillonita.

En cuanto al tamaño de grano de las arcillas, su diámetro varía de 20 a 300 μm, es lo que las diferencía de las arenas cuyo tamaño es de 0.06 a 6 mm. En este caso, el tamaño de grano de la montmorillonita fue de 149 μm, en tanto el tamaño de partícula de la hematita α-Fe_2O_3 fue de 79.74 nm, ambos tamaños se determinaron con la base de datos ICDD – PDF 4/Minerals, que calcula y determina el tamaño de partícula. Esta base de datos es de la International Union Crystallography (IUCr) con su International Centre for Diffraction Data (ICDD), anteriormente llamado Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), que contiene los Powder Diffraction File™ (PDF®) de 1 047 661 conjuntos de datos de materiales únicos en la versión de 2021.

En la tabla 1 muestra la comparación de los tamaños de partícula de las sustancias involucradas en este estudio, además ayuda a comprender las expresiones de las diferentes unidades empleadas.

Tabla 1. comparación de tamaños de partícula.

Tamaño de partícula	mm	µm	nm	Å
Arcillas	0.02-0.3	20 - 300	20 - 300 e^{3}	200 - 30 000
Arenas	0.06 - 6	60 - 6 000	60 - 6 000 e^{3}	600 - 60 000
Mont*	0.149	149	149 000	1 490 000
α-Fe_2O_3	0.07974	79.74	79 740	797 400
$Ca^{+2}{}_{(R.I.)**}$	9.9 e^{-8}	9.9 e^{-5}	0.099	0.99
$Fe^{+3}{}_{(R.I.)**}$	6.4 e^{-8}	6.4 e^{-8}	0.064	0.64
$Al^{+3}{}_{(R.I.)**}$	5.5 e^{-8}	5 e^{-8}	0.05	0.50

* Montmorillonita; ** Radio iónico

La figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la Hematita α-Fe_2O_3, cuya identificación corresponde con la tarjeta del International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, ICDD-PDF 00-024-072.

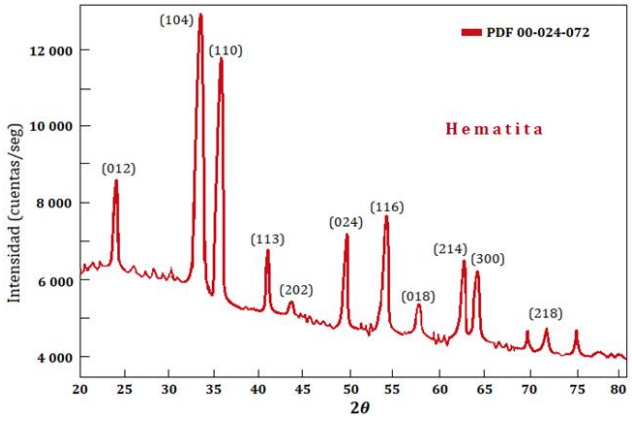


Figura 4. Patrón de difracción de hematita α-Fe_2O_3 obtenida a 900°C.

En la figura 5 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de la arcilla sola y la Hematita α-Fe_2O_3. La arcilla es natural y, por lo tanto, contiene otras fases cristalinas que se lograron determinar.

Las señales de difracción más intensas son de la Montmorillonita y Hematita. La interpretación de las fases cristalinas fue muy útil, ya que se deben considerar las señales que se traslapan. Esto es posible observarlo en un solo espectro de DRX cuando la muestra esta cruda y sin algún tratamiento, lo cual se puede apreciar en la figura 5 y la tabla 2. Con esto se podrá comparar y comprender mejor que es lo que pasó en la intercalación de Hematita α-Fe_2O_3 en la arcilla.

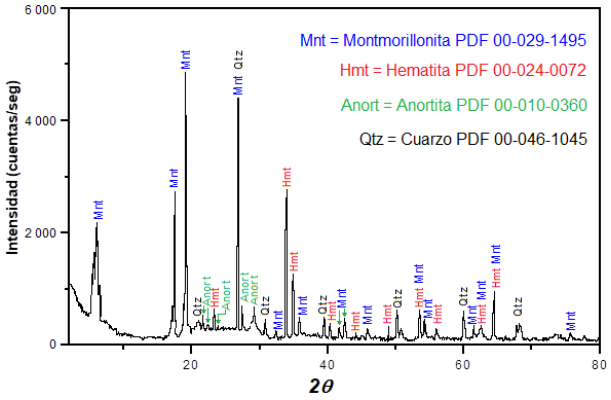


Figura 5. Patrón DRX de los minerales contenidos en la arcilla más Hematita α-Fe_2O_3, sin tratamientos térmicos.

Tabla 2. Señales de DRX de las fases cristalinas que constituyen la arcilla y las de la Hematita α-Fe_2O_3 que se traslapan en 2θ.

Cuarzo	Montmorillonita	Anortita	Hematita
20.8595	19.8009		
		24.6166	24.1245
26.6393	27.6807	27.8063	
36.5431	35.8909		35.6112
39.4641	40.4145		40.8350
	43.0368		43.4716
	62.2579		62.3836
			63.9645

En la figura 6 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de la arcilla sola y del pigmento rojo, aquí lo llamaremos rojo prehispánico como resultado de la intercalación. Hubo evidencia de un corrimiento muy pequeño de la señal difractada de 2θ = 7.1093 a 6.7587, que corresponde en d_{001} de 12.440 Å a 13.1819 Å, lo que revelo una buena intercalación.

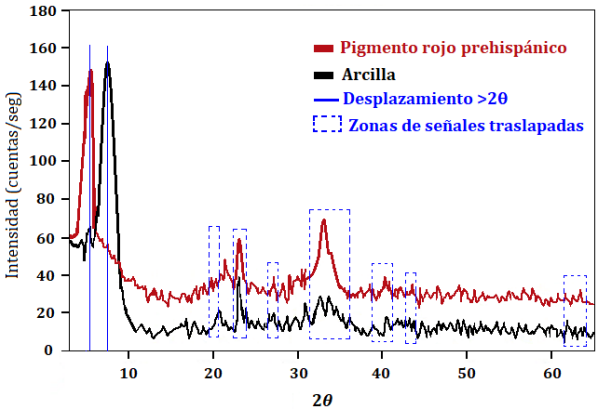


Figura 6. Patrones de difracción de la arcilla sola y el pigmento rojo prehispánico obtenido por la intercalación de iones Hematita α-Fe_2O_3 en la arcilla.

Todos los datos de difracción de rayos-X de las fases cristalinas se dan a conocer en las tablas siguientes. La tabla 3 los de la Montmorillonita, tablas 4 y 5 únicamente las cinco distancias interplanares principales de la Anortita y Cuarzo respectivamente, tabla 6 los de la Hematita.

Tabla 3. Datos de difracción de rayos-X de la Montmorillonita (Filosilicato, Arcilla Bentonita, Esmectita), identificada con la tarjeta PDF-00-029-1495 del ICDD. Sistema monoclínico.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
7.1093	**12.440**	**60**	001
18.2768	4.8500	60	002
19.8009	**4.4800**	**100**	020
27.6807	**3.2200**	**80**	004
34.6036	2.5900	60	113
35.8909	2.5000	60	130
40.4145	2.2300	60	115
43.0368	2.1000	40	114
47.0449	1.9300	40	132
53.2100	1.7200	40	051
54.9350	1.6700	60	233
61.3435	1.5100	60	034
62.2579	1.3100	40	233
76.0818	1.2500	40	513

Tabla 4. Datos de difracción de rayos-X de la Anortita $CaAl_2Si_2O_8$ (Feldespato, Tectosilicato, Plagioclasas), identificada con la tarjeta PDF 00-010-0360 del ICDD.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
22.0367	**4.03_8**	80	001
23.7509	**3.74_8**	80	021
24.6166	3.61	20	101
27.8063	**3.20_x**	100	121
28.2161	3.16	16	112

Sistema Triclínico	Grupo espacial P 1	a = 8.18 Å: b = 12.88 Å; c = 14.17 Å; α = 93°; β = 115°; γ = 91°; Z = 8; Dx = 2.76 g/cm³

Tabla 5. Datos de difracción de rayos-X de la Cuarzo, α-SiO_2 (Sílice), identificada con la tarjeta PDF-00-046-1045 del ICDD.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
20.8595	**4.2549**	16	100
26.6393	**3.3435**	100	101
36.5431	2.4568	9	110
39.4641	2.2815	8	102
50.1375	**1.8179**	13	112

Sistema Hexagonal	Grupo espacial P 3221	a = b = 4.913 Å; c = 5.405 Å; α = β= 90°; γ = 120°; Z = 3; Dx 2.649 g/cm³

Tabla 6. Principales señales de difracción de rayos-X de la Hematita identificada con la tarjeta PDF-00-024-0072 del ICDD.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
24.1245	3.6860	33	012
33.114	**2.7030**	**100**	104
35.6112	**2.5190**	**70**	110
40.8350	2.2080	17	113
43.4716	2.0800	2	202
49.4161	1.8428	31	024
54.0030	**1.6966**	**36**	116
57.5059	1.6013	9	018
62.3836	1.4873	22	214
63.9645	1.4543	21	300
72.1706	1.3078	7	218

Sistema: Hexagonal		***a*** = 5.038 Å; c = 13.76 Å
SG: R3(148);		γ = 120° Z = 6
% en peso: Fe = 69.94; O = 30.06	M = 159.69g/mol	Vol.: 302.72 Å³
Morfología cristales con brillo metálico gris rojizo		D_x: 5.256 g/cm³ Color: Gris rojizo

Operadores de simetría

Secuencia	1	2	3
Operador	x, y, z	-x, -y, -z	-y, x, -y, z
Secuencia	4	5	6
Operador	y, x + y, -z	-x + y, -x, z	x - y, x, -z

Posiciones de Wyckoff

Átomo	Número	Wyckoff	Simetría
Fe	1	6c	3
Fe	2	6c	3
O	3	18f	1

x	y	z	x	SOF	AET
0.0	0.0	0.355	0.0	1.0	6-a
0.0	0.0	0.145	0.0	1.0	6-a
0.302	0.0	0.25	0.302	1.0	4-a

Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

Esta técnica espectroscópica, utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X fluorescente o secundaria proviene de la muestra en estudio. Las longitudes de onda son de los elementos químicos que constituyen la muestra y la energía entre los niveles de cada uno de los mismos elementos químicos presentes en la muestra.

La intensidad de las señales está directamente relacionada con la concentración del elemento químico en la muestra. La finalidad de este estudio, fue determinar el análisis cuantitativo y cualitativo de elementos químicos presentes en las muestras de la arcilla antes y después de la intercalación. La fluorescencia de Rayos-X es la mejor técnica analítica para análisis químico elemental desde el Sodio hasta el Uranio. Para las determinaciones cualitativas se dispuso del programa informático IQ+ para realizar el análisis semicuantitativo. Este software corrigió las interferencias espectrales más habituales y los efectos de matriz para parámetros fundamentales. El uso de esta técnica alterna a la de Electrones Retrodispersados, fue necesaria para determinar elementos traza también. ver tabla 7.

Tabla 7. Comparación del contenido en (%) en peso de la arcilla pura y después de la intercalación por electrones retrodispersados (EDS) y FRX.

Elemento químico	Antes de la intercalación		
	EDS	FRX	FRX trazas (ppm)
O	19.031	-----	Rb = 112
Al	17.025	17.054	Sr = 4
Ca	13.083	13.519	Ba < 7
Fe	-----	3.992	Zr = 141
K	4.81	4.906	Nb = 9
Mg	3.269	3.665	V =11
Mn	-----	0.157	Cr = 5
Na	6.097	6.092	Co = 8
P	-----	0.046	Ni < 2
Ti	-----	0.217	Cu < 2
Si	36.29	49.448	Zn < 2
			Th = 3.3
			Pb = 6

Elemento químico	Después de la intercalación		
	EDS	FRX	FRX trazas (ppm)
O	18.039	-----	Rb = 112
Al	14.153	14.295	Sr = 4
Ca	7.753	9.814	Ba < 7
Fe	12.312	15.258	Zr = 141
K	4.226	4.853	Nb = 9
Mg	3.147	3.227	V =11
Mn	-----	0.158	Cr = 5
Na	3.211	3.259	Co = 8
P	-----	0.047	Ni < 2
Ti	-----	0.220	Cu < 2
Si	36.215	48.414	Zn < 2
			Th = 3.3
			Pb = 6

Mediante los estudios realizados por fluorescencia de rayos -X, se detectó la presencia de Hierro en la arcilla antes de la intercalación.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El detector de electrones retrodispersados permite obtener una imagen revelando la composición química por diferencia de contrastes y la topografía de la superficie de la muestra.

La figura 7 muestra la morfología de la Bentonita natural con 92% de Montmorillonita. La resolución del tamaño de partícula fue de 1µm, la distancia del lente objetivo de 3.0mm y magnificencia de 10.000 KX. En esta figura 7 se revela el contraste por composición química de la arcilla, debido a las tres fases cristalinas presentes: Montmorillonita, Anortita y Cuarzo. Es posible observar partículas de diferentes tamaños y formas, las más grandes tienen facetas poliédricas con cantos gruesos que podrían ser de la estructura laminar.

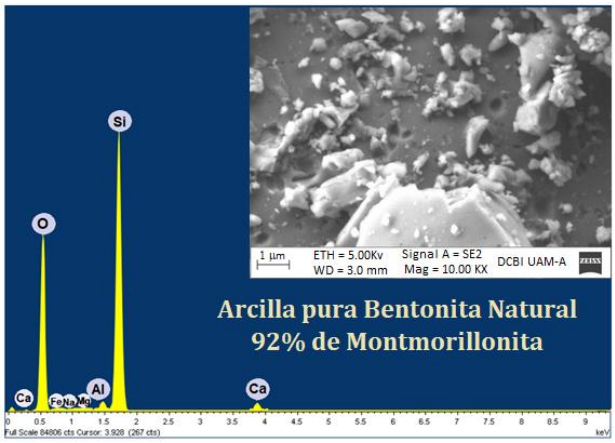


Figura 7. MEB de la Arcilla pura Bentonita con 92% de Montmorillonita.

En la figura 8 se puede apreciar que la morfología es diferente debido a la adición de Hematita, fue calentada a 750°C. Un acercamiento mayor a 0.3 mm permitió observar porosidad.

En la figura 9 se logra observar por contraste la intercalación de las partículas de Hematita α-Fe_2O_3, su estabilidad morfológica se mantuvo de 900°C a 950°C.

Al observar diminutas partículas redondas, se logró realizar una imagen por microscopía electrónica de transmisión (TEM) que se exhibe en la figura 10 mostrando la formación de nanopartículas de Hematita de 10 a 100 nm de tamaño.

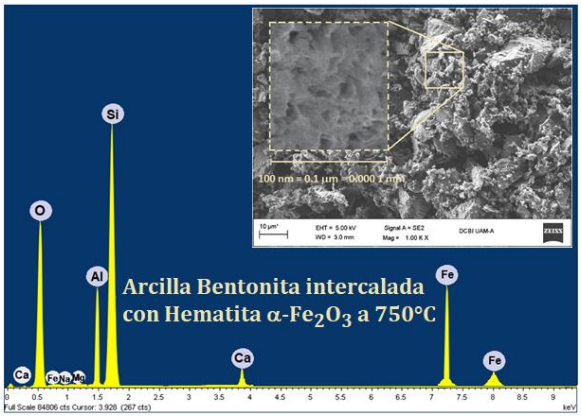


Figura 8. MEB de la arcilla intercalada con Hematita α-Fe_2O_3 a 750°C.

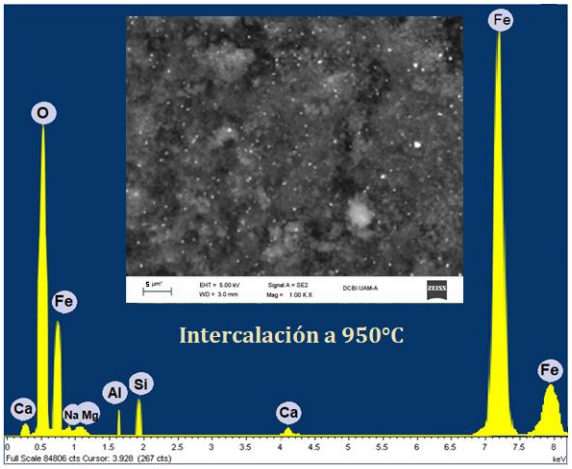


Figura 9. MEB de la arcilla intercalada con Hematita de 900°C se observan las pequeñas partículas de Hematita α-Fe_2O_3.

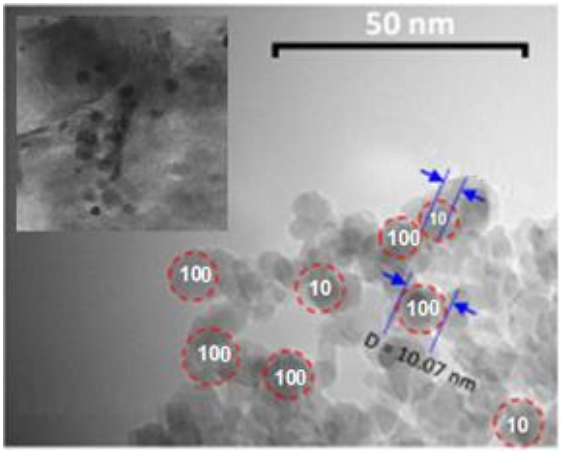


Figura 10. TEM de las NPs de Hematita α-Fe_2O_3.

En la figura 11 se puede observar el cambio morfológico significativo a 1000°C. Podría asumirse que comienza la fusión de la muestra, pero siguen presentes las NPs de Hematita α-Fe_2O_3.

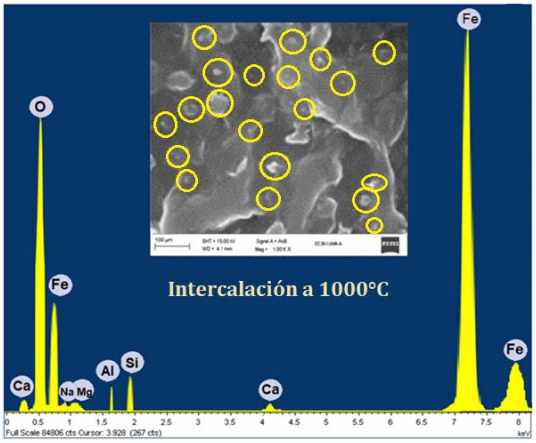


Figura 11. Fusión de la muestra a 1000°C, aun se logra ver las NPs de Hematita α-Fe_2O_3.

Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscópica Raman con enfoque microscópico para analizar regiones pequeñas en la misma muestra. La identificación se llevó a cabo por comparación entre el espectro desconocido y una serie de espectros conocidos, llamados espectros patrones. La figura 12 muestra el corrimiento Raman del pigmento rojo prehispánico.

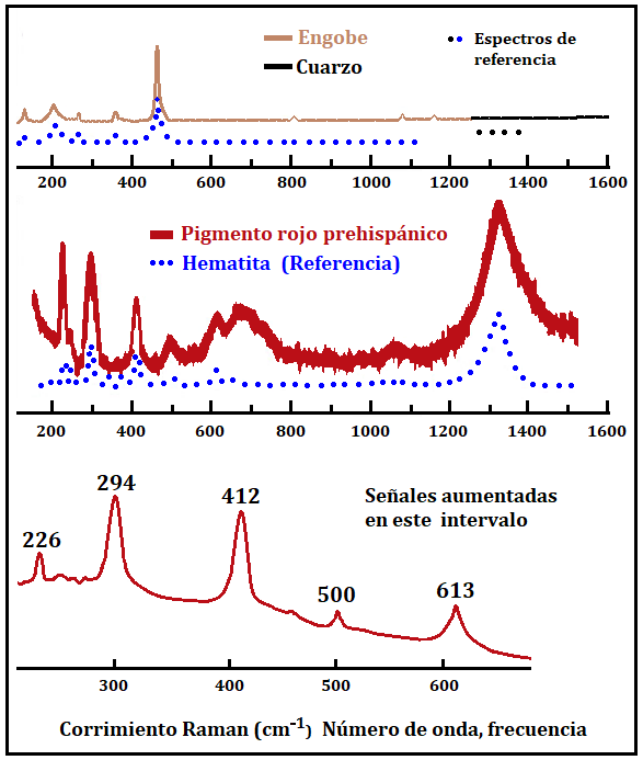


Figura 12. Muestra el corrimiento Raman del pigmento rojo prehispánico.

Determinación del color por el método CIE L*A*B*

Todas las tonalidades de color rojo que se obtuvieron fueron descritas con las notaciones de la Comisión Internacional de IÉclariage (CIE), una organización sin fines de lucro que es considerada como la autoridad en la ciencia de la luz y el color, definiendo espacios de color CIE XYZ, CIE L*C*h y CIE l*a*b*. Así que, para evaluar, identificar y determinar el color de los pigmentos rojos obtenidos en este trabajo, se utilizaron las coordenadas:

L* = luminosidad,

a* y b* = coordenadas cromáticas

a* = Coordenadas rojo/verde (+a = rojo, –a =verde)

b* = Coordenadas amarillo/azul (+b = amarillo, –b = azul)

ΔL* = diferencia de luz y oscuridad (+ = más luminoso, – = más oscuro)

Δa* = (+ = más rojo, – = más verde)

Δb* = (+ = más amarillo, – = más azul)

Para determinar la diferencia total de color entre las tres coordenadas, se debe usar la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = [\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2]1/2$$

ΔE sólo indica la magnitud de la diferencia total de color, pero no indica cuán correcta es.

La tolerancia de color es el límite de la diferencia de color entre la muestra y el estándar es permitida para que la muestra sea considerada aceptable. Usando L*a*b, es posible correlacionar las diferencias de color numéricas a evaluaciones visuales propias. En la figura 13 se muestra la tolerancia en el espacio L*a*b.

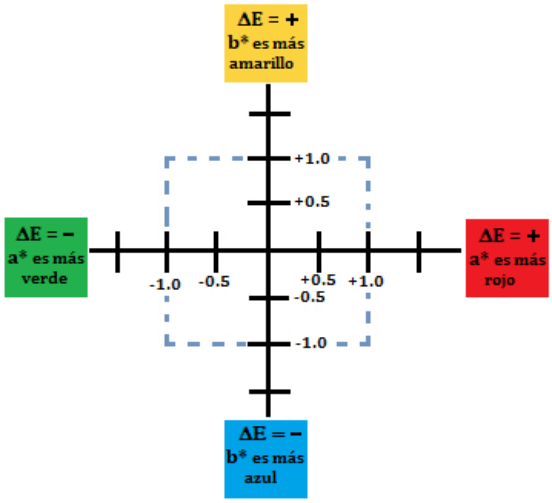


Figura 13. Tolerancia en el espació del color L*a*b*.

La tabla 8 exhibe los valores determinados para las nueve tonalidades de pigmentos cerámicos rojos determinados con color L*a*b*.

Tabla 8. Determinación de color con L*a*b*.

Color visible	Color L*a*b*	Color visible	Color L*a*b*
	L* = 40.01 a* = 46.84 b* = 13.21		L* = 48.96 a* = 43.27 b* = 14.87
	L* = 40.00 a* = 47.03 b* = 13.40		L* = 48.15 a* = 43.91 b* = 14.98
	L* = 41.18 a* = 47.22 b* = 13.95		L* = 47.34 a* = 44.58 b* = 15.16
	L* = 43.31 a* = 47.63 b* = 14.12		L* = 47.26 a* = 44.67 b* = 15.48
ΔE* se puede calcular entre dos colores tomando los valores reportados en esta tabla			L* = 47.11 a* = 44.73 b* = 15.99

Conclusiones

La determinación de la composición mineralógica de la arcilla Bentonita, proveniente del yacimiento San Andrés, Municipio de Villanueva, Zacatecas, México fue de 92% de Montmorillonita, 5% de Anortita y 3% de Cuarzo, fue realizada por DRX de polvos. Es por esto, que se consideró la estructura de la Montmorillonita como matriz en la obtención de pigmentos rojos.

El tratamiento de esta arcilla con salmuera combinada de $CaCl_2$ y NaCl fue para tener suficientes iones Na^{+1} y Ca^{+2} adsorbidos en las superficies laminares de la arcilla, para que posteriormente fueran intercambiados por los iones Fe^{+3} de la Hematita.

La Hematita α-Fe_2O_3 se obtuvo precipitando $Fe_2(SO_4)_3$ con NH_4OH, de esta manera se logró favorecer la obtención de tamaños de partículas menores, comparados con los provenientes del mineral Acerina o del reactivo patentado. En este caso se obtuvieron partículas menores a los 50 nm y hasta 100 nm. La intercalación por intercambio catiónico, es una forma de explicar la obtención de los pigmentos rojos con arcillas. Considerando que la matriz estructural es la arcilla y que en esta queda intercalada la Hematita α-Fe_2O_3.

También se podría pensar que, si la Hematita es neutra, no quedarían iones Fe^{+3} y que la molécula de la Hematita queda atrapada entre las láminas de la Montmorillonita. Esta encrucijada, se logró solucionar por medio de FRX, BSE, MEB comprobando la variación de cantidades % en peso de elementos químicos antes y después de la intercalación. Se determino que 80% de Fe^{+3} fue intercambiado por Na^{+1} y Ca^{+2}. También fue posible observar los cambios morfológicos antes y después de los tratamientos térmicos, así como la distribución homogénea de nanopartículas de Hematita α-Fe_2O_3 en la arcilla.

Por DRX también fue posible determinar todas las fases cristalinas involucradas en esta investigación; concluyendo que el primer pigmento cerámico rojo obtenido aquí, exhibió un patrón de difracción muy semejante a la de la montmorillonita con corrimiento en d_{001} de 12.440 Å a 13.1819 Å, lo que revelo una buena intercalación. Las señales traslapadas se logran observar en los patrones de difracción antes y después de la intercalación porque son de las fases cristalinas Anortita y Cuarzo contenidas en la misma arcilla natural. Si observamos su composición química ambas fases contienen Ca, Al, Si, obviamente, las cantidades de estos elementos químicos forman parte de lo reportado por FRX y BSE, que posiblemente pudieron haber participado en el intercambio catiónico. La fase Hematita α-Fe_2O_3 fue posible caracterizarla por espectroscopía Raman.

Se obtuvieron nueve tonalidades diferentes de pigmentos cerámicos rojos, su identificación fue definida por el método CIEL*a*b*.

Agradecimientos

Se agradece a la DCBI, UAM Azcapotzalco por el financiamiento al proyecto de investigación: Estudio de materiales cerámicos tradicionales y avanzados.

Referencias

Allevi Pietro, Anastasia Mario, Ciuffreda Pierangela, Fiecchi Alberto, Escala Antonio, Bingham Steve, Max Muir y Tyman John, (1995). La primera síntesis total de ácido carmínico (ácido 7β-D-glucopiranosil-1-metil-3,5,6,8-tetrahidroxi9,10 -antraquinona-2-carboxílico), *Revista de la Sociedad Química, Comunicaciones Químicas*, No. 18, pp1319-1320, https://doi.org/10.1039/C3991000131, Publicación Royal Society of Chemistry.

Atesok, G., Somasundaram, P., and Morgan, L. J. (1988). Adsorption properties of Ca^{2+} on Na-kaolinite and its effect on flocculation using polyacrylamides. *Colloids and Surfaces,* 32:127–138.

Bokshtein Boris S, Mendelev Mikhail, Srolovitz David, (2005). Thermodynamics and kinetics in materials science: a short course, Editorial Oxford University Press España, ISBN 978-0198528036.

Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., & Baldi, G. (2009). Color performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, *Elsevier, Science Direct*, Vol. 80, Issue 2, 226–232.

Chávez Martínez Margarita, María Cecilia Salcedo Luna, Alan Luna Aguirre, Miguel Ávila Jiménez, Leonardo Hernández Martínez, Hermilo Goñi Cedeño, (2016). Síntesis del pigmento cerámico rojo de Venecia sustituido., Memorias del 51° Congreso Nacional de la Sociedad Química de México, pp. 380-383, ISSN 1870-1809.

Gómez Samus Mauro L., Comerio Marcos, Boff Laura D., Montes María Luciana, Ontivero Pablo E., Mercader Roberto C., Bidegain Juan Carlos, (2017). Minerales con hierro en arcillas vinculadas a la ingresión marina Holocena en la llanura costera del estuario del Río de la Plata (Argentina): implicancias paleoambientales. *Latin American Journal of Sedimentology and basin analysis*, 24, No. 1, version on line ISSN 1851-4979.

Grim, R. E. (1968). Mineralogía de la arcilla. McGraw-Hill, Nueva York.

Karnland Ola (2011). Características mineralógicas y químicas de la bentonita en la parcela de prueba A2 de los experimentos de campo de LOT en Äspö HRL, Suecia, *Physics and Chemistry of Earth, Vol 36*, pp. 1545-1553. Elsevier, Science Direct.

Moreno A., Bou E., Navarro C. M., García J. (2000). Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. Tipo de material arcilloso, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol.39, No. 5, pp617-622, ISSN 0366-3175.

Monrós Guillermo, Bandenes J. Antonio, García Araceli, Tena M Angeles, (2003). El color de la cerámica, Publicación de la Universidad de Jaume, Editorial Athenea, España.

Ortega Avilés, Mayahuel (2003), Caracterización de pigmentos prehispánicos con técnicas analíticas modernas, tesis de doctorado en Ciencias de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México.

Vázquez Malagón Emma del Carmen, (2005). Materiales Cerámicos. Propiedades, aplicaciones y elaboración, Facultad de Arquitectura, UNAM, Centro de Investigaciones de Diseño Industrial, Colección CIDI Investigación, ISBN 970-32-2478-4.

Yacamán Miguel José, Ascencio Jorge A., (2003). Electron microscopy and its application to the study of archaeological materials and art preservation, capítulo 14.

West Anthony R., (2003). Química del estado sólido y sus aplicaciones, Capítulo 2. Editorial John Wiley and Sons, ISBN 981-253-003-7.

Síntesis y caracterización de soluciones sólidas $Ta_2O_{5(2-x)}$ $Nb_2O_{5(X)}(MnO, FeO)_{(y = 1.0)}$

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 Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.
[3]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Programa de Doctorado en Ciencias, Av. IPN No 2508, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07360. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
23/abril/2023

Aceptado:
04/octubre/2023

Palabras clave:
Soluciones sólidas,
Fe, Mn $(Nb, Ta)_2O_6$
coltán

Keywords:
Solid solutions,
Fe, Mn $(Nb, Ta)_2O_6$
coltan

RESUMEN

Se realizó la síntesis de soluciones sólidas $Ta_2O_{5(2-x)}$ -$Nb_2O_{5(X)}(MnO_2\ Fe_2O_3)_{y = 1.0}$ con el interés de encontrar la estequiometria relacionada al mineral Coltán. Esto es importante, ya que de este mineral se extrae tántalo, utilizado en la fabricación de baterías, condensadores, microprocesadores y las lentes de las cámaras de los teléfonos móviles. Mediante difracción de rayos X se realizó la cinética de las soluciones sólidas de alta temperatura a 1250°C. El $FeNb_2O_6$ se disolvió en el $MnTa_2O_6$ dando lugar a la formación de una solución sólida tetragonal. En la región rica en $FeNb_2O_5$ se formó una solución sólida ortorrómbica la cual se formó más rápidamente cuando más pequeño son los radios iónicos de Fe y Nb. Esta fase ortorrómbica se fue transformado hasta una fase tetragonal de manera continua hacia la fase $MnTaO_6$. Se encontró también una fase intermedia de $FeMnNbTaO_6$ estable a 1250°C.

ABSTRACT

The synthesis of solid solutions $Ta_2O_{5(2-x)}$ -$Nb_2O_{5(X)}(MnO_2\ Fe_2O_3)_{y = 1.0}$ was carried out with the interest of finding the stoichiometry related to the mineral Coltan. This is important, since tantalum is extracted from this mineral, used in the manufacture of batteries, capacitors, microprocessors, and the lenses of mobile phone cameras. Through X-ray diffraction, the kinetics of the high-temperature solid solutions at 1250°C were performed. The $FeNb_2O_6$ dissolved in the $MnTa_2O_6$, giving rise to the formation of a tetragonal solid solution. In the region rich in $FeNb_2O_6$, an orthorhombic solid solution was formed, which formed more quickly when the ionic radii of Fe and Nb were smaller. This orthorhombic phase was transformed to a tetragonal phase a is continuously towards the $MnTaO_6$ phase. An intermediate phase of $FeMnNbTaO_6$ stable at 1250°C was also found.

Introducción

Mineral estratégico y metales que contiene

El Tántalo y Niobio se extraen del mineral llamado Coltán, es escaso en el planeta y solo algunos países pueden extraerlo. Hasta el momento es muy difícil saber con exactitud qué países tienen la mayor producción de coltán. Esto es porque existe un conflicto político y social que dificulta muchísimo este proceso (Varela, 2014; Olivera 2014). Hasta el momento se sabe que el Coltán es una contracción de minerales de Tantalita Fe, Mn (Ta_2O_6) y Columbita Fe, Mn (Nb_2O_6) (Bonewitz, 2013).

Las propiedades del Tántalo se utilizan para fabricar baterías, condensadores, microprocesadores y las lentes de las cámaras de los teléfonos móviles. Esto es debido a que es un elemento químico metálico, gris, brillante, pesado, dúctil, de alto punto de fusión, buen conductor de la electricidad y el calor. Es muy duro y resistente al ataque por ácidos; se disuelve empleando ácido fluorhídrico o mediante fusión alcalina, por lo que es muy resistente, duradero, que además tiene una gran capacidad para almacenar carga eléctrica (Brown 2015). Lo más interesante es que tiene una tendencia natural a acumularse o a formarse en capas muy finas, lo que hace que sea el material idóneo para la fabricación de elementos o dispositivos electrónicos que necesiten que sean de un tamaño comedido. Tales dispositivos se utilizan y además hacen que funcionen los teléfonos móviles, las tablets, los ordenadores portátiles (Perea et al., 2011). Con lo que, se puede entender que es un material básico en la electrónica, pero muy codiciado para los grandes fabricantes, pues además se utiliza en otras industrias, como la quirúrgica, la aeronáutica, la nuclear, equipos médicos de alta resolución, entre otras (Fogler, 2008).

Por otra parte, el Niobio es un metal gris, dúctil, y paramagnético que se encuentra en el grupo 5 de la tabla periódica. A comparación con el resto de los elementos de este grupo, tiene una configuración atípica en sus capas de electrones más externos. El niobio se convierte en un superconductor a temperaturas criogénicas. Se emplea en aleaciones especiales resistentes a altas temperaturas. (Hawley, 1993).

El presente trabajo tiene interés en realizar síntesis, caracterización y estudio con diferentes composiciones de Columbita (Nb_2O_6) y Tantalita (Ta_2O_6) con (Fe, Mn), para establecer si existen algunas fases cristalinas que nos lleven a la formación de Nb_2O_6 y Ta_2O_6.

El reto es establecer las proporciones estequiométricas para conseguir estas fases. Una solución posible fue adicionar Fe y Mn e incluir técnicas de reacciones como sol-sol gel y estado sólido.

Soluciones Sólidas

Los minerales no son sustancias puras, sino que presentan una composición química variable. Esto es debido a las frecuentes sustituciones de determinados iones o grupos iónicos que presentan radio iónico semejante. Es aquí en donde se lleva a cabo la formación de soluciones sólidas, para ello es necesario cumplir ciertos requerimientos:

(1) La diferencia en tamaño de radio iónico debe ser menor al 15%.

(2) La carga eléctrica debe ser igual o conservar la neutralidad por cargas, por ejemplo, Mn^{+2} por el Fe^{+2}

(3) Posiciones que intercambian los iones, octaédricas o tetraédricas, etc. (Alarcón, 2020).

Lo que resulta un poco difícil de controlar es que, de estas sustituciones, se formen soluciones sólidas en las que, en una estructura aparecen dos o más elementos químicos distintos con posibilidad de ocupar distintas proporciones en una misma posición atómica.

Así como ocurre con las soluciones de líquido y sólido o soluciones líquido y líquido, lo mismo sucede entre sólido y sólido, porque se logra obtener una solución homogénea, en donde solo se puede ver una fase. Solo que, para que se forme una solución sólida, generalmente interviene el calor para que se lleve a cabo.

En una solución sólida el soluto, que es el componente minoritario, se encuentra disperso en el componente mayoritario. Así, los átomos constituyentes están dispersos y empiezan a ocupar ciertas posiciones, pero en realidad no pueden constituir un compuesto porque su composición no es constante. Las soluciones sólidas pueden existir generalmente con una composición ampliamente variable (West, 2003). Las soluciones sólidas más sencillas pueden ser las sustitucionales o las intersticiales, pero también puede haber mecanismos más complejos, por ejemplo, cuando se presentan simultáneamente los dos mecanismos y/o cuando se introducen iones de carga diferente a los que inicialmente se encuentran en la red estructural del huésped. La condición necesaria para que dos fases presenten solución sólida en el intervalo completo de composiciones es que sean isoestructurales (Villafuerte et al., 2002). De lo contrario, se tendría una solución sólida parcial en un intervalo restringido de composiciones debido a que tienen diferente estructura cristalina.

Por ejemplo, el Sistema Mg_2SiO_4-Zn_2SiO_4, la estructura de la Forsterita es de olivino (estructura de empaquetamiento aproximadamente hexagonal compacto) mientras en la Willemita las capas de óxido no están dispuestas en empaquetamiento compacto. Aunque ambas estructuras contienen el anión SiO_4, el Mg^{+2} está en coordinación octaédrica en el olivino y el Zn^{+2} en coordinación tetraédrica en la Willemita. No obstante, ambos cationes son flexibles en sus requerimientos de coordinación y se adaptan relativamente bien a ambas coordinaciones. Así que se forman disoluciones sólidas parciales en ambas fases límite con estequiometrías $Mg_{2-x}Zn_xSiO_4$ y $Zn_{2-x}Mg_xSiO_4$. Estos son los principales requerimientos generales, pero cada sistema tendrá su propio comportamiento, dependiendo de lo anteriormente mencionado.

Así el interés principal es el establecer una correlación entre Ta_2O_5 y Nb_2O_5 y ver que pasa al introducir a sus redes cationes como el Fe^{+2} y Mn^{+2}, ya que esta contracción de minerales se encuentra en el Coltán.

Metodología

Los precursores utilizados fueron el butóxido de tántalo, $C_{20}H_{45}O_5Ta$ de 99% de pureza, CAS:51094-78-1; y butóxido de niobio, $C_{20}H_{45}O_5Nb$ de 98% de pureza, CAS:51030-47-8, ambos marca ECHA (European Chemiclas Agency), Número Einecs: 256-962-9 (European Inventory of Existing Chemical Substances, Número de Inventario Europeo de Sustancias Químicas Existentes). El agua utilizada en todos los procedimientos experimentales fue agua desionizada marca ALPEN WASSER con resistividad eléctrica de 16 MΩ·cm. El ácido perclórico $HClO_4$ de 70% de pureza y densidad de 1.67 g/mL, marca Sigma-Aldrich, CAS 7601-90-3. El oxalato de hierro, $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$, de 99.99% de pureza marca Sigma-Aldrich, CAS: 6047-25-2. El carbonato de manganeso, $MnCO_3$ de 99.99% de pureza marca Sigma-Aldrich, CAS: 598-62-9. El material de vidrio utilizado fue marca Pyrex

Síntesis de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 por Sol Gel

Para obtener ambos coloides por Sol Gel, se realizó el procedimiento siguiente (Livage y Sanchez, 1997). Se colocaron 200 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 400 mL y bajo agitación magnética en una parrilla maraca CORNING, así es como enseguida, se adicionó $HClO_4$ 0.1M para mantener un pH = 5 – 6; de inmediato se agregó el butóxido de tántalo, lentamente gota a gota con una pipeta graduada de 10mL, así hasta la formación de una sustancia lechosa.

Se continúo agitando para evitar la formación de un precipitado, durante 3 horas aproximadamente, a temperatura ambiente y tapado, así hasta la obtención de un colide, es decir de soles de Ta_2O_5 en el medio. Se obtuvo un gel trasparente. A continuación, el gel se llevó a un tratamiento hidrotérmico, para lo cual el gel se contuvo en una celda de plastico, que a su vez, ésta se coloco dentro de un recipiete de teflón con tapa hermetica para evitar contaminación de la muestra. Luego se introdujo en una autoclave marca HUANYU, con cubierta interior de PTFE, de temperatura máxima de 200°C, presión máxima de 4 MPa, presión de seguridad de 3 MPa y poder de calentamiento/enfriamiento: 5°C/min. La autoclave fue colocada dentro de un horno marca YIHUI CASTING TECHNOLOGY con temperatura máxima de 1150°C y se llevó a 350°C durante 15 horas. Pasado ese tiempo, se dejó enfriar y se extrajo la muestra, observándose dos fases: una fase líquida y un precipitado blanco, el cual fue lavado tres veces, después se secó y se obtuvo un polvo blanco grisáceo el cual se llevó a 950°C por 6 horas. Los siguientes tratamientos térmicos fueron a 1000°C y 1250°C. Este mismo procedimiento se llevó a cabo para la obtención de los polvos de Nb_2O_5. Ambas fases se comprobaron por Difracción de Rayos-X (DRX) configurado para polvos.

Como fue posible la obtención de los polvos de los geles de Ta_2O_5 y Nb_2O_5, a 350°C, entonces se decidió, que antes de llevarlos a los siguientes tratamientos térmicos, sería mejor añadir $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ y $MnCO_3$ para la obtención de las fases $MnTa_2O_6$ y $FeNb_2O_6$, mangano tantalita y ferro columbita respectivamente.

Síntesis de soluciones sólidas

Se realizo la síntesis de soluciones sólidas de:

$$Ta_2O_{5(2-x)}Nb_2O_{5(X)}(MnO\ FeO)_{(y\,=\,1.0)}$$

con el interés de establecer si alguna de las composiciones es una fase cristalina estable en el sistema $MnTa_2O_6$ - $FeNb_2O_6$. Las cantidades de los dopantes MnO y FeO fueron de composición constante. Estos óxidos se obtuvieron de la descarbonatación de las sustancias iniciales ya descritas. Se realizaron los cálculos para obtener las composiciones desde x = 0.0 hasta x = 2.0, es decir, $0 \leq x \leq 2.0$. En tanto, MnO FeO, se agregaron en composiciones de y = 1.0. Todas las sustancias fueron pesadas en una balanza analítica OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. La mezcla de los componentes se colocó en un mortero de ágata marca HANCHEN de 120 mm de diámetro, se agregó acetona para la homogenización de las mezclas en un mortero de ágata. Se molió hasta la evaporación de la acetona.

Se dejó enfriar y se llevaron a tratamientos térmicos desde temperatura ambiente hasta 1250°C. Se hicieron moliendas después de 650°C, 850°C, 1000°C y 1150°C. Se utilizaron crisoles de porcelana y alúmina marca Coors de 50 y 30 mL de capacidad. Los crisoles se introdujeron dentro de una mufla THERMOLYNE de temperatura máxima de 1200°C.

Caracterización

Todas las sustancias químicas utilizadas y sintetizadas fueron analizadas por difracción de rayos-X de polvos.

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, con radiación de CuKα_1 con λ = 1.54056 Å.

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra las composiciones no estequiométricas y las fases obtenidas.

Tabla 1. Composiciones no estequiométricas llevadas a cabo $Ta_2O_{5(2-x)}$ $Nb_2O_{5(x)}$ $(Mn, Fe)_{(y = 1.0)}$.

Radio iónico Metal (Shannon and Prewitt, 1970)	Ta_2O_5 0.73 Å	Nb_2O_5 0.70 Å	FeO 0.76 Å	MnO 0.80 Å	Fases obtenidas $0 \leq x \leq 2$		Electroneutralidad
No.	2-x	x	Fe^{+2}	Mn^{+2}			
1	2.0	0.0	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.0 = 2.0} Nb_{0.0}O_6$	$\rightarrow MnTa_2O_6$	$Mn^{+2}Ta_2^{+5}O^{-2}$
2	1.9	0.1	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.1 = 1.9}Nb_{0.1}O_6$		
3	1.8	0.2	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.2 = 1.8} Nb_{0.2}O_6$		
4	1.7	0.3	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.3 = 1.7} Nb_{0.3}O_6$		
5	1.6	0.4	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.4 = 1.6} Nb_{0.4}O_6$		
6	1.5	0.5	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.5 = 1.5} Nb_{0.5}O_6$		
7	1.4	0.6	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.6 = 1.4} Nb_{0.6}O_6$		
8	1.3	0.7	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.7 = 1.3} Nb_{0.7}O_6$		
9	1.2	0.8	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.8 = 1.2} Nb_{0.8}O_6$		
10	1.1	0.9	0.0	1.0	$\rightarrow MnTa_{2-x = 2-0.9 = 1.1} Nb_{0.9}O_6$		
11	1.0	1.0	1.0	1.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.0 = 1.0} Nb_{1.0}O_6$	$\rightarrow$ Fe Mn Ta NbO_6	Fe^{+2} Mn^{+2} Ta^{+5} Nb^{+5} O_6^{-2}
12	0.9	1.1	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{x-1 = 2-1.1 = 0.9} Nb_{1.1}O_6$		
13	0.8	1.2	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{x-1 = 2-1.2 = 0.8} Nb_{1.2}O_6$		
14	0.7	1.3	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{x-1 = 2-1.3 = 0.7} Nb_{1.3}O_6$		
15	0.6	1.4	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.4 = 0.6} Nb_{1.4}O_6$		
16	0.5	1.5	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.5 = 0.5} Nb_{1.5}O_6$		
17	0.4	1.6	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.6 = 0.4} Nb_{1.6}O_6$		
18	0.3	1.7	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.7 = 0.3} Nb_{1.7}O_6$		
19	0.2	1.8	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.8 = 0.2} Nb_{1.8}O_6$		
20	0.1	1.9	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.9 = 0.1} Nb_{1.9}O_6$		
21	0.0	2.0	1.0	0.0	$\rightarrow FeTa_{2-x = 2-1.9 = 0.0} Nb_{2.0}O_6$	$\rightarrow FeNb_2O_6$	$Fe^{+2}Nb_2^{+5}O^{-2}$

$$FeTaNbO_6 + MnTaNbO_6 \rightarrow Fe, Mn\ (Ta, Nb)_2O_{12} = Fe, Mn\ (Ta, Nb)_2O_6$$

En las figuras 1, 2, 3 y 4 se exhiben los patrones de difracción de rayos-X de las fases cristalinas obtenidas experimentalmente de Nb_2O_5 Tetragonal, β-Ta_2O_5 Ortorrómbica, FeC_2O_4 Monoclínica y MnO Cúbica. Las tablas 2, 3, 4 y 5 muestran los datos de 2θ, distancias interplanares, intensidad y hkl de las 14 señales difractadas más importantes.

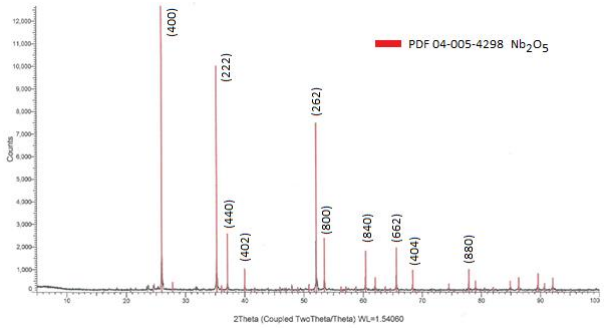


Figura 1. Patrón de difracción de rayos–X de Nb_2O_5 Tetragonal. ICDD-PDF 04-005-4298.

Tabla 2. Datos de difracción de rayos-X de Nb_2O_5 Tetragonal. ICDD-PDF 04-005-4298.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
26.0016	**3.4240**	**100**	**4 0 0**
27.7992	3.2065	8	3 2 1
35.2442	**2.5443**	**80**	**2 2 2**
37.1020	2.4211	20	4 4 0
39.9959	2.2523	16	4 0 2
52.1017	**1.7539**	**60**	**2 6 2**
53.4783	1.7120	20	8 0 0
60.4022	1.5312	17	8 4 0
62.0151	1.4952	8	0 0 4
65.6804	1.4204	18	6 6 2
68.4063	1.3702	11	4 0 4
74.5261	1.2721	7	4 4 4
77.9134	1.2251	12	2 10 2
79.0322	1.2105	9	8 8 0

Sistema: Tetragonal		***a*** = 13.696 Å; c = 5.981 Å
SG: I41/a (88);	α = β = γ = 90°	Z = 32
% en peso: Nb = 74.28; O = 25.62	M = 124.90 g/mol	Vol: 560.96 Å^3
Morfología: cristales con brillo metálico gris		D_x: 5.91 g/cm^3 Color: Gris

Operadores de simetría

Secuencia	1	2	3
Operador	x, y, z	-x, -y, -z	-x+½, -y, z+½
Secuencia	4	5	6
Operador	x+½, y, -z+½	-y+¾, x+¼, z+¼	y+¼, -x+¾, -z+¾
Secuencia	7	8	
Operador	y+¾, - x+¾, z+¾	-y+¼, x+¼, - z+¼ -z+¼	

Posiciones de Wyckoff

Átomo	Número	Wyckoff	Simetría
Nb	1	16f	1
Nb	2	16f	1
O	3	16f	1
O	4	16f	1
O	5	16f	1
O	6	16f	1

x	y	z	x	SOF	AET
0.116	0.123	0.488	1.0	0.55	6-a
0.133	0.124	0.031	1.0	0.55	6-a
0.987	0.133	-0.005	1.0	0.35	3#a
0.976	0.126	0.485	1.0	0.35	3#a
0.274	0.119	0.987	1.0	0.35	3#b
0.265	0.126	0.509	1.0	0.35	3#a

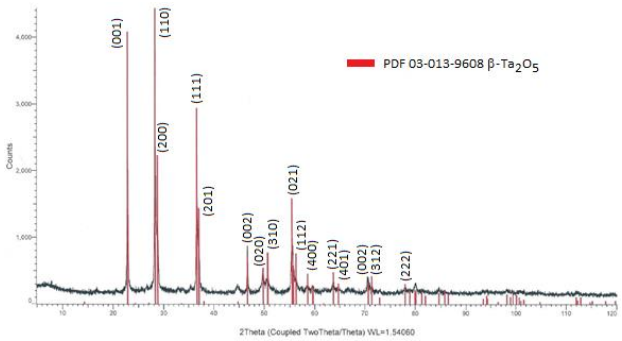


Figura 2. Patrón de difracción de rayos–X de β-Ta_2O_5 Ortorrómbico. ICDD-PDF 04-013-9608.

Tabla 3. Datos de difracción de rayos-X de β-Ta_2O_5 Ortorrómbico. ICDD-PDF 04-013-9608.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
22.8418	**3.8900**	**80**	**0 0 1**
28.2920	**3.1518**	**100**	**1 1 0**
28.7748	3.1000	47	2 0 0
36.6667	**2.4488**	**63**	**1 1 1**
37.0511	2.4243	31	2 0 1
46.6605	1.9450	22	0 0 2
49.7852	1.8300	16	0 2 0
50.6853	1.7996	23	3 1 0
55.4683	1.6552	34	0 2 1
55.4683	1.6552	34	1 1 2
56.2784	1.6333	16	3 1 1
58.5218	1.5759	10	2 2 0
63.6561	1.4606	12	2 2 1
71.3432	1.3209	10	3 1 2

Sistema: Ortorrómbico	***a*** = 6.200 Å; b = 3.66 Å; c = 3.89 Å	
SG: Pmmm (47);	α = β = γ = 90°	Z = 1
% en peso: Nb = 81.90; O = 18.10	M = 441.89 g/mol	Vol: 88.27 Å^3
Morfología: cristales con brillo metálico gris		D_x: 8.31 g/cm^3 Color: Gris

Operadores de simetría

Secuencia	1	2	3
Operador	x, y, z	-x, -y, -z	-x, -y, z
Secuencia	4	5	6
Operador	x, y, -z	x, -y, -z	-x, y, z
Secuencia	7		8
Operador	-x, y, -z		x, -y, z

Posiciones de Wyckoff

Átomo	Número	Wyckoff	Simetría
Ta	1	1a	mmm
Ta	2	1f	mmm
O	3	1c	mmm
O	4	1h	mmm
O	5	1e	mmm
O	6	2i	2mm

x	y	z	SOF
0.0	0.0	0.0	1.0
0.5	0.5	0.0	1.0
0.0	0.0	0.5	1.0
0.5	0.5	0.5	1.0
0.0	0.5	0.0	1.0
0.25	0.0	0.0	1.0

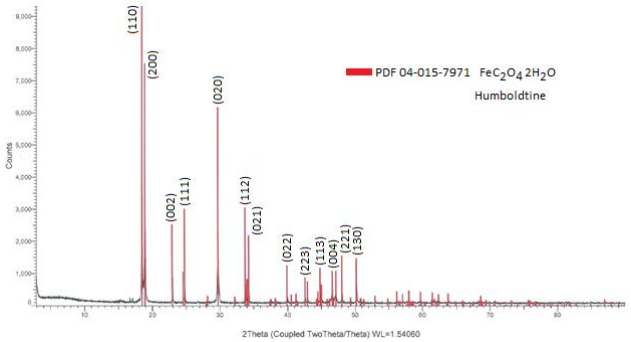


Figura 3. Patrón de difracción de rayos–X de $FeC_2O_4{\cdot}H_2O$ Monoclínico, Humbldtine. ICDD-PDF 04-015-7971.

Tabla 4. Datos de difracción de rayos–X de $FeC_2O_4{\cdot}H_2O$ Monoclínico, Humbldtine. ICDD-PDF 04-015-7971.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
18.4650	**4.8010**	**100**	**110**
18.8735	**4.6980**	**80**	**200**
22.9008	3.8801	27	002
24.7490	3.5943	32	111
29.7355	**3.0020**	**66**	**020**
34.0285	2.6324	9	112
34.2506	2.6158	23	021
39.8729	2.2590	13	022
42.5378	2.1234	9	223
44.7684	2.0227	12	113
46.7864	1.9400	12	004
48.0144	1.8932	16	221
50.1555	1.8173	15	130

Sistema: Monoclínico	a = 12.011Å; b = 5.557 Å; c = 9.920 Å	
SG: C2/c (15)	β = 128.53°	Z = 4
% en peso: C =13.35; Fe = 31.04; O = 53.36 30.06; H = 2.24		Vol: 258.98 Å^3 M = 179.89g/mol
Morfología cristales amarillos		D_x: 2.307 g/cm^3

Operadores de simetría

Secuencia	1	2	3	4
Operador	x, y, z	-x, -y, -z	-x, y, -z+½	-x, -y, z+½

Posiciones de Wyckoff

Átomo	Número	Wyckoff	Simetría
Fe	1	4e	2
C	2	8f	1
O	3	8f	1
O	4	8f	1
O	5	8f	1
H	6	8f	1
H	7	8f	1

x	y	z	SOF	Uiso
0.0	0.1704	0.25	1.0	0.0183
0.0499	0.6684	0.3511	1.0	0.01606
0.0848	0.4694	0.4227	1.0	0.020094
0.0863	0.8716	0.4236	1.0	0.0227
0.1797	0.1777	0.2573	1.0	0.02743
0.263	0.091	0.349	1.0	0.1
0.167	0.13	0.156	1.0	0.044

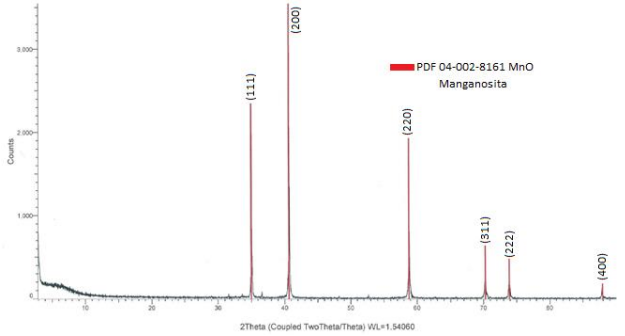


Figura 4. Patrón de difracción de rayos–X de MnO Cubico. ICDD-PDF 04-002-8161.

Tabla 5. Datos de difracción de rayos–X de MnO Cubico. ICDD-PDF 04-002-8161.

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
34.9736	**2.5634**	**59**	**1 1 1**
40.6045	**2.2200**	**100**	**2 0 0**
58.7722	**1.5697**	**48**	**2 2 0**
70.2538	1.3387	16	3 1 1
73.8793	1.2817	12	2 2 2

Sistema: Cubico	***a*** = 4.44 Å	
SG: Fm3m (225);	α = β = γ = 90°	Z = 4
% en peso: Mn = 76.54; O = 23.46	M = 68.19 g/mol	Vol: 87.53 Å^3
Morfología: cristales con brillo metálico obscuro		D_x: 5.175 g/cm^3 Color: Gris oscuro

Operadores de simetría = 48 no fraccionados, algunos son:

Secuencia	1	2	3
Operador	x, y, z	-x, -y, -z	z, x, y
Secuencia	4	5	6
Operador	-z,-x, -y	y, z, x	-y, -z, -x
Secuencia	7		8
Operador	x, z, y		-x, -z, -y

Posiciones de Wyckoff

Átomo	Número	Wyckoff	Simetría
Mn	1	4a	m3m
O	2	4b	m3m

x	y	z	SOF	AET
0.0	0.0	0.0	0.95	6-a
0.5	0.5	0.5	1.0	6-a

Se recurrió al método de síntesis por Sol- Gel para la obtención de Nb_2O_5 y Ta_2O_5, para que se lograra trabajar a temperaturas más bajas, llegando a la obtención de ambos óxidos a 1250°C, se obtuvo la fase β-Ta_2O_5, lo cual fue comprobado por DRX. Se realizo un procedimiento alterno en el que se incorporaron los iones Fe^{2+} y Mn^{2+}, provenientes de $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ y $MnCO_3$ en el momento de obtención de los geles de Nb_2O_5 y Ta_2O_5, De esta manera juntos, se llevaron a todos los tratamientos térmicos.

Es decir, después de haber obtenido los geles de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 a 350°C se adicionaron los iones Fe^{2+} y Mn^{2+}para así obtener las fases $FeNb_2O_6$ y $MnTa_2O_6$ ferro columbita y mangano tantalita respectivamente. Posteriormente, se llevaron a tratamientos térmicos desde temperatura ambiente hasta 1250°C tal como se indicó en la sección de metodología. Las reacciones químicas involucradas son:

$$FeC_2O_4{\cdot}2H_2O \xrightarrow{\Delta} FeO + CO\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$FeO + Nb_2O_5 \xrightarrow{\Delta} FeNb_2O_6 \text{ Ferrocolumbita}$$

$$MnCO_3 \xrightarrow{\Delta} MnO + CO_2\uparrow$$

$$MnO + Ta_2O_5 \xrightarrow{\Delta} MnTa_2O_6 \text{ Manganotantalita}$$

La caracterización estructural de las muestras obtenidas para las diferentes composiciones nominales de la serie $FeNb_2O_6$ y $MnTa_2O_6$ se realizó mediante difracción de rayos-X con objeto de identificar las fases presentes y refinar su estructura cristalina. En las figuras 5, 6 y 7 se muestran los ajustes de los datos experimentales refinados por el método de Rietveld (Rietveld 1967, 1969; Rodríguez 1990), usando el programa Fullprof (Fuentes, 2004; Giacovazzo, 2008) y utilizando como modelo estructural columbita Fe, Mn (Nb, Ta)$_2O_6$. En las tablas 6 y 7 se dan a conocer lo parámetros estructurales de $FeNb_2O_6$ y $MnTa_2O_6$.

En todas las reacciones fue necesario el balance de cargas. La estabilidad térmica de las soluciones sólidas fue comprobada por Difracción de Rayos-X. La determinación de los sitios que ocupan los cationes involucrados en la formación de soluciones sólidas no es sencilla porque provienen de simetrías diferentes. Lo que, si se puede explicar, es lo que muestran los patrones de DRX en el avance de las reacciones químicas. Es posible que los cationes ocupen en la red la mitad de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en una simetría tetragonal. Es decir, Fe, Mn distribuidos estadísticamente al azar en los octaedros de color verde en la estructura exhibida en la figura 8. Nb, Ta en los octaedros azules, Niobio/Tántalo y Fe/Mn.

La solubilidad límite del $FeNb_2O_6$ en $MnTa_2O_6$ fue establecida mediante la observación de la fase tetragonal cristalina que se manifestó por las medidas del ángulo de difracción.

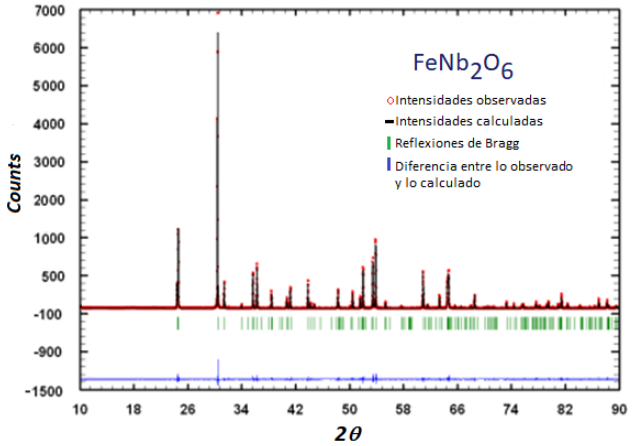


Figura 5. Patrón de difracción de rayos-X experimental después de refinamiento por el Método de Rietveld utilizando el programa Fullprof para $FeNb_2O_6$.

Tabla 6. Parámetros estructurales del refinamiento de $FeNb_2O_6$ y datos de DRX para la fase Ortorrómbica.

Átomo	Fe	Nb	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.155(0)	0.320(1)	0.392(1)	0.121(1)	0.122(1)
y/b	0	0.159(1)	0.094(1)	0.80(1)	0.255(1)
z/c	1/4	0.748(1)	0.423(1)	0.912(1)	0.578(1)
Occ.	0.50(1)	1.00(1)	1	1	1

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
24.3014	3.6607	**49**	**1 1 1**
29.9134	2.9705	**100**	**2 0 0**
35.0012	2.5625	17	
35.2510	**2.5474**	**38**	**2 2 0**
53.2213	1.7204	30	3 1 1
55.5014	1.6543	40	
60.1265	1.5382	26	
64.4793	1.4434	25	2 2 2

Sistema: ortorrómbico	a = 14.23 Å, b = 5.73, c = 5.082 Å	
SG: 2/m2/m2/m;	α = β = γ = 90°	Z = 4
Rp = 12.09%	Rwp = 20.92%	Rexp 15.46%
RBragg = 5.32	X^2 = 1.6	Vol: 400.53 Å^3
Composición: $Fe_{1.00(1)}$ $Nb_{2.00(1)}O_6$		M = 337.6542 g/mol
% en nasa: Fe = 16.5391; Nb = 55.0305; O = 28.4304		
Color: Gris oscuro rojizo opaco		

Las figuras 6 y 7 muestran cómo fue posible la formación de soluciones sólidas en el intervalo de composiciones $FeTa_{2-x\,=\,2\text{-}1.0\,=\,1.0}Nb_{1.0}O_6 \rightarrow FeMnTaNbO_6$. A partir de esta composición la fase de la Tantalita $MnTa_2O_6$ Tetragonal se mantuvo en todas las composiciones siguientes hasta $MnTa_{2-x\,=\,2\text{-}0.0\,=\,2.0}Nb_{0.0}O_6 \rightarrow MnTa_2O_6$ Tetragonal.

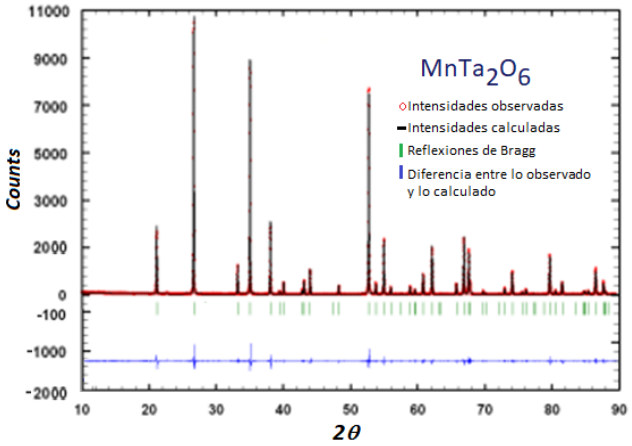


Figura 6. Patrón de difracción de rayos-X experimental después de refinamiento por el Método de Rietveld utilizando el programa Fullprof para $MnTa_2O_6$.

Tabla 7. Parámetros estructurales del refinamiento de $MnTa_2O_6$ y datos de DRX para la fase Tetragonal.

Átomo	Mn	Ta	O1	O2	O3
Sitio	2a	4e	4f	8d	8j
x/a	0	0	0.308(1)	0.297(1)	0.122(1)
y/b	0	0	0.308(1)	0.297(1)	0.255(1)
z/c	0	0.332(1)	0.423(1)	0.325(1)	0.578(1)
Occ.	1.00(1)	2.00(1)	2.00	2.00	4.00

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
21.7486	4.0919	20	0 1 1
26.2033	**3.3934**	**100**	**1 1 2**
34.7512	**2.5830**	**80**	**0 1 3**
38.1521	2.3599	23	0 0 4
52.2154	**1.7508**	**70**	**1 2 1**
54.9986	1.6709	18	0 2 0
62.1214	1.4934	16	0 1 5
66.2553	1.4297	18	0 3 1

Sistema: Tetragonal	a = 4.716 Å, b = 9.126 Å	
SG: $P4_2/mm$	α = β = γ = 90°	Z = 4
Rp = 8.29%	Rwp = 12.05%	Rexp 8.54%
RBragg = 2.94	X^2 = 2.08	Vol: 204.02 Å^3
Composición: $Mn_{1.00(1)}\ Ta_{2.00(1)}O_6$		M = 337.6542 g/mol
% en masa: Mn = 10.7127; Ta = 70.5683; O = 18.7189		
Color: Gris oscuro cárdeno opaco		

Las soluciones sólidas en este caso de composición variable fueron sustitucionales, ya que el Nb y Ta tienen la misma carga de +5. Por lo que se puede establecer que existe una serie de soluciones sólidas de fase tetragonal hacia la fase rica en $MnTa_2O_6$.

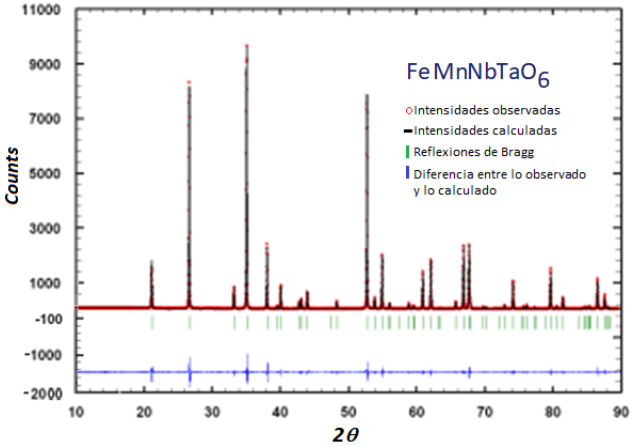


Figura 7. Patrón de difracción de rayos-X experimental después de refinamiento por el Método de Rietveld utilizando el programa Fullprof para la fase cristalina $FeMnNbTa_2O_6$.

Tabla 8. Parámetros estructurales del refinamiento de $FeMnNbTaO_6$ y datos de DRX para la fase Tetragonal.

Átomo	Fe, Mn	Nb	Ta	O1	O2
Sitio	2a	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0.302(1)	0.297(1)
y/b	0	0	0	0.302(1)	0.297(1)
z/c	0	0.331(1)	0.331(1)	0	0.320(1)
Occ.	1.00(1)	0.99(5)	1.007(5)	2.00	4.00

2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
21.7486	4.0919	20	0 1 1
22.2033	4.003	**100**	**1 1 2**
34.7512	2.5830	**80**	**0 1 3**
38.1521	2.3599	23	0 0 4
52.2154	**1.7508**	**70**	**1 2 1**
54.9986	1.6709	18	0 2 0
62.1214	1.4934	16	0 1 5
66.2553	1.4297	18	0 3 1

Sistema: Tetragonal	a = 4.716 Å, b = 9.126 Å	
SG: $P4_2/mm$	α = β = γ = 90°	Z = 4
Rp = 9.94%	Rwp = 13.27%	Rexp 7.89%
RBragg = 5.93	X^2 = 2.58	Vol: 202.92 Å^3
Composición: $FeMnNb_{0.99(1)}\ Ta_{1.01(1)}O_6$		M = 480.6337 g/mol
% en masa: Fe = 11.6190; Mn = 11.4303; Nb = 19.3300: Ta = 37.6478; O = 19.9729		
Color: Gris oscuro cárdeno rojizo opaco		

La figura 8 muestra el modelo estructural de la fase cristalina $FeMnNbTa_2O_6$, donde Nb, Ta en los octaedros azules, Niobio/Tántalo y Fe/Mn. El modelo se generó con el programa Cristalográfico Diamond, sotfware Vesta-JP-Minerals (Diamond, 2022).

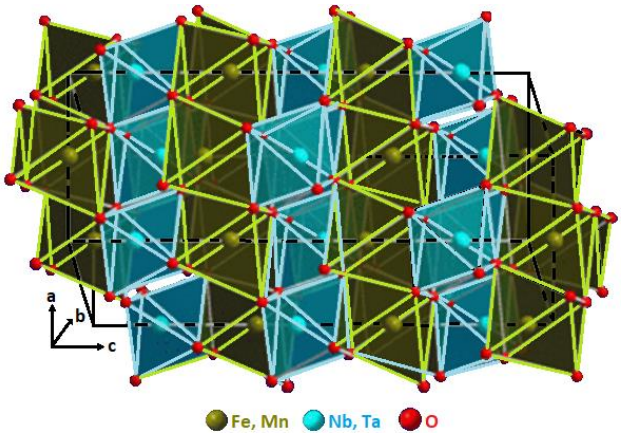


Figura 8. Modelo estructural de $FeMnNbTa_2O_6$.

La figura 9 muestra las señales de difracción de rayos-X más importantes de las transiciones de fases. Evolución de las fases cristalinas: Monoclínica → Cúbica → Tetragonal. Estables a: 600°C → 1100°C → 1250°C.

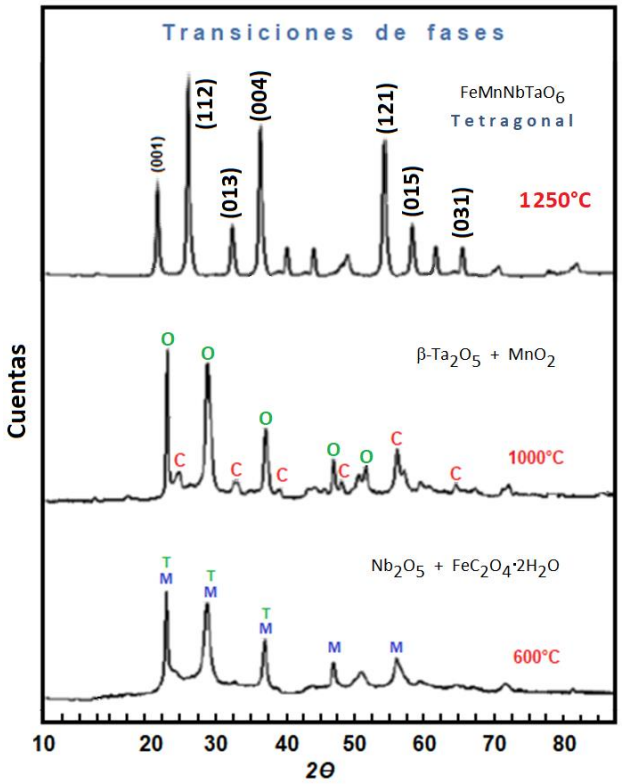


Figura 9. Transiciones de las señales de difracción más notables de las fases M =Monoclínica, T =Tetragonal, C = Cúbica, O = Ortorrómbica.

La precisión de las medidas fue estimada con un error de ± 0.003 Å, teniendo en cuenta los ángulos de las siete señales de difracción de la fase Tetragonal (011), (112), (013), (004), (121), (015) y (031).

Conclusiones

Se recurrió al método de síntesis por Sol- Gel para la obtención de Nb_2O_5 y Ta_2O_5, para que se lograra trabajar a temperaturas más bajas, llegando a la obtención de ambos óxidos a 950°C, se obtuvo la fase β-Ta_2O_5, lo cual fue comprobado por DRX. La estabilidad de las fases fue de 950°C a 1250°C.

La obtención de las fases cristalinas $FeNdO_6$ y $MnTaO_6$ se logró agregando FeC_2O_2 y MnO respectivamente desde el momento en que obtuvieron las fases por sol gel a 350°C. A partir de aquí se procedió con moliendas antes de cada tratamiento térmico desde esta temperatura hasta la obtención de las fases $FeNbO_6$ y $MnTaO_6$ a 950°C y estables hasta 1250°C.

La secuencia de estructuras de las fases cristalinas obtenidas se puede resumir en: La fase Nb_2O_5 Tetragonal + la fase $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ Monoclínica → $FeNb_2O_6$ Ortorrómbica. La fase Ta_2O_5 Ortorrómbica + la fase MnO Cubica → $MnTa_2O_6$ Tetragonal. La composición de las soluciones sólidas fue $0 \leq x \leq 2$.

La evolución estructural de las soluciones sólidas se puede simplificar así: En las composiciones ricas en columbita $FeTa_{2-x=2-1.9=0.0}Nb_{2.0}O_6 \rightarrow FeNb_2O_6$ se mantuvo la fase ortorrómbica, hasta la composición $FeTa_{2-x=2-1.0=1.0}Nb_{1.0}O_6$ → Fe Mn Ta NbO_6. A partir de esta composición la fase de la Tantalita $MnTa_2O_6$ Tetragonal se mantuvo y fue dominante en todas las composiciones siguientes hasta $MnTa_{2-x=2-0.0=2.0}Nb_{0.0}O_6$ → $MnTa_2O_6$ Tetragonal.

Después de realizar los ajustes de los datos experimentales refinados por el método de Rietveld usando el programa Fullprof y utilizando el modelo estructural columbita Fe, Mn $(Nb, Ta)_2O_6$ ortorrómbica, se logró convolución de la fase Fe Mn Ta NbO_6 Tetragonal. Esto permitió establecer un modelo estructural en el que se puede asumir que en la mitad de los octaedros se encuentran Nb/Ta y en la otra mitad están Fe/Mn.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

Se agradece a la DCBI, UAM Azcapotzalco por el financiamiento al proyecto de investigación: Estudio de materiales cerámicos tradicionales y avanzados.

Referencias

Alarcón Javier, (2020). Química de Materiales Cerámicos, Tema 5, Instituto de Ingeniería, Ediciones UNAM.

Brown, T.J., Shaw, R.A., Bide, T. & Petavratzi, E. (2015). World Minerals Production 2009-2013 British Geological Survey, ISBN 978-0-85272-848. Bajada diciembre 15, 2015, desde, http://C:/Documents%20and%20Settings/Cliente/Mis%20documentos/Downloads /WMP20092013.pdf.

Bonewitz Ronald Louis, (2013). Rocas y Minerales, editorial Omega, España. ISBN 978-84-282-1596-1.

Diamond-Vesta-JP- Minerals (2022). Versión 6, Software distribuido por Koichi Momma y Fujio Izumi, https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html

Fogler Scott, (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, cuarta edición, Editorial Pearson Pretince-Hall, México. ISBN 978-970-26-1198-1.

Fuentes Cobas Luis, (2004). Introducción al Método de Rietveld, Sociedad Mexicana de Cristalografía, Centro de Investigaciones en Materiales avanzados, Chihuahua, México.

Giacovazzo, C., Moliterni, A. y Rizzi, R. J., (2008). Solution of structures by direct methods (DM), *Appl. Cryst. B* 41 592-599.

Hawley, Gessner G. (1993). Diccionario de Química y Productos Químicos, editorial Omega, España, ISBN 84-282-0891-3.

ICDD-PDF (2018). International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA,

International Tables for X ray Crystallography, (1983). Vol III Birminham: Kynoch Press (present distributor D. Reidel. Dordrecht.

Livage, J. y Sanchez C., (1992). Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 145, 11–19. http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(05)80422-3.

Olivera Marco, (2014). La lucha por las minas de coltán en la República Democrática del Congo**,** Programa universitario de estudios sobre Asia y África. Coordinación de Humanidades, UNAM. http://pueaa.unam.mx/blog/minas-coltan-congo.

Perea, Z.A., Franco, J.A., Pérez, A.B., Poveda, A.P. & Cramer, T. (2011). Caracterización de depósitos aluviales con manifestaciones de tantalio y niobio ("coltán") en las comunidades indígenas de Matraca y Caranacoa, departamento del Guainía. Recuperado, agosto 20, 2015, de la Universidad Nacional de Colombia, de la Contrato Interadministrativo No. 021. Bogotá. Sitio web: http://www.docentes.unal.edu.co/thcramer/docs/Ingeominas%20Ta%20Nb%20Informe%20final%20edicion%201.pdf.

Rietveld M. Hugo, (1969). An Algol Program for the Refinement of Nuclear and Magnetic Structures by the Profile Method, Reactor Centrum Nederland (RCN), Petten, The Netherlands. *RCN Report, 104*

Rietveld M. Hugo, (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica,* 22, 151-152,

Rietveld M. Hugo, (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography, 2*, 65-71,

Rodríguez-Carvajal Juan and Roisnel Thierry, (1990). WinPLOTR a windows tool for powder diffraction patterns analysis, *RCN Report* 125.

Shannon, R. D., Prewitt, C. T., (1970). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. B25*, 925-946; B26(1969), 1046-1048,

Varela Hilda, (2014). La situación política de la República Democrática del Congo, Colegio de México, https://www.colmex.mx/

Villafuerte Castrejón María Elena, Villegas Miguel Antonio, Caballero Amador C. Huanosta Tera A., (2002). Influencia de La^{3+} en la microestructura de soluciones solidas de titanato de bismuto, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 41*, 151-153 (2002).

West Anthony R., (2003). Química del estado sólido y sus aplicaciones, Capítulo 2. Editorial John Wiley and Sons, ISBN 981-253-003-7

Electroquímica

Evaluación de Loratadina como inhibidor de corrosión para acero X65 en solución de HCl mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

Ramírez Cano Jorge Alberto*, Espinoza Vázquez Araceli, Galván Martínez Ricardo, Orozco Cruz Ricardo

Universidad Veracruzana, Instituto de Ingeniería. SS. Juan Pablo II s/n Zona Universitaria, Boca del Río, Veracruz. C.P. 94294. México.

*Autor para correspondencia: jorgeramirez02@uv.mx ORCID *: 0000-0003-3824-9082

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
02/octubre/2023

Palabras clave:
Inhibidor de corrosión, impedancia electroquímica, acero X65

Keywords:
Corrosion inhibitor, electrochemical impedance, X65 steel

RESUMEN

Los medicamentos caducos son una fuente potencial de inhibidores de corrosión, debido a que están constituidos por compuestos orgánicos cíclicos con heteroátomos altamente electronegativos. En este contexto, se estudia a la Loratadina, un antihistamínico de amplio uso, como posible inhibidor de corrosión para el acero X65 en medio ácido (1M HCl) a temperatura ambiente. La eficiencia de inhibición se obtuvo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Se determinó que la eficiencia aumenta con la concentración y que su valor máximo es de 85.21% a una concentración de 100 ppm. El análisis termodinámico consideró tres modelos de adsorción (Langmuir, Freundlich y Frumkin) encontrándose que la adsorción de la Loratadina obedece a la isoterma de Langmuir y que la energía de adsorción es de –39.41 kJ mol^{-1}, lo que implica un proceso mixto de quimisorción y fisisorción.

ABSTRACT

Expired drugs are a potential source of corrosion inhibitors, because they are constituted by cyclic organic compounds with highly electronegative heteroatoms. In this context Loratadine, a widely used antihistaminic, is studied as a possible corrosion inhibitor for X65 steel in acidic media (1M HCl) at room temperature. The inhibition efficiency was obtained by electrochemical impedance spectroscopy. It was determined that efficiency increases with concentration and that the maximum efficiency values is 85.21% at a concentration of 100 ppm. The thermodynamic analysis considered three adsorption models (Langmuir, Freunlich and Frumkin) it was found that loratadine adsorption obeys the Langmuir isotherm and that its adsorption energy is –39.41 kJ mol^{-1}, this indicates a mixed process of quimisorption and fisisorption.

Introducción

Los aceros al carbono presentan excelentes propiedades mecánicas y bajos costos de adquisición, debido a ello, son ampliamente utilizados en la industria petroquímica para el transporte de petróleo crudo y gas natural (Umoren y Enakem, 2010; El Basiony et al., 2020; Ontiveros et al., 2022). Es bien sabido que, bajo las condiciones de operación y mantenimiento en instalaciones petroquímicas, los aceros al carbono están expuestos a procesos de corrosión. En particular, la limpieza de ductos de transporte de hidrocarburos utilizando soluciones ácidas de HCl es especialmente agresiva con los aceros al carbono, debido a la inherente inestabilidad termodinámica que presentan dichas aleaciones en soluciones ácidas (Amin et al., 2007; El Basiony et al., 2020).

El uso generalizado de soluciones ácidas en la industria petrolera ha propiciado en los últimos años una búsqueda intensa para encontrar las mejores opciones para prevenir y controlar el proceso de corrosión en sistemas de transporte y almacenamiento de hidrocarburos, esto último sin descuidar la sustentabilidad y el cuidado al medio ambiente (Amin et al., 2007). Uno de los métodos de prevención de corrosión más populares, económicos y eficientes son los inhibidores de corrosión, los cuales son sustancias que aplicadas en muy pequeñas concentraciones, logran reducir la velocidad de corrosión de forma significativa (Hart, 2016; Izquierdo et al., 2007; Riggs, 1973; Zhipeng et al., 2023).

Los inhibidores de corrosión pueden clasificarse en dos grandes grupos, los inorgánicos y los orgánicos. En el primer grupo encontramos sustancias como los nitratos, cromatos y molibdatos, todos ellos brindan buena protección anticorrosiva. No obstante, también son sustancias con una elevada toxicidad y requieren concentraciones más elevadas que los inhibidores orgánicos (Amin et al., 2007; Hart, 2016; Zhipeng et al., 2023).

Por otro lado, los inhibidores orgánicos son compuestos que generalmente contienen heteroátomos como nitrógeno, oxigeno o azufre, la mayoría de dichos compuestos actúan adsorbiéndose sobre la superficie metálica, proporcionando una barrea física que limita la interacción entre el metal y el entorno agresivo (Amin et al., 2007; Chadwick y Hashemi, 1979). Debido a su naturaleza orgánica, tienden a ser menos tóxicos que sus contrapartes inorgánicas, no obstante, algunos compuestos pueden llegar a ser tóxicos, particularmente para la fauna y flora acuática.

Además, cabe mencionar que la síntesis y producción de inhibidores orgánicos de corrosión es costosa.

Debido a las limitaciones mencionadas previamente, la investigación en este campo se ha enfocado en el desarrollo de nuevas sustancias que sean económicas, no tóxicas y efectivas como inhibidores de corrosión (Gupta et al., 2017; Singh et al., 2016; Sundaram et al., 2021). En este sentido, una fuente de nuevos compuestos, con potencial como inhibidores de corrosión, son los medicamentos. La mayoría de los compuestos utilizados como medicamentos han superado pruebas de toxicidad que garantizan su uso seguro en seres humanos, así mismo, la mayoría son también ambientalmente neutros, el único problema significativo con su uso como inhibidores de corrosión es su elevado costo (Sundaram et al., 2021).

Una alternativa, que también resuelve el problema de manejo de desechos mediante la eliminación de sustancias farmacéuticamente activas y la reducción de costos de disposición final, es el uso de medicamentos caducados como potenciales inhibidores de corrosión (Alfakeer et al., 2020; Gupta et al., 2017; Xiangrong et al., 2020).

En este trabajo se evalúa, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), un antihistamínico de amplio uso, conocido comercialmente como Loratadina de fórmula molecular $C_{22}H_{23}ClN_2O_2$ (Figura 1), la presencia de nitrógeno y oxígeno en la molécula hacen de dicho compuesto un candidato ideal para su uso como inhibidor de corrosión. A partir de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante EIS, se determinan también los parámetros termodinámicos de adsorción para la Loratadina en acero X65 en solución ácida 1M HCl.

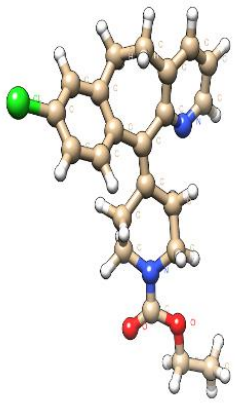


Figura 1. Estructura molecular de la Loratadina.

Metodología

Extracción de principio activo

Se consiguió Loratadina caducada en presentación comercial (marca genérica, tabletas de 10 mg), se registró la masa inicial total de los comprimidos utilizados, para posteriormente triturarlos usando crisol y pistilo una vez triturados, se disolvieron en metanol (5mL por comprimido) bajo agitación magnética. Posteriormente, se filtró la solución obtenida utilizando papel filtro Whatman 1004-090, para separar el excipiente de la Loratadina. La solución filtrada contiene a la Loratadina en solución, el exceso de metanol se eliminó por calentamiento a 65°C en un periodo de 10 horas aproximadamente. El remanente sólido obtenido se pesó para registrar la masa recuperada, los resultados del proceso de separación se muestran en la Tabla 1. El método de extracción se planteó a partir de los datos recolectados en la Farmacopea Argentina (Farmacopea Argentina, 2003).

Tabla 1. Tasa de recuperación de Loratadina, comprimidos comerciales de marca genérica de 10 mg.

No. Comprimidos	Masa inicial sin excipiente (mg)	Masa recuperada (mg)	Recuperación (%)
2	20	19.6	98

Preparación de solución madre

Se pesaron 19 mg de Loratadina para posteriormente disolverse en 5 mL de una mezcla 50% (v/v) de metanol y agua destilada, las concentraciones de prueba se obtuvieron mediante las siguientes diluciones en 40 mL de solución acuosa 1M HCl (Tabla 2).

Tabla 2. Diluciones para obtener concentraciones de prueba en 40 mL de solución acuosa 1M HCl.

Concentración (ppm)	Volumen de solución madre diluido (mL)
10	0.10
20	0.21
30	0.31
100	1.04

Preparación de muestras

Las muestras consisten en electrodos de acero X65, con área de sección transversal de 0.78 cm^2, embebidos en resina epóxica. Estos fueron lijados previamente a cada experimento siguiendo la siguiente secuencia de grano 320, 400 y 600. Una vez concluido el proceso de lijado, se enjuagaron con etanol, se secaron con una secadora comercial de cabello y se colocaron directamente en la celda electroquímica para llevar a cabo las mediciones de EIS.

Pruebas electroquímicas

Todas las pruebas se realizaron utilizando una celda electroquímica convencional con arreglo de tres electrodos, el electrodo de referencia es Ag/AgCl, mientras que el contraelectrodo es una barra de grafito. Previo a las mediciones de EIS, se monitoreo el potencial de circuito abierto (OCP) durante 1800 segundos, el intervalo de frecuencias durante las pruebas de EIS fue de 100000 a 0.01 Hz, utilizando una señal sinusoidal de perturbación de ±0.01 V, tal como se recomienda en la literatura relacionada con el tema (Gupta et al., 2017; Ontiveros et al., 2022; Singh et al., 2016).

El análisis de datos se llevó a cabo utilizando las subrutinas de ajuste disponibles en el programa Gamry Echem Analyst v6.03, los espectros obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente, a partir de dicho ajuste, se obtuvieron datos relevantes como la resistencia a la transferencia de carga y parámetros termodinámicos que permiten calcular la eficiencia del inhibidor como función de la concentración y clasificar el proceso de adsorción de la Loratadina en acero X65. Todas las pruebas se llevaron a cabo en un potenciostato GAMRY Instruments Interface E1000, con programa de adquisición de datos GAMRY Framework versión 7.8.5.

Resultados y discusión

Potencial de circuito abierto

Las mediciones de OCP se realizaron para garantizar la estabilidad del sistema y para monitorear la variación de potencial durante la exposición al medio corrosivo en presencia y ausencia de inhibidor.

Como puede observarse en la figura 2, el OCP tiende a valores más positivos en presencia del inhibidor y dicha tendencia se acentúa conforme aumenta la concentración del mismo, alcanzando un valor máximo de -0.451 V a 100 ppm mientras que el valor mínimo observado, en presencia de inhibidor, es de –0.475 V a 10 ppm. En contraste, el valor más positivo de OCP registrado en el blanco es de –0.475 V, por lo que el efecto inhibidor de la Loratadina resulta evidente, al igualar el potencial más noble del blanco con la concentración más baja de inhibidor ensayada.

Por otro lado, es importante señalar, que en función de las fluctuaciones observadas de OCP en la Figura 2, todas las medidas de EIS se realizaron sobre sistemas en equilibrio, al tener fluctuaciones de alrededor de 0.0056 mV s^{-1} como máximo.

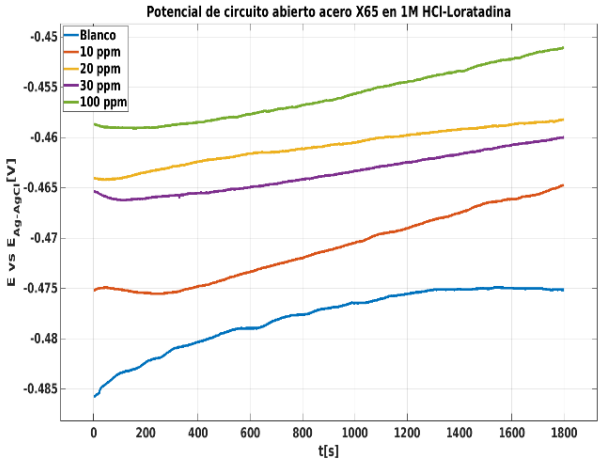


Figura 2. Fluctuación de OCP de acero X65 como función de la concentración de Loratadina en solución acuosa 1 M HCl.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la figura 3, se presenta el diagrama de Nyquist correspondiente a acero X65 expuesto a la solución de 1M HCl a diferentes concentraciones de Loratadina (10-100 ppm).

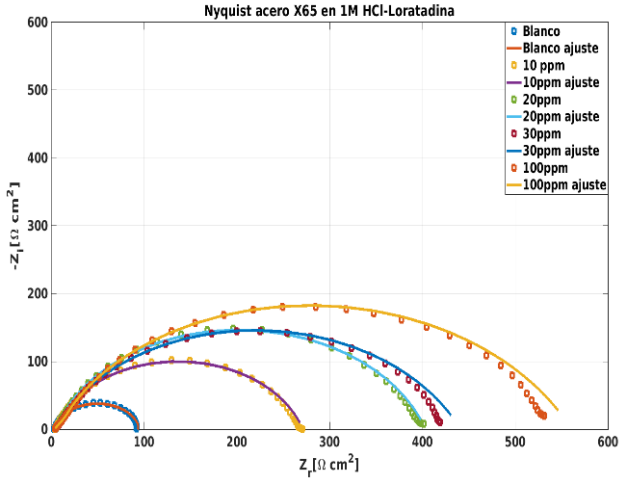


Figura 3. Diagrama de Nyquist para acero X65 como función de la concentración de Loratadina en solución acuosa 1M HCl, datos experimentales y ajustes a circuito equivalente.

Como puede observarse, el diámetro del semicírculo incrementa con la concentración de Loratadina, alcanzando su máximo a 100 ppm, donde el valor de Z_r es de 531.4 Ω, mientras que el blanco tiene un valor de Z_r de tan solo 91.4 Ω, estos resultados verifican el comportamiento observado durante la medición de OCP, confirmando el efecto inhibidor que la Loratadina tiene sobre acero X65 en solución acuosa de HCl.

Por otro lado, las figuras 4 y 5 presentan el diagrama de Bode y el ángulo de fase, respectivamente, como puede observarse en el diagrama de Bode, el módulo de impedancia a 100 ppm es mayor al observado en el blanco en aproximadamente 400 Ω.

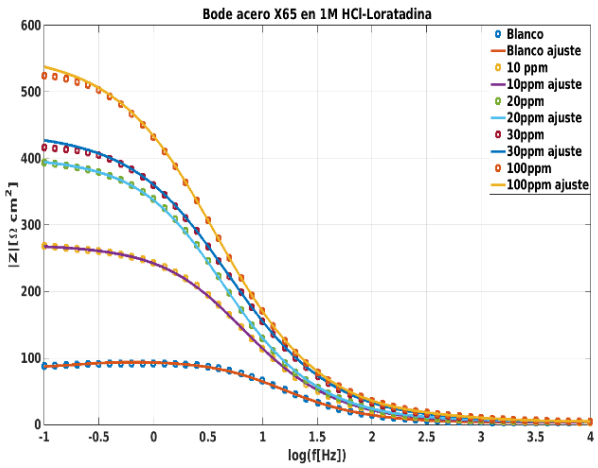


Figura 4. Diagrama de Bode para acero X65 como función de la concentración de Loratadina en solución acuosa 1M HCl, datos experimentales y ajustes a circuito equivalente.

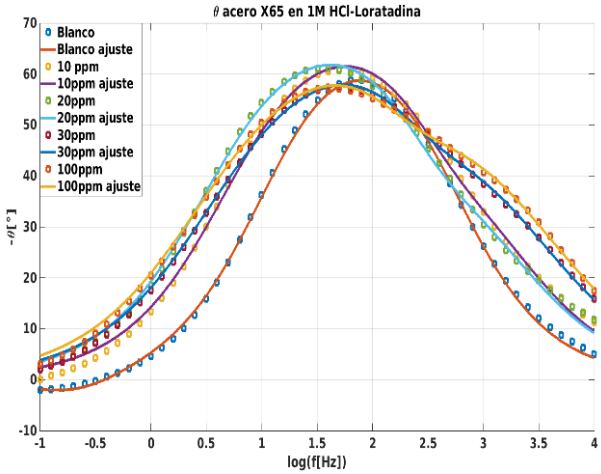


Figura 5. Ángulo de fase para acero X65 como función de la concentración de Loratadina en solución acuosa 1M HCl, datos experimentales y ajustes a circuito equivalente.

Al estudiar el ángulo de fase (Figura 5), es posible observar una pequeña deformación del pico central, sobre todo a 100 ppm, esto es indicativo de la presencia de más de una constante de tiempo. Para verificar lo anterior, se realizó un análisis de tiempos de relajación (DRT, figura 6) sobre las dos concentraciones extremas, 10 ppm y 100 ppm, esto con la finalidad de identificar con mayor certidumbre el circuito equivalente que mejor se ajuste a los datos experimentales (Wan et al., 2015).

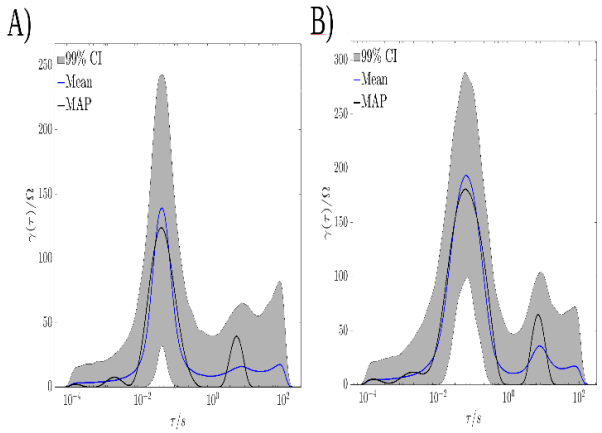


Figura 6. Análisis DRT para (A) Loratadina 10 ppm y (B) 100 ppm.

En la figura 6 puede observarse claramente la presencia de 2 picos en ambas concentraciones extremas, este hecho confirma la presencia de dos constantes de tiempo en el sistema estudiado, atribuidas a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y a la resistencia ofrecida por las moléculas de inhibidor adsorbidas (R_{mol}). Por otro lado, el sistema acero X65-HCl es ya bien conocido, por lo que su circuito equivalente (Figura 7A) se toma directamente de la literatura (Herrera et al., 2020), mientras que el circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales (Figura 7B) es una versión modificada del propuesto por Ontiveros y colaboradores (Ontiveros et al., 2022).

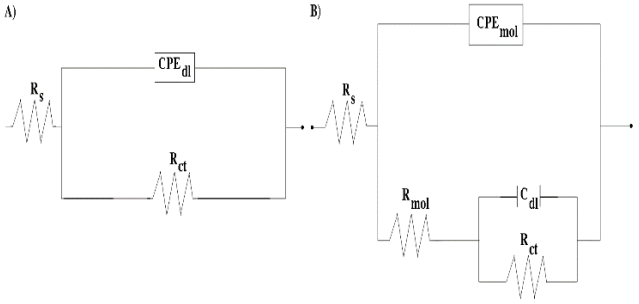


Figura 7. Circuitos equivalentes para A) Blanco y B) Acero X65 en presencia de Loratadina.

El circuito A se compone por una resistencia de la solución (R_s), acoplada en serie con elemento de fase constante (CPE_{dl}), correspondiente a la doble capa electroquímica, que se encuentra en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Por otro lado, el circuito B está conformado por una resistencia de la solución (R_s), acoplada en serie con un elemento de fase constante (CPE_{mol}), que corresponde a la película de inhibidor adsorbida en la superficie metálica, este a su vez se encuentra configurado en paralelo con una resistencia (R_{mol}) atribuida a las moléculas de Loratadina adsorbidas, dicha resistencia se encuentra conectada en serie con un capacitor (C_{dl}), correspondiente a la doble capa electroquímica, misma que se encuentra enlazada en paralelo a una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

La capacitancia de la doble capa electroquímica, para el caso del blanco, se obtuvo mediante la ecuación de Brugs (Brug et al., 1984):

$$\boldsymbol{C_{dl} = Y_0^{\frac{1}{n}}\left[\left(\frac{1}{R_s}\right) + \left(\frac{1}{R_{ct}}\right)\right]^{\frac{(n-1)}{n}}} \qquad (1)$$

Donde Y_0 es la constante del *CPE* y n es el exponente del *CPE*, el cual representa una medida de la heterogeneidad o rugosidad de la superficie, R_s es la resistencia de la solución y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga. Por otro lado, la capacitancia de película C_F viene dada por la siguiente expresión (Popova et al., 2003):

$$\boldsymbol{C_F = Y_0(\omega')^{n-1}} \qquad (2)$$

donde C_F es la capacitancia de película y ω' es la frecuencia angular (rad s^{-1}) en la que Z_I alcanza su valor máximo. Por otra parte, la resistencia total R_t se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{R_t = R_{ct} + R_{mol}} \qquad (3)$$

Y la eficiencia del inhibidor se obtiene mediante la ecuación 4 (Ontiveros et al., 2022):

$$\boldsymbol{\eta(\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_t}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_t}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_t}\right)_{blanco}} \cdot 100} \qquad (4)$$

Donde $R_{t\ blanco}$ es la resistencia a la polarización total en ausencia del inhibidor, mientras que $R_{t\ inhibidor}$ es la resistencia a la polarización total en presencia del inhibidor, para el blanco, R_t es igual a R_{ct}.

Los ajustes obtenidos se presentan gráficamente en las figuras 3 a 5, mientras que los parámetros calculados se reportan en la tabla 3 y tabla 4 para el sistema en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente.

Tabla 3. Parámetros calculados a partir del ajuste al circuito equivalente para acero X65 en solución acuosa 1M HCl.

R_s (Ω cm^2)	n	C_{dl} (μF cm^{-2})	R_{ct} (Ω cm^2)	R_t (Ω cm^2)	χ^2
3.19	0.87	94.7	82.4	82.4	2.4×10^{-4}

Tabla 4. Parámetros calculados a partir del ajuste al circuito equivalente para acero X65 en solución acuosa 1M HCl a diferentes concentraciones de Loratadina.

C_{inh} (ppm)	R_s (Ω cm^2)	n	C_F (μF/cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	C_{dl} (μF/cm^2)	R_{mol} (Ω cm^2)	R_t (Ω cm^2)	χ^2
10	3.48	0.79	114	247.6	17.9	20.4	268.0	2.8×10^{-4}
20	4.34	0.78	117	375.4	19.8	23.9	399.3	3.0×10^{-4}
30	3.83	0.73	103	385.9	13.1	51.5	437.4	6.8×10^{-4}
100	3.70	0.72	105	481.7	13.3	75.5	557.2	6.8×10^{-4}

Como puede observarse en la tabla 4, la resistencia a la transferencia de carga aumenta con la concentración de Loratadina en solución. Este hecho, es atribuido a la adsorción de la molécula en la superficie del electrodo, formando una barrera protectora que aísla al metal del medio agresivo y bloquea la transferencia de carga. La eficiencia del inhibidor para cada concentración ensayada se obtiene mediante la ecuación 4 y se reporta en la tabla 5.

Se utilizaron los datos de eficiencia para calcular la fracción de área recubierta, según la siguiente expresión (Beniken et al., 2022):

$$\boldsymbol{\theta = \frac{\eta}{100}} \qquad (5)$$

donde η es la eficiencia del inhibidor a la concentración C_{inh} y θ es la fracción de área recubierta.

Tabla 5. Eficiencia de inhibición y fracción de área recubierta para acero X65 en solución acuosa 1M HCl a diferentes concentraciones de Loratadina.

C_{inh} (ppm)	$\boldsymbol{\eta}$(%)	$\boldsymbol{\theta}$
10	69.24	0.69
20	79.36	0.79
30	81.15	0.81
100	85.21	0.85

Análisis termodinámico

Los valores obtenidos de θ se ajustaron a los siguientes modelos de adsorción Langmuir, Freundlich y Frumkin (Ecuaciones 6 a 8, respectivamente):

$$\boldsymbol{\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}} \qquad (6)$$

$$\boldsymbol{ln\theta = \ln K_{ads} + n \ln C_{inh}} \qquad (7)$$

$$\boldsymbol{\ln\left(\frac{\theta}{C_{inh}(1-\theta)}\right) = \ln K_{ads} + 2a\theta} \qquad (8)$$

donde K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción y a un parámetro de interacción lateral que describe la interacción molecular en la película adsorbida. Finalmente, la energía de adsorción se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads})} \qquad (9)$$

En la figuras 8 a 10, se presentan los ajutes para cada isoterma considerada junto con la ecuación lineal ajustada y su coeficiente de determinación (R^2), como puede observarse, la isoterma de Langmuir es la que mejor ajusta los datos experimentales obtenidos, por lo que la película de Loratadina en la superficie de acero X65 obedece a la isoterma de Langmuir y forma una monocapa.

Por otro lado, la energía de adsorción calculada, a partir de los parámetros ajustados, es de –39.41 kJ mol^{-1} lo que indica que la Loratadina se adsorbe mediante un mecanismo combinado de fisisorción y quimisorción (Fernandes et al., 2019; Kokalj, 2022).

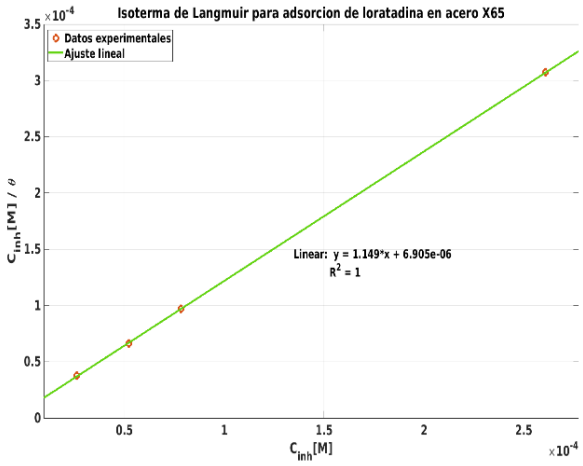


Figura 8. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Loratadina en Acero X65.

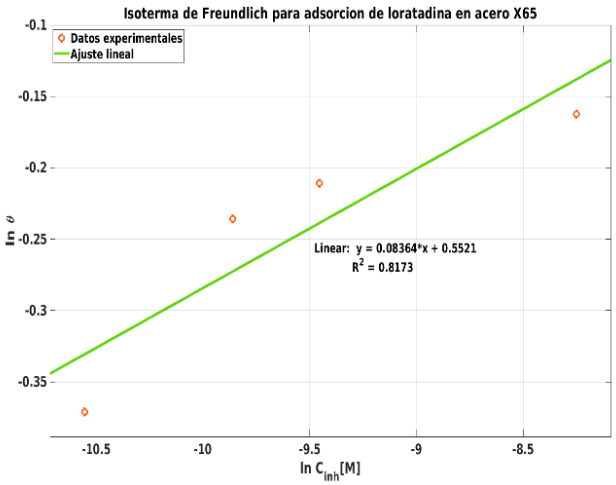


Figura 9. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Loratadina en Acero X65.

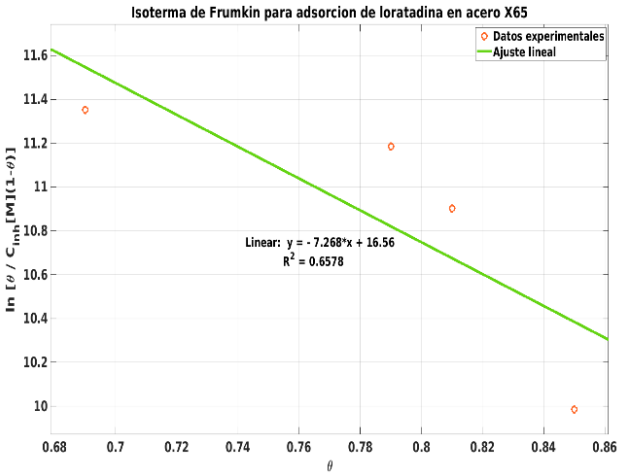


Figura 10. Isoterma de Frumkin para la adsorción de Loratadina en Acero X65.

Los resultados obtenidos son comparables con los de otras sustancias orgánicas evaluadas como inhibidores de corrosión para aleaciones de acero al carbono en medio ácido (1M HCl). En la tabla 6 se presentan las eficiencias, en función de la concentración, para algunos compuestos y extractos de plantas evaluados como inhibidores de corrosión en aceros al carbono. Específicamente 4-amino antipirina (AAP) y una base de Schiff derivada del mismo compuesto (BHAP) (Sharma et al., 2023), aceite de nuez moscada (ONM) (Abdallah et al., 2021) y clorhidrato de tioridazina, un compuesto utilizado en fármacos antipsicóticos (TH) (Kannan et al., 2022).

Tabla 6. Comparación de eficiencia y mecanismo de adsorción con respecto a otras sustancias evaluadas como inhibidores de corrosión para aceros al carbono en medio ácido (1M HCl).

Compuesto	C_{inh} (ppm)	η (%)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
AAP	100	62.9	-30.6
BHAP	100	83.6	-36.2
ONM	100	74.6	-35.2
TH	100	96.4	-30.8

Como puede apreciarse en la tabla 6, la Loratadina ofrece una mayor eficiencia para la misma concentración que los compuestos AAP, BHAP y el aceite de nuez moscada (ONM). El único compuesto que ofrece mejor protección es TH, otro agente activo de un medicamento antipsicótico, esto último demuestra el enorme potencial que tienen los medicamentos caducados como inhibidores de corrosión.

En cuanto al mecanismo de adsorción, todos los compuestos presentados en la tabla 6 corresponden a mecanismos mixtos de adsorción, presentando energías de interacción inferiores a la obtenida para la Loratadina.

Conclusiones

En el presente trabajo se evaluó a la Loratadina como posible inhibidor orgánico de acero X65 en medio ácido, los resultados obtenidos nos permiten confirmar que la Loratadina tiene un efecto inhibidor considerable.

No obstante, el máximo valor de eficiencia alcanzado fue de 85.21% a una concentración de 100 ppm, si bien dicho valor es alto, no satisface las necesidades de la industria petroquímica nacional que establecen que un inhibidor de corrosión debe tener una eficiencia mínima del 90% a una concentración máxima de 50 ppm, según la norma NRF-005-PEMEX-2009.

A pesar de lo anterior, es importante señalar que la Loratadina exhibe rendimientos similares a otros compuestos evaluados como inhibidores de corrosión para aceros al carbono. Su elevada disponibilidad, al tratarse de un medicamento caducado, hace de la Loratadina un candidato ideal para modificación estructural por síntesis orgánica, con la finalidad de mejorar su interacción con la superficie de acero X65 y posiblemente su eficiencia como inhibidor de corrosión.

Adicionalmente, se realizó un análisis termodinámico del proceso de adsorción, encontrándose que la adsorción de Loratadina obedece a la isoterma de Langmuir y que su energía libre de adsorción es de –39.41 kJ mol^{-1}, lo que corresponde a un mecanismo mixto de quimisorción y fisisorción, este hecho indica que la estabilidad de la película podría no ser muy elevada, debido a que no se encuentra totalmente quimisorbida.

Como trabajos a futuro, se plantea explorar la estabilidad de la película adsorbida en el tiempo, evaluar el efecto de la temperatura en la estabilidad de la película y la eficiencia de inhibición y evaluar el sistema bajo condiciones de flujo. Adicionalmente, se explorará la factibilidad de modificar la molécula mediante síntesis orgánica con miras a incrementar la afinidad con la superficie de acero X65 y posiblemente su eficiencia como inhibidor.

Agradecimientos

Jorge Alberto Ramírez Cano agradece al CONACYT por la beca asignada (2840963) para la realización de su estancia posdoctoral en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, en el marco de las Estancias Posdoctorales por México 2022.

Referencias

Abdallah, M., Altass, H.M., Al-Gorair, A.S., Al-Fahemi, J.B., Jahdaly, B.A.A.L., Soliman, K.A. (2021). Natural nutmeg oil as green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution: Chemical, electrochemical, and computational methods. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115036.

Alfakeer, M., Abdallah, M. y Fawzy, A. (2020) Corrosion Inhibition Effect of Expired Ampicilin and Flucloxacilin Drugs for Mild Steel in Aqueous Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 3283-3297.

Amin, M.A., El-Rehim, S.S.A., El-Sherbini, E.E.F. y Bayoumi, R.S. (2007). The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. *Electrochimica Acta*, 52, 3588-3600.

Beniken, M., Salim, R., Ech-chihbi, E., Sfaira, M., Hammouti, B., Touhami, M.E., Mohsin, M.A. y Taleb, M. (2022). Adsorption behavior and corrosion inhibition mechanism of a polyacrylamide on C-steel in 0.5M H_2SO_4: Electrochemical assessments and molecular dynamic simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118022.

Brug, G.J., van den Eeden, M., Sluyters-Rehbach, M. y Sluyters, J.H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry*, 176, 275-295.

Chadwick, D. y Hashemi, T. (1979). Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: surface films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper. *Surface Science*, 89, 649-659.

El Basiony, N.M., Elgendy, A., El Tabey, A.E., Al-Sabagh, A.M., El-Hafez, Gh.M.A., El-raouf, M.A y Migahed, M.A. (2020). Synthesis, characterization, experimental and theoretical calculations (DFT and MC) of ethoxylated aminothiazole as inhibitor for X65 steel corrosion in highly aggressive acidic media. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111940.

Farmacopea argentina. (Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: Ministerio de Salud de la Nación, 2003).

Fernandes, C.M., Alvarez, L.X., dos Santos, N.E., Maldonado Barrios, A.C. y Ponzio, E.A. (2019). Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. *Corrosion Science*, 149, 185-194.

Gupta, N.K., Gopal C.S.A., Srivastava, V. y Quraishi, M.A. (2017). Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*, 4, 8-12.

Hart, E. (2016). Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications. *Nova Science Publishers*.

Herrera Hernández, H., M. Ruiz Reynoso, A., C. Trinidad González, J., O. González Morán, C., G. Miranda Hernández, J., Mandujano Ruiz, A., Orozco Cruz, R. (2020). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.94470.

Izquierdo, J., Nagy, L., Santana, J.J., Nagy, G. y Souto, R.M. (2011). A novel microelectrochemical strategy for the study of corrosion inhibitors employing the scanning vibrating electrode technique and dual potentiometric/amperometric operation in scanning electrochemical microscopy: Application to the study of the cathodic inhibition by benzotriazole of the galvanic corrosion of copper coupled to iron. *Electrochimica Acta*, 58, 707-716.

Kannan, M.B., Rahuma, M., Khkbaz, H., Melchers, R. (2022). A potential corrosion inhibitor for mild steel in the oil and gas industry. *Waste Management*, 145, 38-47.

Kokalj, A. (2022). Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? *Corrosion Science*, 196, 109939.

Ontiveros Rosales, M., Espinoza Vázquez, A., Rodríguez Gómez, F.J., Valdez-Rodríguez, S., Miralrio, A., Acosta Garcia, B.A. y Castro, M. (2022). Imidazolate of 1-butyl-3ethyl imidazole as corrosion inhibitor on API 5L X52 steel in NaCl saturated with CO_2. *Journal of Molecular Liquids*, 363, 119826.

Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. y Christov, M. (2003). AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corrosion Science*, 45, 33-58.

Riggs, O.L. en Nathan, C.C. (Ed.). (1973). Corrosion Inhibitors. *NACE.*

Sharma, M., Yadav, S.S., Sharma, P., Yadav, L. Abedeen M.Z., Kushwaha, H.S., Gupta, R. (2023). An experimental and theoretical investigation of corrosion inhibitive behaviour of 4-amino antipyrine and its schiff's base (BHAP) on mild steel in 1M HCl. *Inorganic Chemistry Communications*, 157, 111330.

Singh, P., Ebenso, E.E., Olasunkanmi, L.O., Obot, I.B. y Quraishi, M.A. (2016). Electrochemical, Theoretical, and Surface Morphological Studies of Corrosion Inhibition Effect of Green Naphthyridine Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 3408-3419.

Sundaram, R.G., Vengatesh, G. y Sundaravadivelu, M. (2021). Surface morphological and quatum chemical studies of some expired drug molecules as potential corrosion inhibitors for mild steel in chloride medium. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100841.

Umoren, S.A. y Ekanem, U.F. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 using exudate gum from *Panchylobus edulis* and synergistic potassium halide additives. *Chemical Engineering Communications*, 197, 1339-1356.

Wan, T.H., Saccoccio, M., Chen, C. y Ciucci, F. (2015). Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochimica Acta*, 184, 483-499.

Xiangrong, M., Rui, D., Yuhong, K., Ying, G., Jiao, L., Yuanyuan, Z., Jiawei, F., Chunyan, L. y Yajun, M. (2020). Electrochemical Studies of Expired Drug (Formoterol) as Oilfield Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H_2SO_4 Media. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 1964-1981.

Zhipeng, X., Yuchen, W., Zhangmin, Z., Yangyang, W., Jie, H., Yuwei, M., Zuhua, Z., Haoliang, H., Jiangxiong, W., Qijun, Y. y Caijun, S. (2023). A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Journal of Building Engineering*, 70, 106303.

Triazol derivado de carbohidrato en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

Rodríguez Hernández Aurea Carolina[1], Espinoza Vázquez Araceli[1], Orozco Cruz Ricardo[1]
Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Ramírez Domínguez Elsie[2], Sánchez Eleuterio Alma[2]

[1]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, C.P. 94292, Veracruz, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *: 0000-0002-2408-6027

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
05/octubre/2023

Palabras clave:
API 5L X70,
EIS,
triazol

Keywords:
API 5L X70,
EIS,
triazole

RESUMEN

Se evaluó el inhibidor orgánico glucofuranosil -triazol-teofilina (GTT) que fue sintetizado a partir de materias primas de bajo costo el cual fue obtenido en un 87% de rendimiento. En condiciones estáticas para el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M, proponiéndose para su posible uso en la industria petrolera, por lo cual se determinó qué efecto tiene en la protección contra la corrosión. Para lo anterior, se realizaron evaluaciones electroquímicas mediante la medición de potencial a circuito abierto (OCP) y la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) obteniéndose la mejor eficiencia en condiciones estáticas a una concentración de 50 ppm.

ABSTRACT

The organic inhibitor glucofuranosyl-triazole-theophylline (GTT) that was synthesized was evaluated under static conditions for API 5L X70 steel immersed in 1M HCl and proposed for possible use in the oil industry, and its effect on corrosion protection was determined. For the above, electrochemical evaluations were carried out by measuring open circuit potential (OCP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), obtaining the best efficiency in static conditions at a concentration of 50 ppm.

Introducción

La corrosión es un deterioro del material que ocurre en la superficie después de entrar en contacto con cualquier medio como aire, agua y ácido, lo que resulta en pérdida de material y accidentes inesperados. La corrosión ácida del acero se ha controlado mediante varias estrategias, como recubrimientos protectores de superficies, protección catódica, protección anódica e inhibidores de la corrosión. Entre estos métodos, el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de la corrosión es uno de los métodos efectivos y económicos para la protección y prevención del acero de los ataques ácidos (Edison et al., 2018).

Los inhibidores de corrosión son uno de los métodos más prometedores para superar la corrosión. El uso de inhibidores de corrosión ecológicos aumenta día a día (Chauhan, D. S, 2021). Debido a la creciente conciencia ambiental y los efectos adversos de algunos productos químicos, las actividades de investigación en los últimos tiempos están orientadas hacia el desarrollo de inhibidores de corrosión baratos y ambientalmente aceptables.

En general, se desconoce el mecanismo subyacente de los inhibidores orgánicos de la corrosión; se supone ampliamente que reducen las tasas de corrosión al adsorberse en la interfaz metal/solución y bloquean los sitios activos al desplazar las moléculas de agua y producir una película de barrera densa en la superficie del metal.

Por otro lado, se ha demostrado que compuestos que contienen el fragmento triazol funcionan para proteger la superficie del metal. Por lo que el objetivo del trabajo es demostrar el comportamiento de la molécula (figura 1) que ha sido sintetizada en condiciones ácidas.

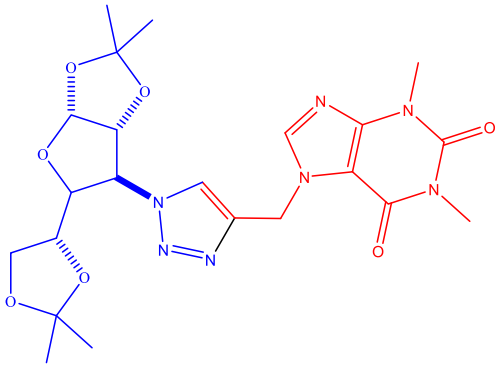


Figura 1. Estructura química del inhibidor a evaluar.

Metodología

Preparación del inhibidor glucofuranosil -triazol-teofilina (GTT)

Se utilizó una concentración del inhibidor de estudio a 0.01M. Una vez teniendo la solución madre se realizaron disoluciones para obtener concentraciones de 10, 20, 30 y 50 ppm del inhibidor de corrosión inmerso en ácido clorhídrico 1M.

Preparación de la superficie metálica

El material utilizado en la fabricación de las probetas fue acero al carbono API 5L X70 con un área expuesta de 1 cm^2. Para el caso de las probetas encapsuladas el área expuesta fue de 0.78 cm^2. La superficie fue pulida antes de cada serie de pruebas electroquímicas, con papel lija de grados 80, 120, 220, 320, 400 y 600, cumpliendo con la norma ASTM G1 – 90.

Evaluación electroquímica

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 del 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

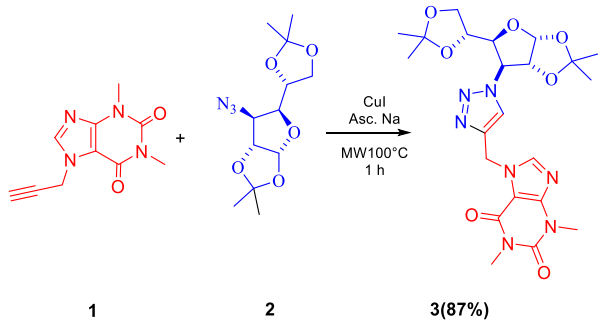
Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones fueron: a) Potencial a circuito abierto (OCP), mismas que fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos. b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) donde se utilizó un rango de frecuencia de 10,000-0.01 Hz y tomando 10 puntos/década.

Resultados y discusión

Síntesis del glucofuranosil -triazol-teofilina (GTT)

En un tubo de microondas dotado de su respectivo agitador magnético se colocó la 3-azida-1,2:5,6-di-O-isopropili-den-α-D-glucofuranosa (2) (0.049g, 0.1717mmol), teofilina propargilada (1) (0.0451g, 0.206 mmol), CuI como catalizador (0.0065g, 0.0343 mmol), ascorbato de sodio (0.0034g, 0.0172 mmol), DIPEA (0.012mL, 0.0687 mmol), disueltos en 1.5 de CH_3OH/H_2O (3:1).

El crudo de reacción se colocó en un reactor de microondas y se calentó a 100°C durante 1 hora (Esquema 1). Al término de este tiempo, la reacción se lavó con agua, y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 5:1) para dar el triazol (3), en un 89% de rendimiento.^{1}H NMR (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.95 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 6.21 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.65 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.57 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.12 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.98 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.31 (dd, *J* = 9.3, 3.8 Hz, 1H), 3.98 – 3.87 (m, 2H), 3.57 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.04 (ddd, *J* = 9.3, 5.9, 5.0 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.15 (s, 3H).^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.51, 151.69, 149.13, 141.82, 141.47, 125.71, 112.72, 109.86, 106.54, 106.45, 83.53, 80.63, 72.37, 67.67, 66.06, 41.49, 29.90, 28.07, 27.00, 26.85, 26.26, 24.98.



Esquema de reacción 1. Síntesis del inhibidor GTT.

Efecto de la concentración

Para comprender el efecto del inhibidor de estudio en la interfaz metal-solución de HCl 1M las mediciones de EIS se realizaron a temperatura ambiente.

Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 2. Como se puede observar el diámetro de los semicírculos en la figura 2ª es cuando el sistema no tiene inhibidor alcanzando un valor de Zreal de ~ 21 Ω cm^2. En la figura 2b se observa que el valor de Zreal (Z´) no muestra una tendencia clara de que cuando se incremente la concentración mayor será el diámetro del semicírculo, siendo el mejor comportamiento del inhibidor a 30 ppm, alcanzando un valor aproximado de 460 ohm cm^2, lo cual se puede atribuir a que este compuesto se adsorbe con mayor facilidad en este valor de concentración.

La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, habiendo dos procesos involucrados uno relacionado a la resistencia a la transferencia de carga y otro a las moléculas del inhibidor (El Ibrahimi, B., 2022).

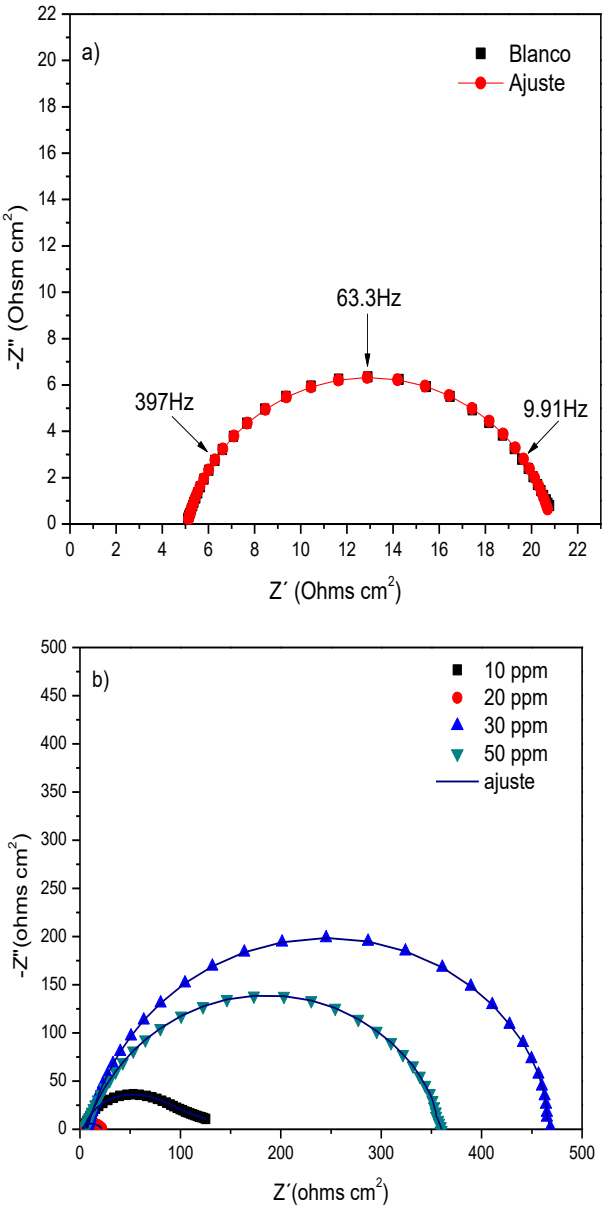


Figura 2. Diagramas de Nyquist para el sistema API 5L X70/ HCl 1 M en blanco (a) y a diferentes valores de concentración del inhibidor GTT (b).

Basado en las gráficas de impedancia de la figura 2 se propuso dos circuitos eléctricos equivalentes para el ajuste de los datos obtenidos.

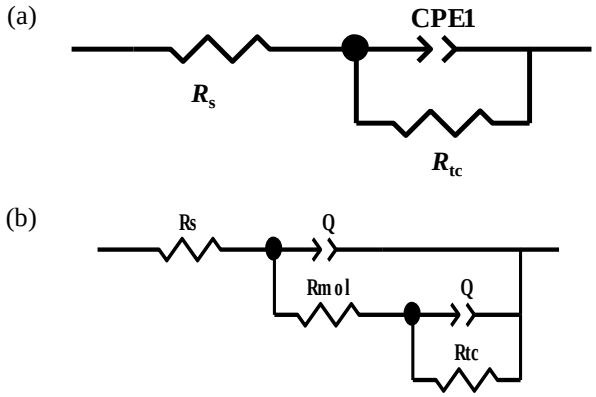


Figura 3. Circuitos eléctricos equivalentes.

En el circuito equivalente, la resistencia del electrolito es Rs, está en serie con los elementos de fase y resistencias, correspondientes al recubrimiento en contacto con la solución, Rmol, que está en paralelo con Q como elemento de fase, Rtc representa la transferencia de carga de la interfase metal/inhibidor y Rmol la resistencia de las moléculas orgánicas.

Los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) se obtuvieron mediante la ecuación 1 (Alamiery, A. (2021).

$$C_{dl} = Y_0^{\,1/n}\,[(1/R_s) + (1/R_{ct})]^{(n-1)/n} \qquad (1)$$

La eficiencia de inhibición (EI) del sistema que surge de restar las resistencias de transferencias de carga del blanco y del inhibidor entre el blanco multiplicado por 100 como se muestra en la siguiente ecuación (Espinoza-Vázquez, A.,2019):

$$\mathbf{EI\ (\%)} = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc}blanco} - \frac{1}{R_{tc}inh}}{\frac{1}{R_{tc}blanco}}\right) * \mathbf{100} \qquad (2)$$

La tabla 1 muestra los parámetros electroquímicos del inhibidor en condiciones estáticas para el medio ácido. Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) en la concentración desde 30 y 50 ppm se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (Cdl). Esta disminución de los valores de Cdl es provocada por la adsorción del inhibidor indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye.

Por otro lado, una disminución en Cdl, 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 inhibidor actúa por adsorción en la interfase metal-solución y la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo (Santiago Cárdenas, 2022).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos del inhibidor GTT en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

C (M)	Rs (Ω cm²)	n	Cdl (μF/cm²)	Rtc (Ω cm²)	Rmol (Ω cm²)	RTotal (Ω cm²)	EI (%)
0	26.1	0.8	1219.4	62.0	-	62.0	-
10	3.7	0.8	146.2	88.0	81.4	169.4	63.4
20	2.3	0.8	307.2	33.9	0.2	34.1	-
30	5.7	0.8	39.8	226.4	129.9	356.3	82.6
50	5.7	0.8	39.8	284.0	153.6	437.6	85.8

En la figura 4, se puede observar el comportamiento del inhibidor mostrando un aumento a mayor concentración del inhibidor como resultado de la protección contra la corrosión.

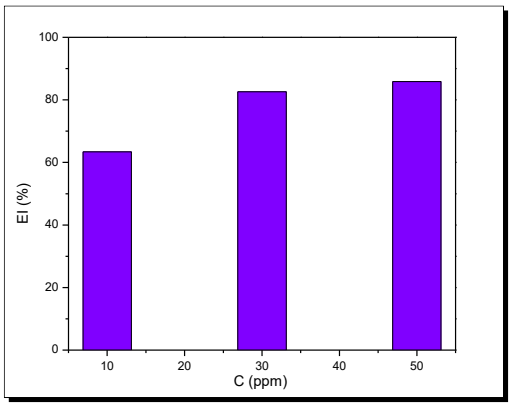


Figura 4. Variación de la eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones de GTT en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

Conclusiones

Se pudo investigar el comportamiento que tiene la GTT como inhibidor de la corrosión el cual fue sintetizado y obtenido en buenos rendimientos en el acero API 5L X70, utilizando EIE con el fin de analizar su eficiencia en medio corrosivo en condiciones estáticas.

De acuerdo con la hipótesis planteada, se pudo demostrar que, en condiciones estáticas, GTT mostró la mayor eficiencia de inhibición alcanzando un 85.8 % a 50 ppm, por lo que se puede decir que, en estas condiciones, el inhibidor realiza un buen desempeño para la protección del acero API 5L X70 en medio ácido.

Agradecimientos

ACHP y AEV expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. Finalmente, AEV, GNS, ERD, ASE y ROC agradecen al Sistema Nacional de Investigadores por la distinción y apoyo económico recibido.

Referencias

Alamiery, A. (2021). Corrosion inhibition effect of 2-N-phenylamino-5-(3-phenyl-3-oxo-1-propyl)-1,3,4-oxadiazole on mild steel in 1 M hydrochloric acid medium: Insight from gravimetric and DFT investigations. *Materials Science for Energy Technologies*, *4*, 398–406.https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.09.002

Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Srivastava, V., Haque, J., & ibrahimi, B. el. (2021). Virgin and chemically functionalized amino acids as green corrosion inhibitors: Influence of molecular structure through experimental and in silico studies. *Journal of Molecular Structure*, *1226*. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129259

Edison, T. N. J. I., Atchudan, R., Pugazhendhi, A., Lee, Y. R., & Sethuraman, M. G. (2018). Corrosion inhibition performance of spermidine on mild steel in acid media. *Journal of Molecular Liquids*, *264*, 483–489. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.087

El Ibrahimi, B. (2022). Corrosion inhibitors for oil and gas systems. In *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors* (pp. 111–126). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91176-4.00025-8

El Ibrahimi, B., Jmiai, A., Bazzi, L., & el Issami, S. (2017). Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 13, Issue 1, pp. 740–771). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013

Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez-Gómez, F. J., Martínez-Cruz, I. K., Ángeles-Beltrán, D., Negrón-Silva, G. E., Palomar-Pardavé, M., Romero, L. L., Pérez-Martínez, D., & Navarrete-López, A. M. (2019). Adsorption and corrosion inhibition behaviour of new theophylline-triazole-based derivatives for steel in acidic medium. *Royal Society Open Science*, *6*(3). https://doi.org/10.1098/rsos.181738

Santiago Cárdenas, L. J. (2022). *Evaluación electroquímica de TrasarTrac102 como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X65 y su estudio teórico*. Universidad Veracruzana.

Efecto de la concentración de la D-maltosa en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en NaCl 3%

Espinoza Vázquez Araceli[1], Orozco Cruz Ricardo[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Galván Martínez Ricardo[1], Ramírez Domínguez Elsie[2], Sánchez Eleuterio Alma[2]

[1]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, C.P. 94292, Veracruz, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *: 0000-0002-2408-6027

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
02/octubre/2023

Palabras clave:
API 5L X70,
EIS,
D-maltosa

Keywords:
API 5L X70,
EIS,
D-maltose

RESUMEN

En este trabajo se reporta la evaluación electroquímica de la D-maltosa como inhibidor de la corrosión en un medio salino. Este compuesto orgánico también se le llama azúcar de malta, ya que aparece en los granos de cebada germinada. Una manera de obtenerlo es por hidrólisis del almidón y glucógeno. Los resultados de inhibición de la corrosión demuestran que la D-maltosa aumenta a medida que incrementa la concentración del inhibidor en la protección contra la corrosión del acero API 5L X70 e inmerso en medio salino (3% NaCl) mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

ABSTRACT

In this work, the electrochemical evaluation of D-maltose as a corrosion inhibitor in a saline medium is reported. This organic compound is also called malt sugar, since it appears in sprouted barley grains. One way to obtain it is by hydrolysis of starch and glycogen. The corrosion inhibition results show that D-maltose increases with increasing inhibitor concentration in the corrosion protection of API 5L X70 steel immersed in saline medium (NaCl 3%) by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Introducción

Se entiende por corrosión, a la interacción o reacción electroquímica de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas (Alamiery A., 2021).
La durabilidad de los materiales metálicos empleados en la industria automotriz ha sido uno de los más grandes retos tecnológicos encontrados a través del tiempo. La corrosión puede provocar fallas en la infraestructura de una planta, así como en la maquinaria, fallas que generan costos de reparación, costos en términos de pérdidas o productos contaminados, así como la causa de daños ambientales o derivar en costos en términos de seguridad humana. Para solucionar este problema se emplean a los inhibidores de corrosión.

Un inhibidor de corrosión orgánico se identifica comúnmente por la presencia de heteroátomos en su estructura. Estos heteroátomos incluyen oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S) y fósforo (P), con propiedades de alta basicidad y densidad electrónica (Kumar, D., 2020). Por otro lado, en aras de la búsqueda de nuevos compuestos que sean amigables con el medio ambiente están los azucares. Se ha demostrado que estudios anteriores el almidón y la glucosa poseen propiedades de inhibición de la corrosión. Por lo que, haciendo una revisión bibliográfica se encontró a la maltosa (figura 1), que es un disacárido formado por dos glucosas unidas por un enlace glucosídico alfa(1→4). Se conoce también como maltobiosa y como azúcar de malta, ya que aparece en los granos de cebada germinados. Se encuentra en productos como la cerveza y otros, y se puede obtener mediante la hidrólisis del almidón y del glucógeno.

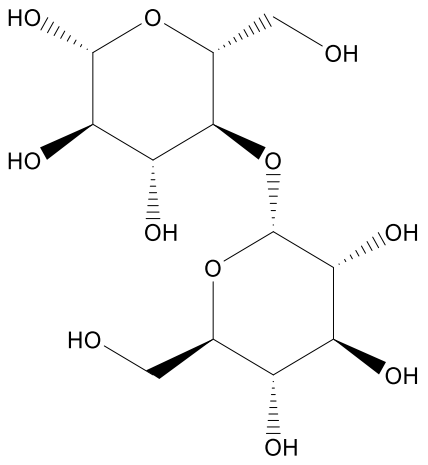


Figura 1. Estructura química de la D-maltosa.

Por lo que el objetivo del trabajo es determinar mediante técnicas electroquímicas a la D-maltosa como posible inhibidor de corrosión en la industria petrolera.

Metodología

(a) Acero API 5L X70 y su preparación

La preparación inició con un desbaste utilizando lijas de carburo silicio de grado: 80, 100, 120, 180, 240, 320, 400 para el desbaste grueso y 600, 800, 1000 y 1200 para desbaste fino, observando que las líneas de desbaste fueran siempre hacia la misma dirección.

(b) Celda electroquímica

La celda electroquímica fue conformada por un electrodo de trabajo, en este caso la probeta metálica, un electro de referencia que consistía en un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl); y un electrodo auxiliar utilizando un electrodo de grafito utilizando un Potenciostato Gill AC Serie 802. El electrolito que se utilizó es NaCl 3% m/m y del inhibidor de corrosión a una concentración de 0.01M. Para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas con una amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 10^{-2} a 10^{4} Hz.

Finalmente, todos los resultados obtenidos fueron capturados a través del software Parallel y en el mismo fueron exportados para su procesamiento, así como el uso del software Origin Pro-8.5 para su posterior tratamiento e interpretación mediante gráficos.

Resultados y discusión

Potencial a circuito abierto (OCP)

La evolución de los valores del potencial a circuito abierto para el acero X70 en 3% m/m de NaCl a diferentes concentraciones de D-maltosa durante un periodo 1800s a 25 °C y 40°C mostrada en la figura 2.

Por otro lado, cuando el sistema a 25°C se observa que la parte más activa es la solución sin inhibidor oscilando entre -550 - 620 mV, a partir de las adiciones del inhibidor, los valores comenzaron a desplazarse a una zona menos activa, alcanzó los valores más altos en la menor concentración del inhibidor. En la literatura (Kamaruzzaman, W.M, 2022) se explica que estos cambios en los potenciales con tendencia a valores positivos son causados por la formación de una película protectora en la superficie del metal (Figura 2a).

La evolución de los valores del potencial a circuito abierto para el acero X 70 en 3% m/m de NaCl a diferentes concentraciones de D-maltosa durante un periodo 1800s a 40 °C mostrada en la figura (Figura 2b).

Se puede observar que la parte más activa es la solución con la concentración del inhibidor oscilando entre -590 - 690 mV, las adiciones del inhibidor, los valores comenzaron a desplazarse a una zona menos activa, aunque la tendencia es limitada en comparación de la prueba a 25 °C, el inhibidor deja de ser eficiente por los valores en zonas más activas, este comportamiento es indeseable.

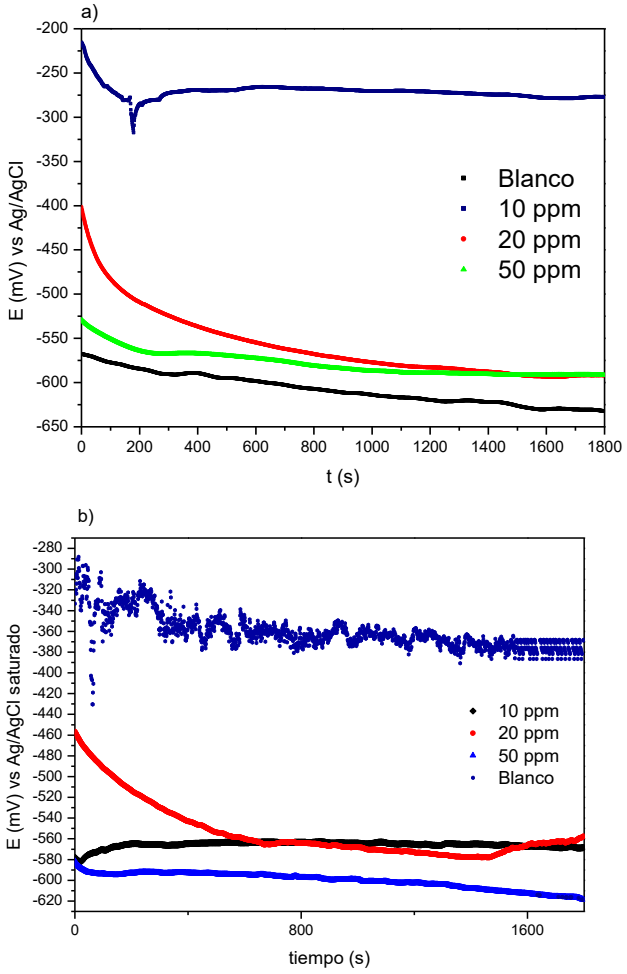
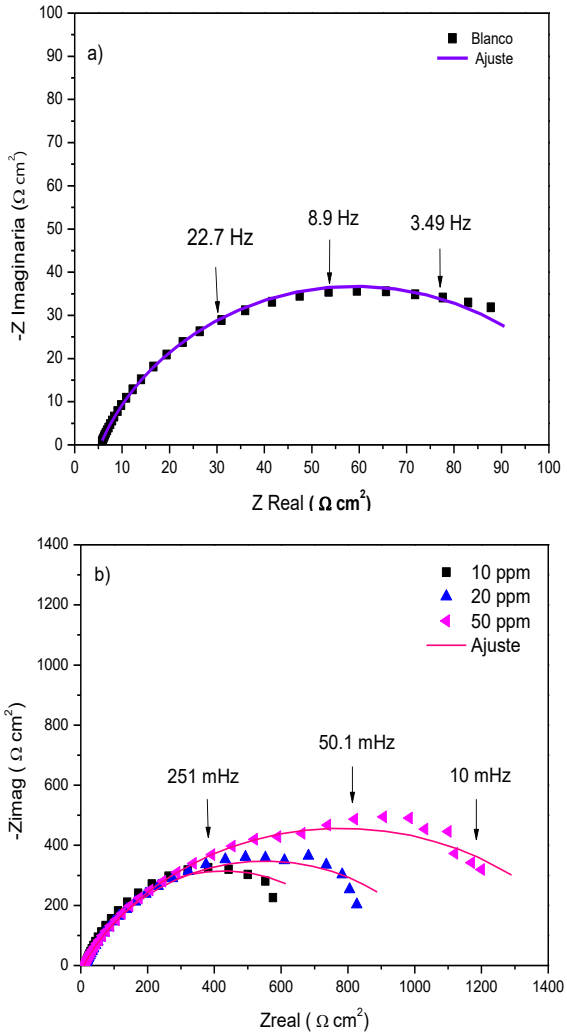


Figura 2. Potencial a circuito abierto de las diferentes concentraciones de D-Maltosa (a) 25°C y (b) 40°C para el X70 a diferentes tiempos.

Efecto de la concentración de la D-maltosa a diferentes temperaturas

Para comprender el efecto del inhibidor D-maltosa en la interfaz metal-solución de NaCl al 3% (p/v), las mediciones de EIS se realizaron a temperatura ambiente y 40°C, los diagramas de Nyquist (ver figura 3).

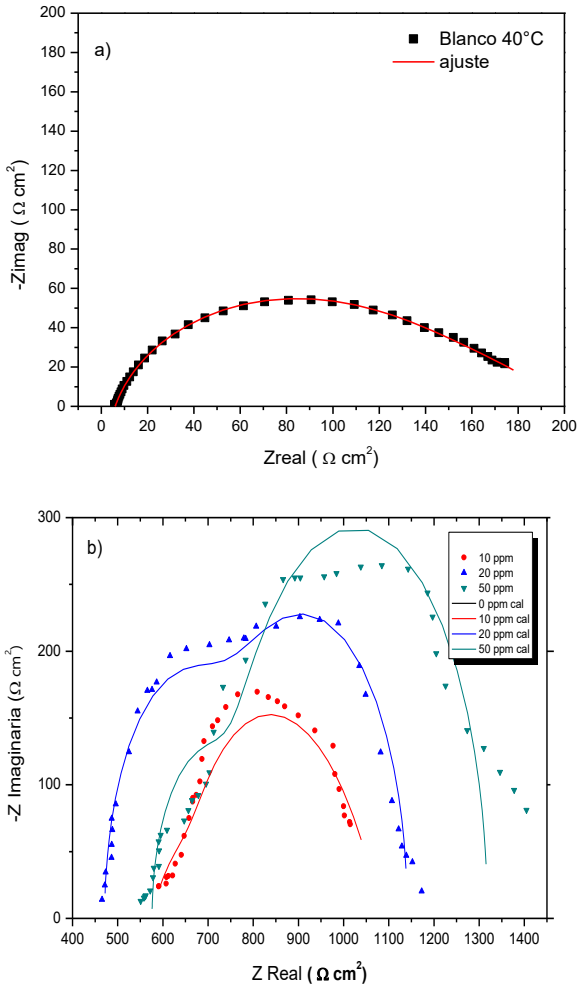
El diámetro de los semicírculos en la figura 3b es mayor para las muestras con inhibidor que para el blanco (sin inhibidor) mostrado en la figura 3a. En la figura 3b se observa que el valor de Zreal (Z´) aumenta al incrementar la concentración, siendo el mejor comportamiento del inhibidor a 50 ppm, alcanzando un valor aproximado de ~800 ohm cm^2, lo cual se puede atribuir a que este compuesto se adsorbe con mayor facilidad en este valor de concentración o se recubre más la superficie por las moléculas del inhibidor (Askari M.,.2019).



Figuras 3. Efecto de las diferentes concentraciones de D-Maltosa de los diagramas de Nyquist a 25°C para el X70 (a) sin inhibidor y (b) con D-maltosa.

En la figura 4 se muestran los resultados de impedancia de D-maltosa a 40°C para el acero API 5L X70 observando que el diámetro del semicírculo incrementó conforme se incrementa la concentración del inhibidor.

Por otro lado, los diagramas demuestran que los semicírculos tienen dos constantes de tiempo uno relacionado a la resistencia a la transferencia de carga y otro a las moléculas del inhibidor.



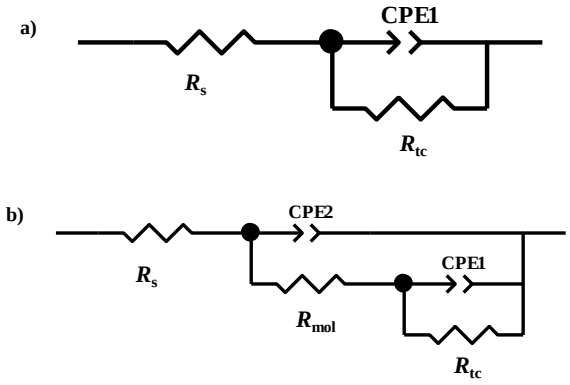
Figuras 4. Efecto de las diferentes concentraciones de D-Maltosa de los diagramas de Nyquist a 40°C para el X70 (a) sin inhibidor y (b) con D-maltosa.

Para determinar la eficiencia de inhibición se utilizó la siguiente ecuación:

$$EI\ (\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc}blanco} - \frac{1}{R_{tc}inh}}{\frac{1}{R_{tc}blanco}} \right) * 100 \qquad \text{Ec. (1)}$$

Los circuitos equivalentes de la figura 5 propuestos para simular el comportamiento de impedancia de todas las muestras utilizando el software Zsim.

Donde R_s es la resistencia de la solución. La R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, R_{mol} es la resistencia de las moléculas orgánicas y elemento de fase constante (CPE1 y CPE2).



Figuras 5. Representaciones de los circuitos equivalentes de Nyquist para (a) el blanco y (b) todas las concentraciones de inhibidor.

La tabla 1 muestra los parámetros electroquímicos del inhibidor en condiciones estáticas a diferentes temperaturas para el medio salino. Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) en la concentración de 0 ppm se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (Cdl).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la D-maltosa como inhibidor de corrosión.

C (ppm)	Rs (Ωcm²)	n	Rtc (Ω cm²)	Rmol (Ω cm²)	R total (Ω cm²)	EI (%)
			25 °C			
blanco	5.4	0.8	90.0	-	90.0	-
10	10.6	0.9	825.6	6.5	832.1	89.2
20	9.4	0.7	1068.0	23.5	1091.5	91.8
50	7.3	0.5	1553.0	13.4	1566.4	94.3
			40°C			
0	473.5	0.8	399.4	-	399.4	-
10	375.2	0.8	543.4	259.3	802.8	50.2
20	465.1	0.7	511.3	320.5	831.8	51.9
50	731.6	0.8	520.6	166.5	687.1	41.8

Este aumento en Rtc es provocada por la adsorción del inhibidor indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye y debido a la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo (Ontiveros-Rosales, 2022).

Por otra parte, cuando se incrementa la temperatura del medio corrosivo, el valor de Rtc se ve afectado como resultado de que el inhibidor se degrada con el aumento de la temperatura, provocando una eficiencia de inhibición máxima de 52% a 20 ppm.

(a) Proceso de adsorción

Se realizó el correspondiente ajuste para este modelo (figura 6), y los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 2, varios autores mencionan que los valores de $\Delta G°_{ads}$ alrededor de -40 KJ mol^{-1} o más negativos son consistentes con el intercambio de carga entre el metal y el compuesto orgánico, por lo que la reacción se define como quimisorción, mientras que los valores de $\Delta G°_{ads}$ inferiores a -20 KJ mol^{-1} producen sólo una interacción electrostática (fisisorción).

El modelo más común para describir este proceso es la isoterma de Langmuir (Bassey O. I. 2019).

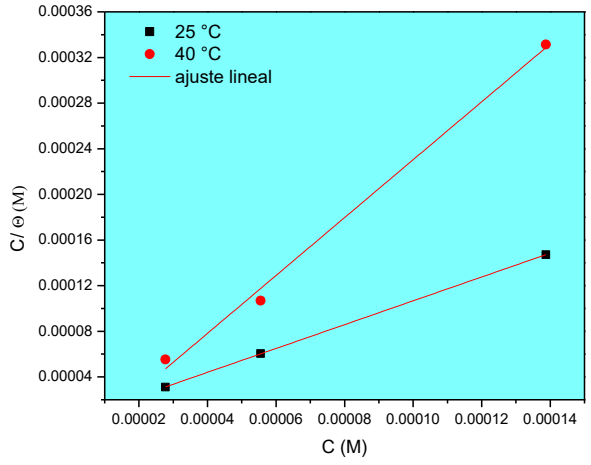
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \qquad \text{Ec. (2)}$$

Donde C es la concentración del inhibidor, θ es el grado de recubrimiento y la k_{ads} es la constante de adsorción.

La energía libre de Gibbs es calculada con la ecuación 3 (Zhang, 2020):

$$\Delta G°_{ads} = -RT \ln K_{ads} \qquad \text{Ec. (3)}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura.



Figuras 6. Modelo de adsorción de Langmuir para D-maltosa a 25 °C y 40°C para el acero API 5L X70.

Según los valores obtenidos de la energía de adsorción de Gibbs, se demuestra que la D-maltosa lleva a cabo un proceso de quimisorción y fisisorción en la superficie metálica a 40°C.

Tabla 2. Resumen de Resultados Isoterma de Langmuir para el grado de cobertura de la superficie frente a la concentración de inhibidor a 25 °C y 40 °C.

T (°C)	$\Delta G°_{ads}$ (KJ/mol)
25	-41.77
40	-36.15

Conclusiones

La D-maltosa es un inhibidor con un rendimiento aceptable en medio salino 3%m/m. Se determinó que las concentraciones más altas afectan a su desempeño, como resultado de la adsorción-desorción de moléculas orgánicas más rápidamente. A 20 ppm mostró el mejor comportamiento de protección contra la corrosión con un 91.8% de eficiencia de inhibición.

Por otro lado, el incremento de la temperatura demostró que el inhibidor se degrada y por lo tanto no protege adecuadamente la superficie del metal, ya que, solo alcanzó eficiencias menores de 52%. La mejor concentración para emplear el inhibidor oscila entre 10 y 20 ppm por los excelentes resultados a 40°C con una gran eficiencia mecanismo.

Finalmente, el mecanismo de adsorción del inhibidor sigue un proceso combinado cuando la temperatura del medio electrolítico es 40°C mientras que se lleva a cabo un proceso de quimisorción a temperatura ambiente.

Agradecimientos

AEV expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. Finalmente, AEV, GNS, ERD, ASE y ROC agradecen al Sistema Nacional de Investigadores por la distinción y apoyo económico recibido.

Referencias

Alamiery A. (2021). Corrosion inhibition effect of 2-N-phenylamino-5-(3-phenyl-3-oxo-1propyl)-1,3,4-oxadiazole on mild steel in 1 M hydrochloric acid medium:Insight from gravimetric and DFT investigations. *Materials Science for Energy Technologies 4* (2021) 398–406. https://doi.org/10.10.1016/j.mset.2021.09.002.

Askari M., Aliofkhazraei M., Afroukhteh S., A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines, *Journal of Natural Gas Science and Engineering, 71,* (2019) 102971. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102971.

Bassey O. I., Onyeachu B. I. y Umoren A. S. (2019). Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO_2-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines. *Corrosion Science 159* (2019) 108140, https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108140.

Kamaruzzaman, W.M, Nasir, N.A.M., Hamidi, N.A.S.M. et al. Frontiers in Organic Corrosion Inhibitors for Chloride and Acidic Media: A Review, *J. Bio. Tribo. Corros. 8*, 37 (2022). https://doi.org/10.1007/s40735-022-00638-4

Kumar, D., Jain, N., Jain, V., & Rai, B. (2020). Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach. *Applied Surface Science, 514*, 145905. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145905.

Ontiveros-Rosales, M., Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez Gómez, F. J., Valdez-Rodríguez, S., Miralrio, A., Acosta-Garcia, B. A., & Castro, M. (2022b). Imidazolate of 1-butyl-3-ethyl imidazole as corrosion inhibitor on API 5L X52 steel in NaCl saturated with CO_2. *Journal of Molecular Liquids, 363,* 119826. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119826

Singh, A., Ansari, K. R., & Quraishi, M. A. (2020). Inhibition effect of natural polysaccharide composite on hydrogen evolution and P110 steel corrosion in 3.5 wt% NaCl solution saturated with CO_2: Combination of experimental and surface analysis. *International Journal of Hydrogen Energy, 45*(46), 25398–25408. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.288

Zhang, Q. H., Hou, B. S., & Zhang, G. A. (2020). Inhibitive and adsorption behavior of thiadiazole derivatives on carbon steel corrosion in CO_2-saturated oilfield produced water: Effect of substituent group on efficiency. *Journal of Colloid and Interface Science, 572*, 91–106. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.065

Desarrollo e implementación de una metodología voltamperométrica basada en una red neuronal artificial para la cuantificación de diclofenaco sódico

Franco Guzmán Miriam[1], Romero Romo Mario Alberto[1*], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1], Cobos Murcia José Angel[2], Álvarez Romero Giaan Arturo[3], Hernández Ramírez Daniel[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Área de Ingeniería de Materiales. A. San Pablo 420, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184. México.
[3]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184. México.

*Autor para correspondencia: mmrr@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-5783-5776

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
27/septiembre/2023

Palabras clave:
Diclofenaco sódico,
voltamperometría,
red neuronal artificial

Keywords:
Diclofenac sodium,
voltammetry,
artificial neural network

RESUMEN

El diclofenaco es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo altamente consumido que puede causar problemas de salud a sus consumidores. En consecuencia, es primordial tener un control estricto de las cantidades que se añaden a los fármacos. Aquí se presenta una Red Neuronal Artificial para la cuantificación electroquímica exacta de diclofenaco en presencia de paracetamol, piridoxina y cafeína como interferentes, empleando un electrodo de pasta de carbono con nanotubos de carbono y nanopartículas de TiO_2. Mediante voltamperometría diferencial de pulso se obtuvieron los datos para alimentar a la red, y usando las funciones de activación logsig (capa oculta) y purelin (capa de salida), el algoritmo de entrenamiento regulación bayesiana y 9 neuronas se entrenó. Los valores de R obtenidos para el entrenamiento y la prueba fueron 0. 993 y 0.876 respectivamente, demostrando que se ajustan los datos obtenidos con los esperados y que es posible cuantificar diclofenaco en presencia de interferentes.

ABSTRACT

Diclofenac is a non-steroidal anti-inflammatory drug that in high doses and/or constant use can produce health issues. Consequently, it is essential to have strict control of this active principle in commercial drugs. In this work, an Artificial Neural Network (ANN) is trained for the electrochemical quantification of diclofenac in the presence of some common interferences like paracetamol, pyridoxine, and caffeine. Differential pulse voltammetry and a carbon paste electrode modified with carbon nanotubes and TiO_2 nanoparticles were used to obtain the data used to feed the ANN. The activation functions used were logsig (hidden layer) and purelin (output layer), along with a Bayesian training algorithm, and 9 neurons. The R values obtained for the training and testing of the ANN were 0.993 and 0.876 respectively, demonstrating that the experimental data fits with the expected data, demonstrating that it is possible to quantify diclofenac in the presence of interferents with the ANN.

Introducción

El diclofenaco sódico, [o-(2,6-dicloroanilino) fenil] acetato de sodio, es un NSAID ampliamente consumido desde 1974 por sus propiedades antipiréticas, analgésicas y antiinflamatorias (Manea et al., 2010); lo que lo hace extremadamente eficaz para las dolencias reumáticas, la inflamación articular aguda y el dolor de leve a moderado (Boumya et al., 2021). Muchas veces este NSAID se encuentra combinado con otros medicamentos como el paracetamol, clonixinato de lisina, carisoprodol y clorhidrato de tramadol para ampliar su efecto, con sustancias estimulantes como la cafeína y las vitaminas del complejo B [B1 (tiamina), B6 (piridoxina) y B12 (cianocobalamina)] para potenciarlo (Chumpitaz-Cerrate et al., 2019).

Sin embargo, algunos autores han mencionado que el consumo excesivo de diclofenaco se asocia con reacciones adversas a la salud como hepatitis, toxicidad hematológica, anemia aplásica, neutropenia, anemia hemolítica, trombocitopenia, trastornos gastrointestinales, agranulocitosis, alteraciones en la función renal y complicaciones cardiacas (Boumya et al., 2021; Chethana et al., 2012; Honakeri et al., 2020).

En los últimos años, el creciente uso de productos farmacéuticos, en especial los que contienen diclofenaco, ha aumentado la preocupación por su presencia en el medio ambiente, ya que debido su amplio uso y baja biodegradación se considera un contaminante químico emergente que puede causar efectos adversos e impredecibles en el ecosistema (Manea et al., 2010; Boumya et al., 2021). Y con ello, también se desencadenó el interés por la determinación de este fármaco mediante el uso de técnicas sencillas y rápidas (Honakeri et al., 2020).

Muchas técnicas y metodologías analíticas se han empleado a lo largo del tiempo para llevar a cabo la determinación de este fármaco, ejemplos de ellas son cromatografía de líquidos de alta resolución (Chmielewska et al., 2006; Yilmaz et al., 2011; Bhupendra et al., 2005; Birajdar et al., 2011; Elkady, 2010; Mukherjee, 2006), electroforesis capilar de zona (Jin y Zhang, 2000), espectrofotometría (Matin et al., 2005; De Souza y Tubino, 2005; Didamony y Amin, 2004; Gabhane et al., 2010), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Yilmaz, 2010; Helenkar et al., 2010), flourimetría (Pimenta, 2002; Arancibia et al., 2000) cromatografía de capa fina (Thongchai, et al., 2006; Attimarad et al., 2011; Patel et al., 2010; Lala et al., 2002; El-Yazbia, et al., 2018).

Actualmente las técnicas electroquímicas como la voltamperometría y la potenciometría han tenido mucho interés recientemente debido a que suelen ser más rápidas, sencillas, baratas, sensibles, selectivas, amigables con el medio ambiente y se pueden aplicar en campo (Arvand et al., 2012; Eteya et al., 2019). Esto es posible porque en estas técnicas se utilizan electrodos hechos con materiales que mejoran su conductividad eléctrica y su área superficial de contacto para darles mayor reactividad.

Una manera de lograrlo es usar composites modificados superficialmente por la inclusión de materiales de tamaño micro o nanométrico que tienen alta conductividad y mejoran los procesos electrocatálicos (Eteya et al., 2019). Ejemplos de este tipo de materiales que se están utilizando ampliamente por sus propiedades catalíticas, electrónicas y mecánicas únicas; así como su alta área superficial son los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) y las partículas metálicas que incluyen al cobre, al oro, platino, titanio, plata, rutenio, entre otros (Eteya et al., 2019; Killedar et al., 2021).

A pesar de que los parámetros analíticos mejoran considerablemente empleando estas técnicas para la cuantificación de un analito de interés, en ocasiones su uso se puede ver limitado por el efecto de interferencia por parte de otras especies electroactivas que pudieran estar presentes; sobre todos si los picos de oxidación o reducción se encuentran en potenciales cercanos (Afkhami et al, 2014; Mahmoud et al., 2017).

Una manera de resolver este inconveniente es utilizar de manera conjunta a las técnicas voltamperométricas con la quimiometría, específicamente a las herramientas de análisis multivariante. Una de las herramientas típicas es Red Neuronal Artificial (RNA). Estas presentan un modelo computacional que imita el sistema de una neurona biológica, de forma que los datos lineales y no lineales pueden ser modelados, lo que les permite adaptarse a diferentes tipos de sensores.

Además, pueden ser optimizadas mediante el cambio de su configuración específica: el número de neuronas, el número de capas en la capa oculta, las funciones de transferencia, la tasa de aprendizaje y el error establecido. Lo anterior la convierte en una poderosa herramienta de procesamiento utilizada para cuantificar simultáneamente diferentes analitos en una muestra (Aguilar-Lira et al., 2023).

En este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología electroquímica para la cuantificación de diclofenaco sódico en presencia de paracetamol, piridoxina y cafeína empleando una RNA utilizando un electrodo de pasta de carbono modificado con MWCNTs y nanopartículas de TiO_2 (EPC-MWCNTs-TiO_2) por las propiedades y ventajas que tienen. La técnica electroquímica empleada es la voltamperometría de pulso diferencial bajo los parámetros óptimos encontrados previamente mediante un diseño experimental Box-Behnken.

Metodología

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se utilizaron una barra de grafito de 6 mm de diámetro como electrodo auxiliar, uno de Hg/Hg_2Cl_2 saturado como electrodo de referencia y el EPC-MWCNTs-TiO_2 como electrodo de trabajo.

Todas las soluciones empleadas se prepararon con reactivos grado analítico y agua desionizada con una resistividad de 18.2 MΩ.cm.

Construcción del electrodo de trabajo

Los extremos de una jeringa de 1 mL fueron cortados y se llenó con una mezcla composite que contenía 0.3 g de grafito, 0.066 g de MWCNTs, 0.133 g de nanopartículas de TiO_2 y 0.8 g de aceite mineral; previamente la mezcla de nanopartículas de TiO_2, MWCNTs y grafito, se sonicó durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea. Finalmente, un contacto eléctrico fue colocado en un extremo.

Después de cada medición, la superficie del electrodo se renovó quitando un poco de pasta de la superficie utilizando una hoja de papel con 99,99% de blancura y homogenizando mecánicamente. Finalmente, el electrodo se enjuagó con abundante agua desionizada.

Comportamiento electroquímico del diclofenaco sódico y las moléculas interferentes

Se aplicó voltamperometría cíclica (VC) a las soluciones 1 mM de diclofenaco sódico, paracetamol, piridoxina y cafeína en buffer de fosfatos 0.1 M con pH 7. Posteriormente se aplicó voltamperometría de pulso diferencial (VPD) a una solución que contenía diclofenaco sódico 59.62 µM, paracetamol 1036.35 µM, piridoxina 211.85 µM y cafeína 92.93 µM en buffer de fosfatos 0.1 M con pH 7.

Procesamiento de los datos

Construcción de la matriz de estándares

Se diseñó una matriz de estándares de diclofenaco sódico y los interferentes mediante un diseño factorial completo (3^4) en un intervalo de concentraciones de 50 a 100 µM para el diclofenaco como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño factorial a tres niveles en un intervalo de concentración de 50 a 100 µM para diclofenaco, en presencia de paracetamol, piridoxina y cafeína.

No.	[Diclofenaco] µM	[Paracetamol] µM	[Piridoxina] µM	[Cafeína] µM
1	50.00	843.00	160.23	65.60
2	51.92	860.58	164.92	78.55
3	53.85	878.15	169.62	91.49
4	55.77	1001.19	202.46	67.04
5	57.69	1018.77	207.15	79.98
6	59.62	1036.35	211.85	92.93
7	61.54	1159.38	118.00	68.48
8	63.46	1176.96	122.69	81.42
9	65.38	1194.54	127.38	94.37
10	67.31	895.73	174.31	69.92
11	69.23	913.31	179.00	82.86
12	71.15	930.88	183.69	95.81
13	73.08	1053.92	216.54	71.35
14	75.00	1071.50	221.23	84.30
15	76.92	1089.08	225.92	97.25
16	78.85	1212.12	132.08	72.79
17	80.77	1229.69	136.77	85.74
18	82.69	1247.27	141.46	98.68
19	84.62	948.46	188.38	74.23
20	86.54	966.04	193.08	87.18
21	88.46	983.62	197.77	100.12
22	90.38	1106.65	230.62	75.67
23	92.31	1124.23	235.31	88.62
24	94.23	1141.81	240.00	101.56
25	96.15	1264.85	146.15	77.11
26	98.08	1282.42	150.85	90.05
27	100.00	1300.00	155.54	103.00

Posteriormente, se prepararon los 27 estándares con las concentraciones para el diclofenaco y los interferentes establecidas en la tabla anterior y se les aplicó VPD bajo los parámetros óptimos (paso de potencial de 10 mV, una amplitud del pulso de 100 mV, un periodo del pulso de 80 ms y ancho del pulso de 20 ms), encontrados previamente mediante un diseño Box-Behnken por Franco et al, en 2021.

Modelado de la RNA

Se establecieron las funciones de activación para la capa de entrada, la capa oculta y la capa de salida; el algoritmo de entrenamiento y los parámetros de entrenamiento como error de entrenamiento, tasa de aprendizaje y el momentum.

Las redes neuronales artificiales se programaron usando el software MatLab® R2013a junto con el módulo Neural Network Toolbox versión 8.0 y algunas rutinas creadas por el grupo de trabajo de la Sección de Bioelectrónica del CINVESTAV-IPN.

Para evaluar el correcto ajuste del modelo neuronal, las salidas se compararon con los valores de concentración esperados y se calculó el error cuadrático medio (ECM) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ECM = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}(Cj_{esperada} - Cj_{obtenida})^2$$

Donde N es el número de salidas de prueba, $Cj_{esperada}$ es la concentración esperada y $Cj_{obtenida}$ es la concentración obtenida por el modelo de red neuronal artificial.

Resultados y discusión

Comportamiento electroquímico del diclofenaco sódico y las moléculas interferentes

El comportamiento electroquímico del diclofenaco sódico, paracetamol, piridoxina y cafeína se muestran en la figura 1.

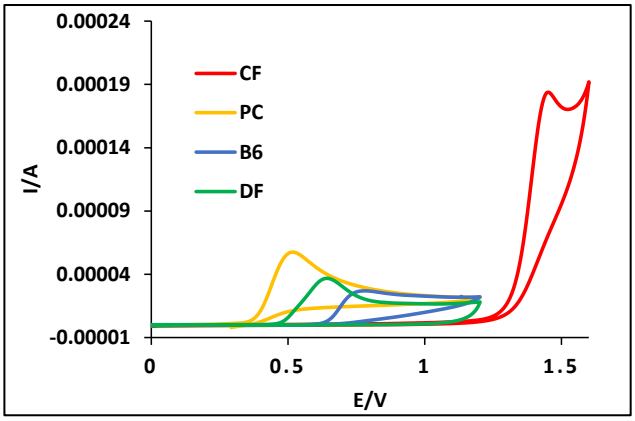


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones 1 mM de diclofenaco (DF), paracetamol (PC), piridoxina (B6) y cafeína (CF) en buffer de fosfatos con pH 7. En una ventana de potencial de 0 a 1.2 V para diclofenaco, paracetamol y piridoxina y 0 a 1.5 V para cafeína con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y aplicando un ciclo en sentido anódico.

Se logró conocer al aplicar VC a las soluciones que se describieron en el apartado de la metodología. Los voltamperogramas resultantes (Figura 1) muestran los potenciales de oxidación de estas moléculas e indican que tres de ellos (paracetamol 0.5 V, diclofenaco 0.6 V y piridoxina 0.75 V) son muy cercanos, lo que representa un problema de interferencia por parte del paracetamol y la piridoxina en la cuantificación del diclofenaco sódico.

Para confirmar el efecto de interferencia se aplicó VPD a una solución que contenía a las cuatro moléculas como se indicó en la sección de la metodología. En la figura 2 se puede observar que efectivamente existe un efecto de interferencia de las moléculas hacia la señal electroanalítica del diclofenaco sódico. En primer lugar, las señales de paracetamol y diclofenaco se solapan y se pueden apreciar como un solo pico ubicado entre los potenciales de 0.2 y 0.6 V, con una máxima corriente anódica en 0.42 V aproximadamente.

Por otro lado, aunque la señal de oxidación de la piridoxina se aprecia en un potencial más anódico (0.65 V aproximadamente), ésta no se define perfectamente por la interferencia de la corriente del pico que corresponde a la oxidación del diclofenaco y paracetamol que aparece previamente. Por lo que la corriente de la señal de oxidación de la piridoxina también interfiere y esta interferida por la señal de oxidación del diclofenaco y paracetamol.

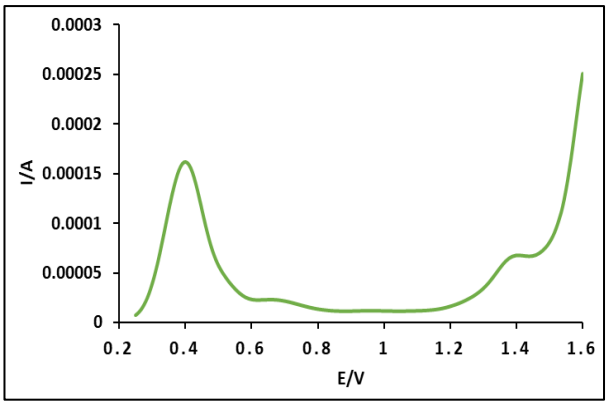


Figura 2. VPD de una solución 59.62µM de diclofenaco, 1036.35µM de paracetamol, 211.85µM de piridoxina y 92.93µM de cafeína en buffer de fosfatos con pH = 7. En una ventana de potencial de 0.22 a 1.6 V, imponiendo un paso de potencial de 10 mV, una amplitud del pulso de 100 mV, un periodo del pulso de 80 ms y ancho del pulso de 20 ms.

Aunque no es evidente el efecto de interferencia de la cafeína sobre el diclofenaco debido a que su potencial de oxidación es más alto y está alejado (1.37 V) de acuerdo con la figura 1.

Estudios previos demostraron que si hay un efecto de interferencia como se publicó en 2021 por Franco et al. La figura 3 se muestran los voltamperogramas de pulso diferencial en los que se confirma el efecto de interferencia sobre la señal electroanalítica del diclofenaco cuando la cafeína está presente.

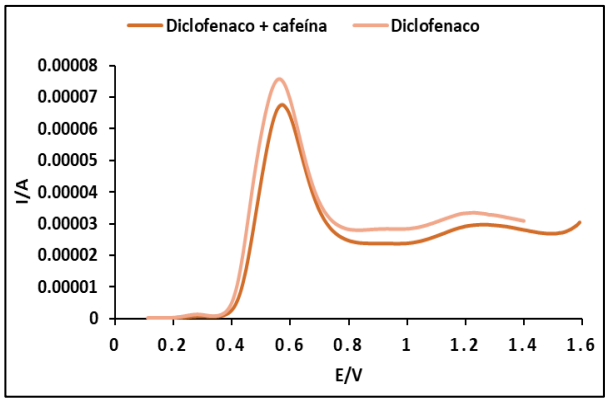


Figura 3. Voltamperogramas de pulso diferencial (VPDs) de una solución de diclofenaco 1 mM, en presencia y ausencia de cafeína, en buffer de fosfatos 0.1 M con pH 7; imponiendo un paso de potencial de 10 mV, una amplitud del pulso de 100 mV, un periodo del pulso de 80 ms y ancho del pulso de 20 ms.

Procesamiento de los datos

Construcción de la matriz de estándares

Con los 27 voltamperogramas obtenidos del diseño factorial (como se mostró en la metodología) se construyó una matriz de intensidades de corriente [159 x 27] (intensidades x número de experimentos) para alimentar a la red. Los voltamperogramas se pueden observar en la siguiente figura.

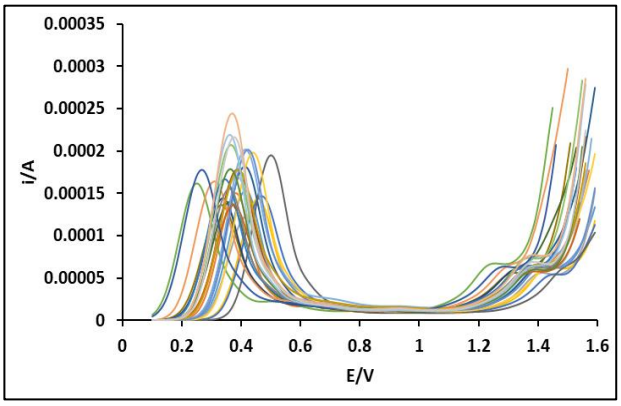


Figura 4. VPDs obtenidos a diferentes concentraciones de diclofenaco, paracetamol, piridoxina y cafeína de acuerdo con el diseño factorial a 3 niveles. Paso de potencial de 10 mV, una amplitud del pulso de 100 mV, un periodo del pulso de 80 ms y ancho del pulso de 20 ms.

Modelado de la RNA

Las funciones de activación para la capa de entrada, la capa oculta y la capa de salida, así como el algoritmo y los parámetros de entrenamiento que permitieron tener el mejor ajuste para la RNA, se reportan en la tabla 2.

Tabla 2. Funciones, algoritmo y parámetros utilizados para el entremaniento de la RNA.

Variable	Tipo o valor
Funciones de activación	
Capa oculta	Sigmoidal (logsig)
Capa de salida	lineal (purelin)
Algoritmo de entrenamiento	Regulación Bayesiana
Parámetros de entrenamiento	
Error de entrenamiento	0.001
Tasa de aprendizaje	0.5
Momentum	0.25

En el análisis se utilizaron 9 neuronas, ya que fue el número que permitió tener un coeficiente R más cercano a 1, empleando los parámetros mencionados en la tabla anterior. Para evaluar el correcto ajuste del modelo neuronal, se graficó la relación existente entre las concentraciones obtenidas y las esperadas, tanto para la fase de entrenamiento como para la de prueba como se puede observar en la figura 5. En este sentido, la regresión lineal obtenida de la comparación fue una medida de la bondad del modelo dado que, en condiciones ideales, la recta debe tener una pendiente igual a 1.0 y su intersección igual a 0.0.

Si observamos para los entrenamientos en todos los casos se logra tener un ajuste (R) practicamente de 1, ya que la linea roja está superpuesta con la línea punteada. En el caso de las pruebas los ajustes no son buenos para el paracetamol, piridoxina y cafeína, pero si es bueno para el diclofenaco ya que las lineas casi logran superponerse. Esto es bueno y significativo, ya que lo que deseamos es cuantificar unicamene al diclofenaco sódico y evitar el efecto de interferencia por parte del resto del las sustancias presentes en las soluciones.

El ECM determinado para el diclofenaco fue de 0.2826 µM para el entrenamiento y 68.805 µM para la prueba. En el caso del entrenamiento el error es pequeño, pero para el caso de la prueba es grande, por lo que se debe seguir trabajando en el modelado de la RNA.

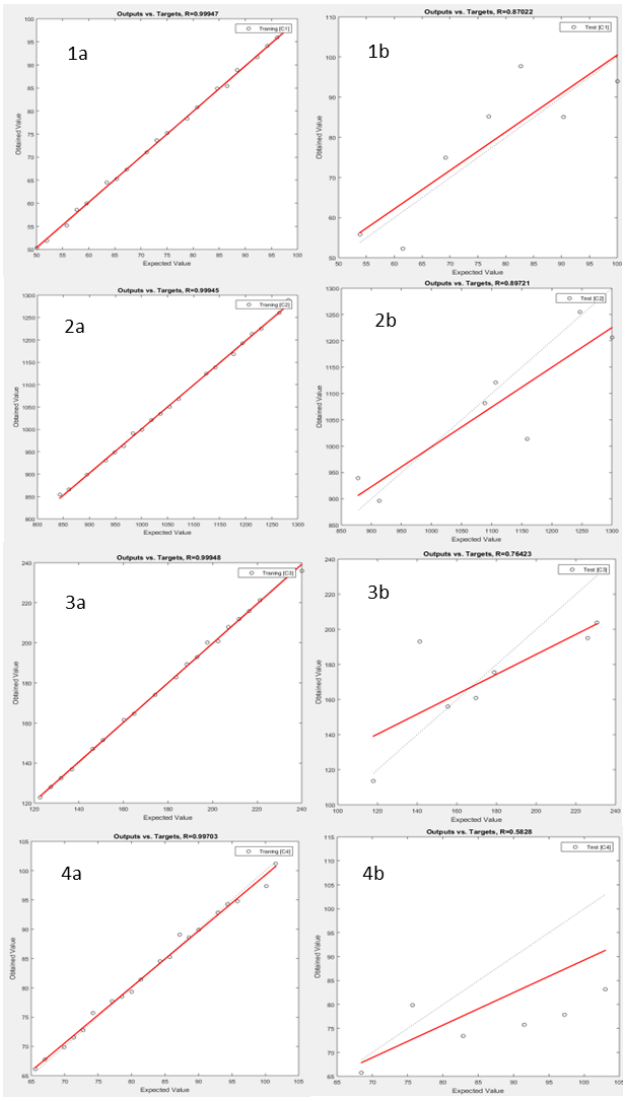


Figura 5. Comparación de los resultados obtenidos frente a los esperados para la cuantificación de diclofenaco sódico en presencia de paracetamol, piridoxina y cafeína, considerados para los datos de entrada. Los gráficos con número y letra a corresponden al entrenamiento y los de número con letra b a la prueba. (1) diclofenaco, (2) paracetamol, (3) piridoxina, (4) cafeína.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la cuantificación de diclofenaco sódico en presencia de sustancias interferentes como el paracetamol, la piridoxina y la cafeína se puede llevar a cabo de manera eficiente empleando conjuntamente a las técnicas electroquímicas y una RNA.

Presentando las ventajas de ser sencilla, de bajo costo, rápida, precisa, sensible, selectiva y amigable con el medio ambiente, por lo que representa a una nueva alternativa de cuantificación en muestras complejas.

Agradecimientos

MFG agradece a la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco por la aceptación y apoyo otorgado para realizar este trabajo de investigación. MFG, MARR, MEPP, JACM y GAAR agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Sistema Nacional de Investigadores por el reconocimiento y apoyo económico otorgado.

Referencias

Afkhami, A., Khoshsafar, H., Bagheri, H., Madrakian, T. (2014). Facile simultaneous electrochemical determination of codeine and acetaminophen in pharmaceutical samples and biological fluids by graphene–CoFe2O4 nancomposite modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 909-918.

Aguilar-Lira, G.Y., López-Barriguete, J.E., Hernandez, P., Álvarez-Romero, G.A., Gutiérrez, J.M. (2023). Simultaneous voltammetric determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) using a modified carbon paste electrode and chemometrics. *Sensors*, 23(1), 421.

Arancibia, J.A., Boldrini, M.A., Escandar, G.M. (2000). Spectrofluorimetric determination of diclofenac in the presence of α-cyclodextrin. *Talanta*, 52(2), 261–268.

Arvand, M., Gholizadeh, T.M., Zanjanchi, M.A. (2012). MWCNTs/$Cu(OH)_2$ nanoparticles/IL nanocomposite modified glassy carbon electrode as a voltametric sensor for determination of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Mater. Sci. Eng. C.*, 32, 1682-1689.

Alquadeib, B.T. (2019). Development and validation of a new HPLC analytical method for the determination of diclofenac in tablets. *Saudi pharmaceutical journal*, 27(1), 66–70.

Attimarad, M., Ahmed, K.M., Aldhubaib, B.E., Harsha, S. (2011). High-performance thin layer chromatography: a powerful analytical technique in pharmaceutical drug discovery. *Pharm. Methods*, 2(2), 71–75.

Bhupendra, L.K., Kaphalia, S., Kumar, S., Kanz, M.F., Treinen-Moslen, M. (2005). Efficient high performance liquid chromatograph/ultraviolet method for determination of diclofenac and 4′-hydroxydiclofenac in rat serum. *J. Chromatogr. B*, 830(2), 231-237.

Birajdar, A.S., Meyyanathan, S., Suresh, B. (2011). A RP-HPLC method for determination of diclofenac with rabeprazole in solid dosage form. *Pharm. Sci. Monit*., 2(2), 171-178.

Boumya, W., Taoufik, N., Achak, M., Bessbousse, H., Elhalil, A., Barka, N. (2021). Electrochemical sensors and biosensors for the determination of diclofenac in pharmaceutical, biological and water samples. *Talanta Open*, 3, 100026.

Chethana, B. K., Basavanna, S., Arthoba Naik, Y. (2012). Voltammetric determination of diclofenac sodium using tyrosine-modified carbon paste electrode. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(31), 10287-10295.

Chmielewska, A., Konieczna, L., Plenis, A., Bieniecki, M., Lamparczyk, H. (2006). Determination of diclofenac in plasma by high performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Biomed. Chromatogr*., 20(1), 119–124.

Chumpitaz-Cerrate, V., Sánchez-Huamaní, J., Chávez-Rimache, L., Castro-Rodríguez, Y., Rodríguez-Flores, A., Franco-Quino, C. (2019). Efecto analgésico de la asociación de diclofenaco y vitaminas B 1, B 6 y B 12 en cirugía de tercer molar. *Revista Española de Cirugía Oral y Maxilofacial*, 41(2), 68-74.

De Souza, R.L., Tubino, M. (2005). Spectrophotometric determination of diclofenac in pharmaceutical preparations. *J. Braz. Chem. Soc.,* 16(5), 1068-1073.

Didamony, A.M., Amin, A.S. (2004). Adaptation of a color reaction for spectrophotometric determination of diclofenac sodium and piroxicam in pure form and in pharmaceutical formulations. *Anal. Lett*., 37(6), 1151-1162.

El-Yazbia, F.A., Amina, O.A., El-Kimary, E.I., Khamis, E.F., Younis, S.E. (2018). High performance thin-layer chromatographic methods for the determination of febuxostat and febuxostat/diclofenac combination in human plasma. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.,* 1086, 89–96.

Elkady, E.F. (2010). Simultaneous determination of diclofenac potassium and methocarbamol in ternary mixture with guaifenesin by reversed phase liquid chromatography. *Talanta*, 82(4), 1604-1607.

Eteya, M.M., Rounaghi, G.H., Deiminiat, B. (2019). Fabrication of a new electrochemical sensor based on AuPt bimetallic nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for determination of diclofenac. *Microchemical Journal*, 144, 254-260.

Franco-Guzmán, M., Mendoza-Huizar, L.H., Roa-Morales, G., Galán-Vidal, C.A., Álvarez-Romero, G.A. (2021). Voltammetric Quantification of Diclofenac Using a Modified CPE Enriched with TiO2 Nanoparticles and MWCNT. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(3), 037502.

Gabhane, K.B., Kasture, A.V., Shrikhande, V.N., Barde, L.N., Wankhade, V.P. (2009). Simultaneous spectrophotometric determination of metaxalone and diclofenac potassium in combined tablet dosage form. *Int. J. Chem. Sci*., 7(1), 539-545.

Helenkar, A., Sebok, A., Zaray, G., Molnar-Perl, I., Vasanits-Zsigrai, A. (2010). The role of the acquisition methods in the analysis of the non-steroidal anti-inflammatory drugs in Danube River by gas chromatography – mass spectrometry. *Talanta*, 82(2), 600–607.

Honakeri, N.C., Malode, S.J., Kulkarni, R.M., Shetti, N.P. (2020). Electrochemical behavior of diclofenac sodium at coreshell nanostructure modified electrode and its analysis in human urine and pharmaceutical samples. *Sensors International*, 1, 100002.

Jin, W., Zhang, J. (2000). Determination of diclofenac sodium by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection. *J. Chromatogr*., 868(1), 101-107.

Killedar, L., Ilager, D., Shetti, N.P., Aminabhavi, T.M., Reddy, K.R. (2021). Synthesis of ruthenium doped titanium dioxide nanoparticles for the electrochemical detection of diclofenac sodium. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 116891.

Lala, L.G., D'Mello, P.M., Naik, S.R. (2002). HPTLC determination of diclofenac sodium from serum. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.,* 29539–544.

Mahmoud, B.G., Khairy, M., Rashwan, F.A., Banks, C.E. (2017). Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and isoniazid (hepatotoxicity-related drugs) utilizing bismuth oxide nanorod modified screen-printed electrochemical sensing platforms. *Analytical chemistry,* 89(3), 2170-2178.

Manea F., Ihos M., Remes A., Burtica G., Schoonman J. (2010). Electrochemical Determination of Diclofenac Sodium in Aqueous Solution on Cu-Doped Zeolite-Expanded Graphite-Epoxy Electrode. *Electroanalysis*, 22(17-18), 2058 – 2063.

Matin, A.A., Farajzadeh, M.A., Jouyban, A. (2005). A simple spectrophotometric method for determination of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations. *II Farmaco* 60(10), 855–858.

Mukherjee, B., Mahapatra, S., Das, S., Roy, G., Dey, S. (2006). HPLC detection of plasma concentrations of diclofenac in human volunteers administered with povidone-ethylcellulose-based experimental transdermal matrix-type patches. *Methods Find Exp. Clin. Pharmacol*., 28(5), 301-306.

Patel, N.S., Gandh, V.P., Mehta, I.R.S., Bhatt, K.K. (2010). Application of HPLC and HPTLC densitometry for the simultaneous determination of camylofin and diclofenac in pharmaceutical dosage form. *Scholars research library der pharmacia,* lettre 2(5), 193–207.

Pimenta, A.M., Araujo, A.N., Montenegro, M.C.B.S.M. (2002). Simultaneous potentiometric and fluorimetric determination of diclofenac in a sequential injection analysis system. *Anal. Chim. Acta*, 470(2), 185–194.

Thongchai, W., Liawruangrath, B., Thongpoon, C. (2006). High performance thin layer chromatographic method for the determination of diclofenac sodium in pharmaceutical formulations. *Chiang Mai J. Sci*., 33(1), 123–128.

Yilmaz, B. (2010). GC–MS determination of diclofenac in human plasma. *Chromatographia*, 71, 549–551.

Yilmaz, B., Asci A., Palabiyik, S.S. (2011). HPLC method for determinaion of diclofenac in human plasma and its application to a pharmacokinetic study in Turkey. *J. Chromatogr. Sci.,* 49(6), 422–427.

Estudio electroquímico del imidazol -2,6 di fluor como inhibidor de la corrosión en HCl para el acero API X-120

Peña-Gómez Bryan Omar[2], Rodríguez-Clemente Edelmira[1], Montes de Oca–Yemha María Guadalupe[2], Cervantes-Cuevas Humberto[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[3]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62209. México.

*Autor para correspondencia: edelmira@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-7902-9460

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/septiembre/2023

Palabras clave:
Imidazol,
corrosión,
acero API 120

Keywords:
Imidazole,
corrosion,
API 120 steel

RESUMEN

En este trabajo se estudió el acero API 5L X-120 aplicándose moléculas orgánicas como inhibidores de la corrosión (Imidazol-2,6 diflúor) principalmente evaluándose en 1 M de HCl y determinar su eficiencia de inhibición, empleando el uso de técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización, obteniendo una eficiencia de inhibición mayor al 90% a 200 ppm a temperatura ambiente, después de realizar ajustes con circuitos eléctricos equivalentes.

ABSTRACT

In the present work, a study on the efficiency of inhibition of Imidazol-2,6 diflúor for the corrosion of API X120 steel in a 1 M HCl solution at 25 °C using different electrochemical techniques is made. Kinetics and thermodynamic parameters were discussed. The overall results showed that Imidazol-2,6 diflúor significantly reduced the corrosion of API X120 steel with an inhibition efficiency of approximately 90% at an inhibitor concentration of 200 ppm.

Introducción

En la industria petrolera los problemas de corrosión generados por los ácidos y/o dióxido de carbono han sido controlados durante décadas empleando inhibidores de corrosión base imidazolinas que mediante estudios se ha demostrados son muy efectivas reduciendo la velocidad de corrosión sin alterar las propiedades del acero ni del fluido que se transporta (Fouda, 2016).

Por lo que es relevante el estudio y aplicación de inhibidores de corrosión, los cuales aportan ahorros considerables a la industria como ente caso de hidrocarburos. A través del tiempo una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han sido utilizados para controlar la corrosión en diferentes medios agresivos donde es posible que estos inhibidores hayan tenido grandes resultados conforme a los tipos de industria y aplicación donde se requieren que sea empleado (Putilova et al., 1960).

Actualmente el uso de fluidos agresivos en la industria es un problema complicado que siempre ha sido un tema de interés a resolver, y desde el punto de vista industrial repercute en la en diferentes industrias como la metalúrgica o petrolera, entre otras. La eficiencia de inhibidores será en función de la adherencia de una película delgada, que se forme sobre la superficie del material expuesto al medio agresivo, que estará compuesto por unos precipitados protectores que no se puedan ser removidos fácilmente, debido a los cambios frecuentes en las condiciones de trabajo y el tipo de fluido, debido a los factores que se encuentra sometido se tiene un aumento en la velocidad de corrosión, la cual afecta directamente las propiedades mecánicas del acero con el que están construidas. Por lo que surge la necesidad de evaluar y estudiar los inhibidores en el mercado o sintetizados químicamente en el laboratorio para controlar estos tipos de corrosión mediante un inhibidor orgánico (Pandian y Mathur 2008).

En este trabajo se evaluó el acero API X-120 aplicándose moléculas orgánicas como inhibidores de la corrosión (Imidazol-2,6 diflúor) principalmente evaluándose las condiciones en el interior de los ductos esto quiere decir la influencia del flujo que tiene frente a la corrosión. La corrosión en el acero API 5L X-120 es el deterioro en la superficie del metal, por ataque electroquímico del medio en que se emplea. Mediante la evaluación de velocidad corrosión se puede evaluar el proceso corrosivo (Sangeetha et al., 2011).

Existen varias técnicas que permiten la evaluación de inhibidores de corrosión orgánicos que puedes ser a partir de pruebas gravimétricas y electroquímicas. Por lo que se utilizará la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y resistencia a la polarización lineal (LPR). De manera que se dé la evidencia de la eficiencia de un inhibidor de corrosión siendo mayor del 80% para que sea efectiva (Pech, 2007).

Metodología

Se cortaron trozos de la placa de acero API-X120, con un arco de sierra, exponiendo un área de superficie efectiva de 0.28cm² al electrolito. Los cuáles fueron encapsuladas en baquelita en la prensa de montaje de muestras metalográficas XQ-2B para obtener una superficie de trabajo (Rodriguez-Clemente etal., 2015).

Preparación de la solución del electrolito de HCl 1 M

Los experimentos se efectuaron en un medio corrosivo de 1 M HCl a diferentes concentraciones del inhibidor en proporciones de 5 - 200 ppm, adicionadas directamente al electrolito antes de iniciar los experimentos electroquímicos (Rodriguez-Clemente etal., 2011).

Pruebas Electroquímicas *para la evaluación del Imidazol-2,6 diFlúor*

Se empleó una celda convencional de tres electrodos, usando un electrodo de referencia (ER) de (Ag/AgCl) saturado, una barra de grafito como contra-electrodo (CE), y el electrodo de trabajo del acero API 120 (WE), en 50 ml de HCl a 1 M como medio corrosivo.

Las mediciones electroquímicas se realizaron a 25°C usando un potenciostato galvanostato Zahner Zennium. Las curvas de polarización se realizaron utilizando el software Thales en un rango potencial de ±1000 mV.

Resultados y discusión

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (IES)

Para obtener un análisis de los procesos que se llevan a cabo en la interface metal/solución y del proceso de inhibición de la corrosión del acero se obtuvieron los espectros de impedancia, la figura 1 muestra los diagramas de Nyquist en ausencia y presencia del imidazol-2,6 difluor a 25 °C.

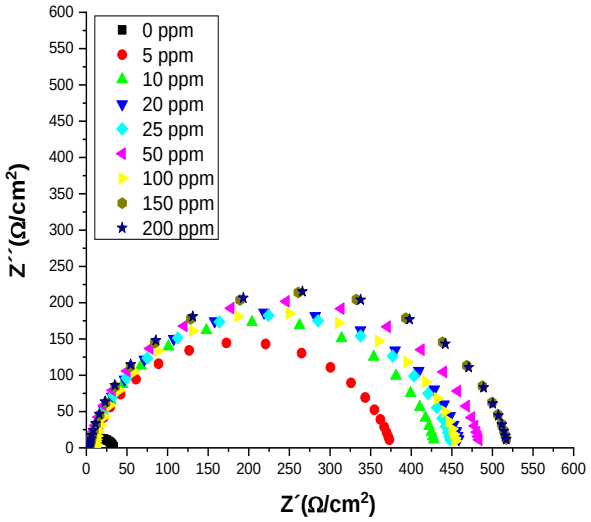


Figura 1. Diagramas de Nyquist para el sistema API X-120 en HCl 1M en ausencia y presencia de imidazol-2,6 di flúor a diferentes concentraciones a 25°C.

En todos los casos se observa una respuesta similar: semicírculos deprimidos achatados debido a un comportamiento típico de la resistencia a la transferencia de carga, también se observa que el diámetro del semicírculo tiende a incrementar con el incremento en la concentración del Inhibidor, indicando un incremento en el diámetro del semicírculo debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero API X120. Este incremento se da por la formación de una película protectora sobre la superficie del acero, siendo en 150 y 200 ppm donde presenta los diámetros mayores de 547.78 y 548.51 Ω respectivamente y una eficiencia de 93.9 y 93.9%, lo que conduce a la reducción en la velocidad de corrosión de este acero. Se puede observar que la eficiencia está en función de la concentración, alcanzando 93%, para las concentraciones de 150 y 200 ppm del inhibidor. Sin embargo, con la concentración de 5ppm se observa que la eficiencia alcanzo un valor de alrededor de 91%, denotando que desde esta concentración ya se tiene una buena eficiencia y quizá no sería necesario el incrementar más la concentración pues se observa que en 200 ppm se tiene una eficiencia de 93%.

Después de realizar el ajuste correspondiente con los circuitos eléctricos equivalentes, se presenta la siguiente tabla 1 con los parámetros electroquímicos obtenidos del sistema, observando que a medida que se incrementa la concentración del inhibidor el valor de resistencia a la transferencia de carga (Rct) incrementa, alcanzando un valor máximo de 548.51 Ω/cm² a 200 ppm.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API X-120 con diferente concentración en 1 M HCl a 25 °C.

C (ppm)	R_{ct} (Ω/cm²)	C_{dl} (μF/cm²)	EI (%)
0	33.3	2.28 E^{-4}	----
5	397.1	1.26 E^{-4}	91.6
10	449.8	8.16 E^{-4}	92.6
20	484.8	7.21 E^{-5}	93.1
25	474.6	7.01 E^{-5}	92.9
50	483.1	2.40 E^{-5}	93.1
100	515.1	3.77 E^{-5}	93.5
150	547.7	6.13 E^{-5}	93.9
200	548.5	5.75 E^{-5}	93.9

Por otro lado, el valor de la Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye, esta disminución de los valores de C_{dl} es provocada por la adsorción del inhibidor indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye (Ayssar et al,. 2010).

En la figura 2 se muestra la gráfica del efecto de la concentración en función de la Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para las 3 temperaturas en que se realizó el sistema comprendiendo, con respeto a la eficiencia de inhibición se puede observar en la gráfica de la figura 2, donde se observa que a 25 °C se alcanzan mejores eficiencias de inhibición conforme se incrementó las concentraciones (ppm) la eficiencia aumentaba en comparación a cuando se incrementa la temperatura a 50 y 70 °C, siendo en 70 °C donde son menores las eficiencias de inhibición.

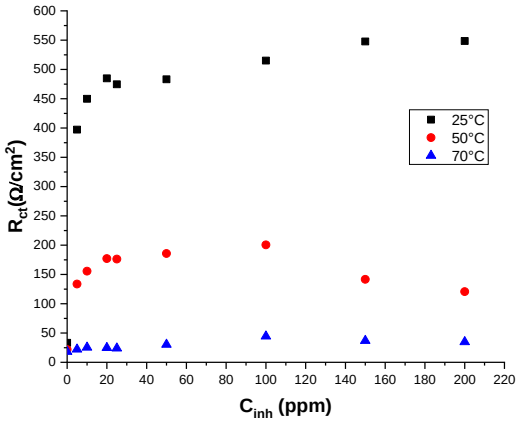


Figura 2. Rct vs C_{inh} (ppm) para acero API X120 a diferentes temperaturas 25°C, 50°C, 70°C.

Curvas de polarización en 1M de HCl y diferentes concentraciones de imidazol-2,6 difluor como inhibidor a 25°C en el acero API 120

En la figura 3 se muestran las curvas de polarización constituida las ramas, anódica y catódica para el acero API X120 en una solución de 1M HCl en ausencia y presencia del inhibidor imidazol-2,6 difluor a 25°C.

Se observa la curva de polarización donde presenta una variación en los valores de potencial de corrosión (E_{corr}), pues para la curva en ausencia de inhibidor tienes menos corriente de corrosión y al adicionar el inhibidor este ayuda en la protección del material, también se puede observar que, en ambas ramas de la curva, siendo menores que cuando no se tiene presente el inhibidor en el sistema denotando una inhibición de ambas reacciones (oxidación y reducción). La densidad de corriente de corrosión disminuyo al aumentar la concentración del inhibidor con respecto al blanco (0 ppm). Estos resultados confirman la formación de una capa protectora en la superficie del acero API X120.

Se tiene que, en ausencia de inhibidor, hay un comportamiento activo del acero API X-120 con un ligero incremento del potencial con respecto a su potencial de corrosión.

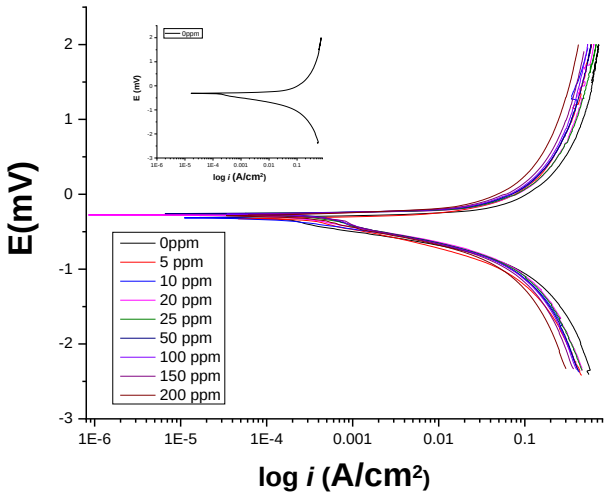


Figura 3. Curvas de polarización para el acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor imidazol -2,6 di flúor en HCl 1M a 25°C.

Conclusiones

Se llevó a cabo la evaluación del IMIDAZOL-2,6 difluor como inhibidor de la corrosión del acero API X120 en un medio de 1M HCl.

Se determinó que las mejores condiciones son a una temperatura de 25°C en las que el inhibidor es más efectivo son 200 ppm de imidazol-2,6 difluor obteniendo una eficiencia del 93.9%.

El efecto de la temperatura que tiene el imidazol-2,6 difluor a 50°C y 70°C, muestra que la eficiencia de inhibición disminuye en ambos sistemas, mostrando una menor eficiencia de inhibición.

Por otra parte, se determinó que el proceso por el cual se lleva a cabo la interacción entre el metal y el inhibidor es por adsorción.

Referencias

Ayssar Nahlé., Abu I. , Al Khavat M. (2010). Extracto de Neem como inhibidor de corrosión para acero al carbono en solución de HCl. *International Journal of Corrosión*, Doi:10.1155/2010/460154.

Fouda S.., M. M., (2016). Capsicum extract as green corrosion extract for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *Scientific paper, Dakahlia, Egypt*, páginas 33-45. Available: OI:10.5937/ZasMat1601033F

Putilova I., Balezin S. y Barannik V., (1960). Metallic Corrosion Inhibitors: NY, EE.UU. 53.57.

Pandian B. R., Mathur G. S. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Materials Letters*, 62, 113-116. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079.

Pech C. M., G. D. (2007). Inhibición de la corrosión de acero, zinc y cobre en soluciones de HCl usando jugo de sábila. https://hdl.handle.net/11227/2394.

Rodriguez-Clemente E., González R.J., Valledares G. y Domínguez P. (2011). Corrosion Inhibition of Carbon Steel in H_2SO_4 By Chenopodium Ambrosioides. International. *Journal Electrochemical Science*, 6,6360-6372.

Rodriguez-Clemente E., Gonzalez-Rodriguez J.G., Valladares-Cisneros M.G., Chacon-Nava J.G., (2015). Evaluation of Allium sativum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid under hydrodnamic conditions, *Green Chem. Lett, Rev*. Páginas 49-58. Available: DOI:10.1080/17518253.2015.1071435

Sangeetha M., Rajendran S., Muthumegala T. S. and Krishnaven. (2011). Corrosion Inhibitors-an overview, 52, 3-19.

Evaluación electroquímica de *Capsicum* como inhibidor de la corrosión en un acero en medio ácido

Ahedo-Sánchez Irán Raymundo[1], Peña-Gómez Bryan Omar[1], Montes de Oca–Yemha María Guadalupe[1], Rodríguez-Clemente Edelmira[1], Valladares-Cisneros María Guadalupe[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62209. México.

*Autor para correspondencia: edelmira@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-7902-9460

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/septiembre/2023

Palabras clave:
Capsicum,
polímeros,
acero

Keywords:
Capsicum,
Corrosión
steel

RESUMEN

Debido a la versatilidad de los inhibidores que se han estudiado, se encontró que la eficiencia inhibidora de la Capsaicina (*Capsicum*) contenida en los chiles habaneros fue superior al 90% estudiado por la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a 25°C para el acero AISI 1018 en ácido sulfúrico 0.5M, siendo la concentración optima de 700ppm, se observa de acuerdo a las micrografías obtenidas por MEB que se forma una capa porosa de óxidos que ayudan en la protección del material al ser expuesto al medio corrosivo y en presencia de la concentración óptima de inhibidor.

ABSTRACT

Due to the versatility of the inhibitors that have been studied, it was found that the inhibitory efficiency of Capsaicin (*Capsicum*) contained in habanero peppers was greater than 90% studied by the electrochemical technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy at 25°C for the AISI 1018 steel in 0.5M sulfuric acid, the optimal concentration being 700ppm, it is observed according to the micrographs obtained by SEM that a porous layer of oxides is formed that helps protect the material when exposed to the corrosive medium and in the presence of the optimal concentration of inhibitor.

Introducción

En la actualidad, un problema frecuente a nivel industrial es el deterioro o destrucción de los metales al estar expuestos a un medio específico, debido a esto al paso del tiempo se originan pérdidas económicas. El empleo de diversos metales es básico dentro de la industria, sin dejar mencionar que se han vuelto parte de nuestra vida cotidiana, siendo necesaria la estabilidad, resistencia y durabilidad de estos materiales. El acero 1018 se utiliza mucho en la industria automotriz, debido a sus características de temple que le permiten obtener destacables propiedades de tenacidad y ductilidad. Debido a esto se busca protegerlos de la corrosión. Desde hace varias décadas se tienen reportes de inhibidores de origen natural, pero años recientes se ha introducido una línea de investigación de diferentes inhibidores verdes. Demostrando ser unas alternativas viables, debido a sus buenas eficiencias reportadas en la literatura y sobre todo por ser amigables con el medio ambiente y la salud (Putilova et al., 1960).

Con el avance tecnológico globalizado se requiere tener nuevas técnicas en el estudio y síntesis de materiales. Sin embargo, los materiales se ven afectados por la corrosión, que se ha convertido en un problema de suma importancia. Por esa razón, es cada vez más indispensable el estudio de nuevas formas de disminuir este problema, solo unos pocos estudios al respecto han sido reportados utilizando los llamados inhibidores de la corrosión verdes, que son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos, debido al interés de los Investigadores sobre los productos de origen biodegradable, se promovió los diferentes inhibidores verdes para la corrosión de los metales (Pandian y Mathur 2008). El uso de un inhibidor natural, es una opción viable para reemplazar a los inhibidores de la corrosión tradicionales. Debido a que muchos de los inhibidores ya utilizados son muy caros y peligrosos para la salud, sus propiedades toxicas limitan el campo de sus aplicaciones, por eso es importante encontrar nuevos inhibidores que sean amigables tanto para el medio ambiente, como para la salud y sobre todo a un costo menor, Desde el 2002, numerosos verduras y frutas, así como, extractos acuosos y plantas las cuales son consumidas mundialmente, se estudiaron para inhibir la corrosión de aceros ferrosos y no ferrosos (Sangeetha et al., 2011).

En este caso la Capsaicina compuesto activo mayoritario presente en los pimientos picantes (*Capsicum*) ha demostrado que los compuestos presentes en la mezcla presentan efectos analgésicos, anticancerígenos, antiinflamatorios y antioxidantes.

Por si fuera poco, aportan beneficios para nuestro sistema cardiovascular y gastrointestinal. Trabajos publicados muestran que las moléculas con poder antioxidante tienen un potencial de aplicación como inhibidores de la corrosión, estos trabajos mencionan que el efecto de las moléculas de este tipo ha sido empleado para inhibir la corrosión de metales de una forma ecológica que se atribuye a la presencia de compuestos fotoquímicos (Pech, 2007; Ayssar et al,. 2010; Rodriguez-Clemente et al., 2011).

Metodología

Se cortaron trozos de una barra de acero 1018 de composición química: C=0.14%, Mn 0.90%, S 0.30%, P 0.030% y el resto Fe, con dimensión de 1cm^2, exponiendo un área de superficie efectiva al electrolito, se encapsularon en baquelita en la prensa de montaje de muestras metalográficas XQ-2B, para obtener una solo superficie de trabajo, para el desbaste de la muestra se hizo uso de hojas abrasivas de tamaño de grano que van desde 80-600. El medio ácido se preparó mediante la dilución de H_2SO_4 de grado analítico con agua bidestilada. La experimentación se efectuó en un medio corrosivo de ácido sulfúrico 0.5M y diferentes concentraciones del inhibidor que fueron de 0-800ppm, se analizó la eficiencia del inhibidor empleando 25 °C. Para la preparación del inhibidor, se pesó 0.1 g del producto orgánico en la balanza analítica Ohaus, se diluyo en 10% de alcohol etílico y el resto agua para tomar alícuotas de diferentes concentraciones en partes por millón (ppm) (Rodriguez-Clemente etal., 2011).

Pruebas Electroquímicas para la evaluación de la Capsaicina

Para la realización de los experimentos, se empleó una celda convencional de tres electrodos, usando un electrodo de referencia (ER) de (Ag/AgCl) saturado, una barra de grafito como contra-electrodo (CE), y la probeta del acero al carbono 1018 como electrodo de trabajo (WE), en 50 ml de H_2SO_4 0.5 M como medio corrosivo. Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda de vidrio a 25°C usando un potenciostato galvanostato Zahner Zennium y el software Thales.

Se realizaron diferentes pruebas para investigar el comportamiento de corrosión del acero 1018 en presencia y ausencia del inhibidor a dicha temperatura. Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se estudiaron en un rango de frecuencia de 1 KHz a 2 kH (Rodriguez-Clemente etal., 2017).

Resultados y Discusión

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 1 muestra el diagrama Nyquist para el acero 1018 en una solución de H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones del inhibidor de corrosión Capsaicina a 25°C, donde se observan semicírculos deprimidos achatados para todas las concentraciones, los diámetros de los semicírculos son de un proceso de la resistencia a la transferencia de carga aumentan, se observa que hay un incremento considerable a partir de la concentración de 400 ppm con un diámetro de (394.5 Ω/cm^2), y al aumentar la concentración de inhibidor el diámetro va creciendo. En ausencia del inhibidor, se observó un semicírculo de resistencia a la transferencia de carga de pequeño diámetro (48 Ω/cm^2), también se puede observar el mismo diámetro de semicírculo para las concentraciones de 700 y 800 ppm (Xujin y Liangmin, 2018).

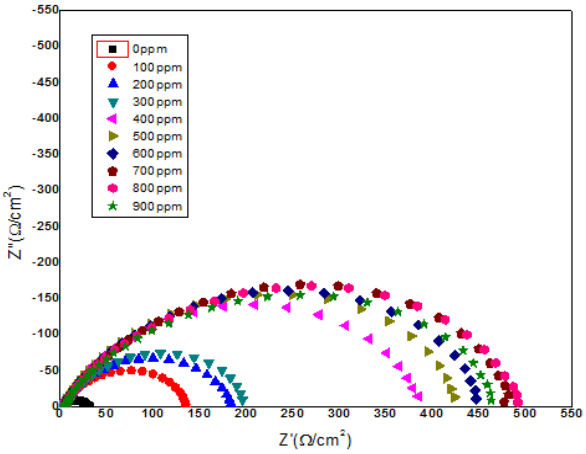


Figura 1. Diagrama Nyquist para elacero AISI 1018 en 0.5 M H_2SO_4, con diferentes concentraciones del inhibidor Capsaicina a 25 °C.

En la tabla 1 se presenta los parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist como: Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), Frecuencia máxima (F_{max}) y Eficiencia del Inhibidor (EI%), mostrando que las concentraciones de 700 y 800 ppm tienen un porcentaje similar de eficiencia de inhibición a la temperatura de 25°C y es donde se presenta el mayor diámetro de semicírculo capacitivo.

$$EI(\%) = \left[\frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} * 100\right] - -Ec\ 1$$

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos del diagrama de Nyquist para un acero AISI 1018 con diferente concentración en 0.5 M H_2SO_4 a 25 °C.

C (ppm)	R_{ct} (Ω/cm^2)	Freq 10^4 C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
0	29.7	3.5	----
100	129.3	1.1	77.03
200	188.4	1.8	84.23
300	207.3	0.41	85.67
400	394.5	0.45	92.47
5000	436.6	0.018	93.19
600	462.7	0.017	93.58
700	492.5	0.0304	93.97
800	497.6	0.0360	94.03

En la figura 2 se muestra la gráfica del efecto de la concentración en función de la eficiencia de inhibición para 25°C, donde se observa que se alcanzan eficiencias mayores, siendo estas por encima del 80% conforme se incrementó las concentraciones (ppm), mostrando la mayor eficiencia de inhibición en 700ppm de 93.97% estos porcentajes se calcularon con la Ecuación 1 (Oguzie et al., 2013).

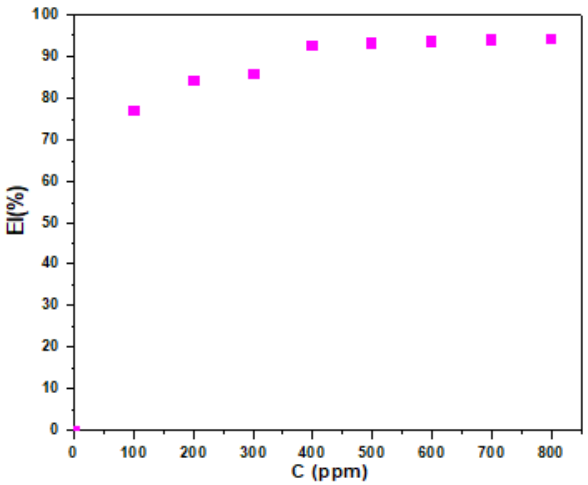


Figura 2. $C_{(ppm)}$ vs EI(%) del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 M, con diferentes concentraciones del inhibidor Capsaicina a 25°C.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) a 25°C para el acero 1018 expuesto al medio corrosivo

Los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica a 25°C con y sin inhibidor se muestran en las figuras 3 (a) y (b) a 500x, donde se observa que en el medio ácido presentan deterioro superficial y productos de corrosión. Se puede apreciar picaduras a lo largo de la superficie de la muestra (Wang et al., 2014). Para la figura b) con la adición de la concentración optima (700ppm) se puede observar la presencia de productos de corrosión que se forman en la superficie, siendo estos óxidos protectores.

En la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las figuras 4c y 4d a 25°C en el sistema, se observa la presencia de Fe, Mn, S, Si y C provenientes del acero al carbono AISI 1018, también está presente O, S así como otros elementos que pueden provenir del inhibidor.

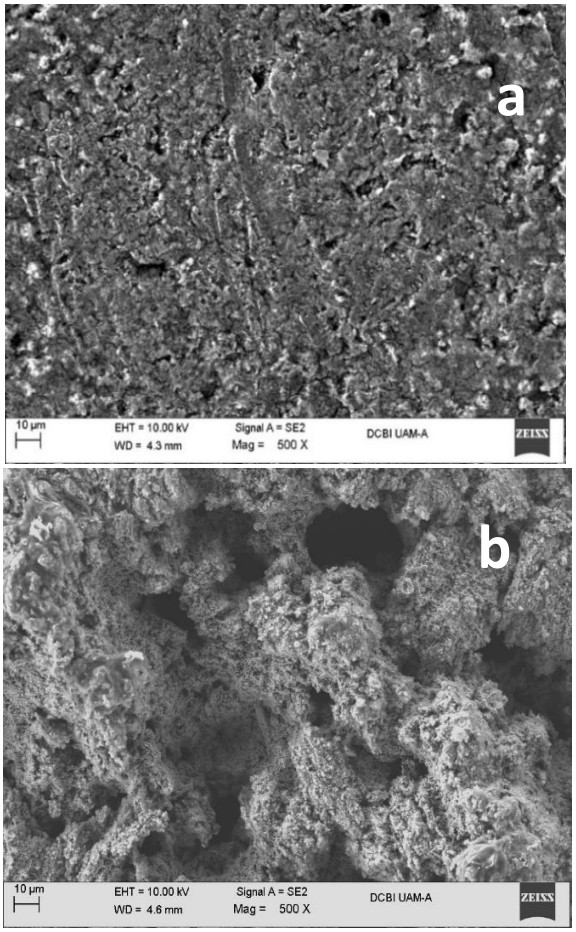


Figura 3. Micrografías de MEB a 25°C para el acero 1018 y la concentración optima de inhibidor Capsaicina. a) sin inhibidor a 500x, b) 700ppm a 500x.

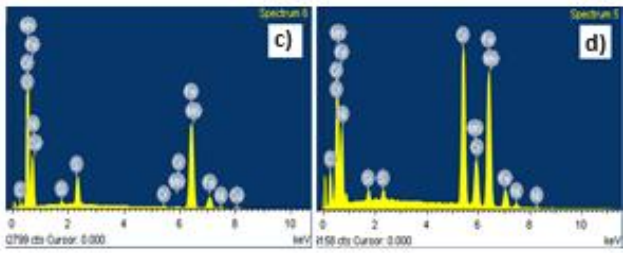


Figura 4. Análisis EDS: (c) 0ppm y (d) 700ppm a 25°C para el acero 1018 y la concentración optima de inhibidor Capsaicina.

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestra que el extracto de chile habanero, la Capsaicina que es el compuesto activo presente tiene un potencial de aplicación como inhibidor de la corrosión para el acero al carbono AISI 1018 inmerso en un medio ácido, alcanzando eficiencias superiores al 90%. Demostró ser un buen inhibidor a la temperatura de 25 °C, cuya eficiencia aumento con el incremento de la concentración hasta 800 ppm, El inhibidor Capsaicina proporciona una protección anódica contra la corrosión, mediante una película activa-pasiva que aísla el metal del medio y formando óxidos protectores.

Las micrografías obtenidas a partir del MEB y análisis de EDS en las muestras en presencia y ausencia de inhibidor se observan los diferentes óxidos, grietas, porosidades y compuesto orgánico formado sobre la superficie del material.

Referencias

Ayssar Nahlé., Abu I. , Al Khavat M. (2010). Extracto de Neem como inhibidor de corrosión para acero al carbono en solución de HCl. *International Journal of Corrosión*, Doi:10.1155/2010/460154.

Oguzie E., Kanayo L., Oguzie, Chris, Akalezi O., Irene O., Udeze Jude N., Ogbulie Victor., Njoku O., (2013). Natural Products for Materials Protection: Corrosion and Microbial Growth Inhibition Using Capsicum frutescens Biomass Extracts Emeka: 1, 214–225: doi.org/10.1021/sc300145k.

Putilova I., Balezin S. y Barannik V., (1960). Metallic Corrosion Inhibitors, NY, EE.UU. 53.57.

Pandian B. R., Mathur G. S. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Materials Letters*, 62, 113-116. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079.

Pech C. M. , G. D. (2007). Inhibición de la corrosión de acero, zinc y cobre en soluciones de HCl usando jugo de sábila. https://hdl.handle.net/11227/2394.

Rodriguez-Clemente E., González R.J., Valledares G. y Domínguez P. (2011). Corrosion Inhibition of Carbon Steel in H_2SO_4 By Chenopodium Ambrosioides. International. *Journal Electrochemical Science*, 6,6360-6372.

Rodriguez-Clemente E., Gonzalez-Rodriguez J.G., Valladares-Cisneros M.G., Chacon-Nava J.G., Flores-De los Ríos J.P., Rodriguez-Valdez L.M., (2017). Experimental and Theoretical Evaluation of Allicin as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid, *Journal of Materials and Environmental Sciences* ISSN: 2028-2508: 8, Issue 11, 3817-3833.

Sangeetha M., Rajendran S., Muthumegala T. S. and Krishnaven. (2011). Corrosion Inhibitors-an overview, 52, 3-19.

Wang Peng A., Zhang Dun, Qiu Ri, Wan Yi, Wu Jiajia, (2014). Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance, *Corrosion Science*, Volume 80, P 366-373https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.055

Xujin Sun, Liangmin Yu (2018) Investigation of polyacrylamide containing capsaicin monomer as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid *Materials and Corrosion*, 69, 1095–1103. DOI: 10.1002/maco.201709876.

Estudio de la interacción entre la enzima ChOx y colesterol a través de cálculos de acoplamiento molecular y voltamperometría cíclica, para su aplicación a biosensores electroquímicos

Ortiz Santos Elvis, Serratos Álvarez Iris Natzielly, Galicia Luis Laura

Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310, México.

*Autor para correspondencia: lgl@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9417-0323

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
17/septiembre/2023

Palabras clave:
ChOx,
acoplamiento molecular,
voltamperometría cíclica

Keywords:
ChOx,
molecular docking,
cyclic voltammetry

RESUMEN

En el presente trabajo se validó la interacción del sistema ChOx-ligando (1COY.pdb), para ello se realizaron acoplamientos moleculares para establecer las mismas condiciones a la enzima nativa colesterol oxidasa (ChOx) de 1N4W.pdb, y se desarrolló un biosensor electroquímico empleando nanotubos de carbono (NCT) para la deteccion de ChOx. Es importante estudiar está interacción ya que será la base para explicar los experimentos realizados en nuestro grupo de investigación para la aplicación en biosensores electroquímicos. Los biosensores electroquímicos, son herramientas analíticas rápidas y fiables, estos han atraído especial atención en los últimos años por su capacidad para incorporar biomoléculas en electrodos modificados con nanomateriales. En este estudio, se desarrolló un biosensor electroquímico para la detección de ChOx utilizando nanotubo de carbono multipared (EPMWC) y empleando una colesterol oxidasa (ChOx) como agente molecular de reconocimiento.

ABSTRACT

In the present work the interaction of the ChOx-ligand system (1COY.pdb) was validated, for this purpose molecular docking assays were performed to establish the same conditions to the native enzyme ChOx (1N4W.pdb), since it is a crystallographic structure with good resolution and so far, it is not complexed with ligands. It is important to study this interaction since it will be the basis to explain the experiments performed in our research group for the application in electrochemical biosensors. Electrochemical biosensors are fast and reliable analytical tools, these have attracted special attention in recent years for their ability to incorporate biomolecules in electrodes modified with nanomaterials. In this study, an electrochemical biosensor was developed for the detection of ChOx using multi-walled carbon nanotube (EPMWC) and employing a cholesterol oxidase (ChOx) as a molecular recognition agent.

Introducción

Las enfermedades cardiovasculares (EC) son la principal causa de muerte a nivel mundial (32% of the deaths in the Global Burden of the Disease Study report). Los riesgos asociados con esta enfermedad y el impacto en la salud estan relacionados con muchos factores de riesgo, entre los cuales uno de los biomarcadores relaciados con enfermedades cardiovasculares es el alto nivel de colesterol, el cual es el más significativo, causando numerosas muertes (aproximadamente 4,4 millones de muertes por año) (López et all., 2016). Por lo tanto, es muy importante monitorear cuidadosamente los niveles de colesterol en la sangre, ya que un nivel elevado de colesterol sérico está relacionado principalmente con enfermedades cardiovasuclares como: la arteriosclerosis y el infarto de miocardio. Los niveles de colesterol total en la sangre están en un itervalo de: 200 mg /dL representa una concentración normal o aceptable, valores superiores a 240 mg/dL se consideran niveles elevados de colesterol total.

Una de las principales técnicas para monitoriar los niveles de este biomarcador es apartir de colorimetría, HPLC y en la actualidad se emplean las técnicas electrqouímicas por sus buenos resultados obtenidos de sensibilidad y el límite de detección, y también tienen la ventaja de detectar respuestas rápidas. Uno de los metodologías para la detección de este biomarcador es apartir de reacciones enzimáticas, la más utilizada es apatir del la colesterol oxidasa(ChOx)

La (ChOx) es una flavoenzima bacteriana de 55 kDa que se une al cofactor flavin adenina dinucleótido (FAD) (Vrielink , 2009), que cataliza la oxidación del colesterol a 5-colesten-3-ona y posteriormente por la estabilidad, se lleva acabó la isomerización para formar el producto final de 4-colesten-3-ona como se muestra en la Figura 1. La ChOx en su centro activo contiene a su cofactor (FAD) que pertenece a la familia de las oxidorreductasas y éstas tienen la propiedad de oxidarse o reducirse a ciertos potenciales de trabajo, estos son empleado como una herramienta biotecnológica útil, por ejemplo, en el área de biosensores electroquímicos son utilizdos para la determinación de los niveles de colesterol en suero.

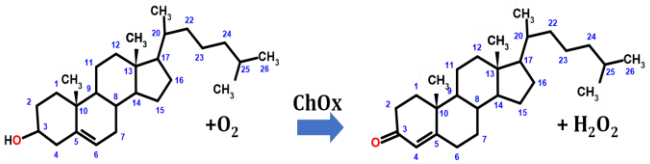


Figura 1. Reacción enzimática de colesterol en presencia de la enzima ChOx.

Los sensores electroquímicos han demostrado ser útiles para la cuantificación de diferentes analitos, por ejemplo H_2O_2 generado como subproducto en las reacciones enzimaticas de las oxidorreductasas, pueden ser determiandas emplendo tecnicas electroquímicas.

El sitio activo de ChOx se muestra en la Fig. 2 A. Se han identificado tres residuos en el sitio catalítico, (Sampson *et al.*, 1997), Yin, identificó tres residuos (Glu361, His447 y Asn485) los cuales son importantes para lactividad enzimática. Es importante mencionar que Vrielink reveló que Gly120 también juega un papel importante en el mecanismo catalítico.

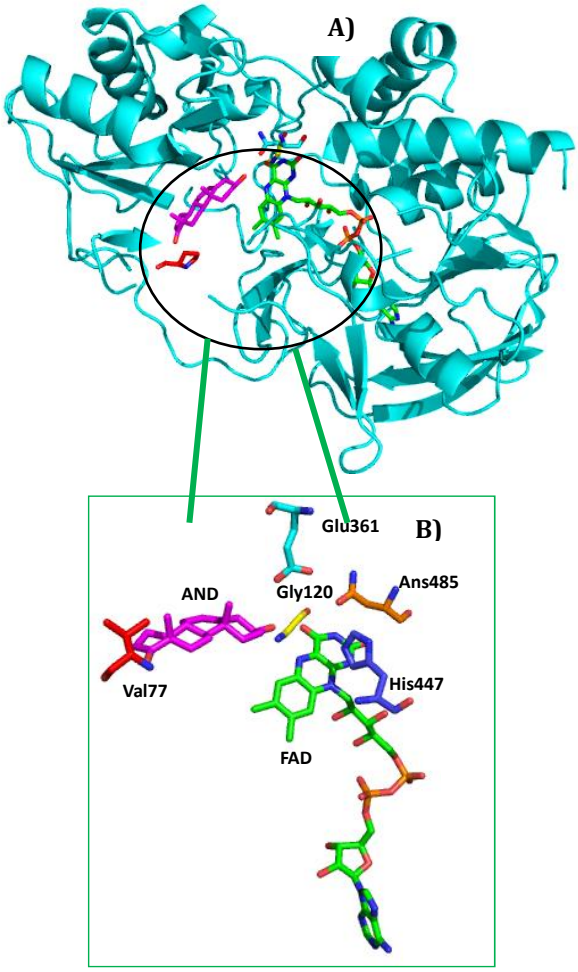


Figura 2. A) Estructura cristalina de colesterol oxidasa (ChOx) (ID PDB 1COY). Se muestran los elementos de la estructura, El cofactor FAD se representa en el centro de la estructura. B) Zoom del centro activo de la enzma con la interaccion de los residuos más represenativos. Imagen 3D obtenido por el porgama PyMol (Schorodinger., 2015).

Debido a la importancia que presenta hoy en día los biosensores electroquimicos y su aplicación a la salud mundial, es de gran importancia estudiar la interaccion del centro activo de la enzima con sus ligando empleando técnicas computacionales (acomplamiento molecular) . Y posteriormente aplicarlo a la construcción y diseño de nuevos biosensores electroquímicos para la cuantificación a enfermedades cardiovasculares.

Dentro del campo de la química computacional, el acoplamiento molecular ha sido una metodología con un amplio auge (Harb LH et al., 2017). Las problemáticas actuales, tales como los elevados costos que involucran la investigación de nuevos fármacos, nuevos biosensores, la gestión de residuos peligrosos o la remediación de espacios contaminados, han elevado el interés en los métodos computacionales que ayudan a optimizar estos procesos.

El acomplamiento molecular o en inglés (molecular docking) se puede definir como todos a quellos métodos destinados a predecir la unión o intereacción más probable entre una diana macromoléculas (enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, entre otros) y un ligando de peso melecular relativamente bajo (por ejemplo, de una molécula orgánica pequeña) (Marta, 2020). Donde el **Receptor:** es una estructura (generalmente una proteína) que contiene el sitio de unión. **Ligando**: es una estructura (generalmente una molécula pequeña) que interactúa con el sitio de unión. **Sitio de unión:** Conjunto de aminoácidos que intecciona con el ligando ya sea mediante interacciones iónicas, hidrofóbicas, etc, Se puede apreciar en la figura 3.

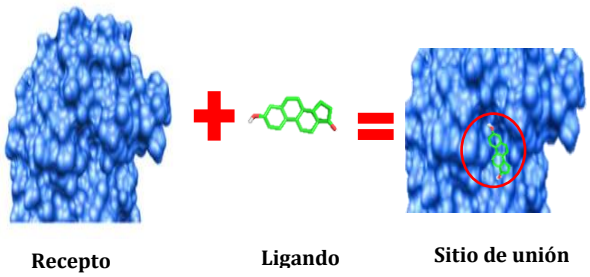


Figura 3. Representación del acoplamiento molecular entre un receptor y ligando para formar el sitio de unión.

Por otra parte, para los estudios experimentales en este trabajo, se modificó la superficie de un electrodo de disco de carbon vítreo con una pasta de nanotubos de carbono de pared multiple (PMWCNT) posteriormente se inmovilizó la ChOx sobre la plataforma (GCE/MWCNTs/ ChOx).

Se realizó un estudio con voltamperometría cíclica (CV), para ver la propiedad redox de la ChOx. Estos estudios se complementaron con estudios de acoplamiento molecular para dar una interpretación más completa de lo que sucede molecularmente.

Metodología

Preparación de estructuras

Acoplamiento molecular de los complejos FAD y Colesterol

En el Protein Data Bank (PDB) se encuentran varias estructuras cristalográficas de ChOx. Una de ellas es la estructura de ChOx que contiene el cofactor FAD, la cual está acomplejada con un esteroide (And) su codigo es (1COY.pdb) (Paula et al., 2003). Esta estructura fue utilizada para validar el sistema y fijar las condiciones de la caja, optimizando los parámetros en el sitio de unión. Con base en estas condiciones se pudieron llevar a cabo nuevos acoplamientos moleculares, pero ahora con la estructura 1N4W.pdb (Harb et al., 2017) que también contiene el cofactor FAD. La estructura 1N4W no está acomplejada con ligandos, pero tiene muy buena resolución de 0.92 Å respecto a la estructura de 1COY de 1.80 Å. Otra característica importante de usar la estructura 1N4W es que fue cristalizada a pH fisiológico. Es importante mencionar que en la fabricación de biosensores electroquímicos se trabaja a condiciones fisiológicas. Esta etapa es muy importante para validar, establecer y optimizar las condiciones del acoplamiento molecular

Los acoplamientos moleculares se realizaron con el programa PyMOL (Schorodinger et al., 2015) donde se obtuvieron más de 20 poses considerando como receptor a la enzima 1COY con su cofactor FAD y como ligando a And. Los acoplamientos moleculares que se realizaron fueron sobre el sitio de unión de la 1COY considerando los siguientes aminoácidos: Gly120, Glu361, Ans485, Pro76, His 447 (Paula et al., 2003). Posteriormente, se seleccionaron las mejores poses de acuerdo con criterios energéticos y geométricos. Se determinaron mapas de interacción de las mejores poses con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996).

Preparación del electrodo de trabajo: GCE/PMWCNTs/ChOx

Para la preparación del el electrodo de trabajo, se modificó un electrodo de disco de carbon vítreo (GCE) con la siguiente estructura GCE/PMWCNT/ChOx, como se muestra en la figura 4.

1. Para tener una buena limpieza del electrodo de trabajo GCE, como primer punto importante fue pulir con un paño de pulido y con alúmina de 1 µm y 0,05 µm por 1 minuto. Se enjuaga con agua desionizada posteriormente y se seca con N_2 posteriormente se utiliza como contacto eléctrico, a continuación, se describe la metodología utilizada para la construcción de la plataforma electroquímica:
2. Se preparó una pasta de nanotubos de carbono de pared multiple (PMWCNT) con aceite mineral relación 70:30, la cual es depositada en una barra de teflón que está anclada al GCE como se muestra en la figura 3. Finalmene se deposita por adsorción física 10 µL de 2mg/dL de ChOx sobre la plataforma GCE/PMWCNT.

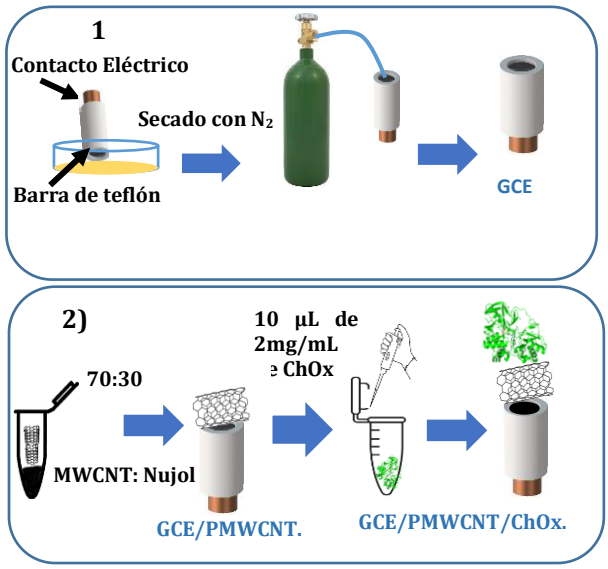


Figura 4. Representación esquemática del electrodo de trabajo GCE/PMWCNT/ChOx.

Reactivos y soluciones

Se utilizaron nanotubos de carbono multipared (MWCNT) (diámetro exterior: 6-13 nm, longitud: 2,5-20 µm, pureza >98%), ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), colesterol oxidasa 100 unit enzima microbiana liofilizada, fosfato de sodio mono básico (NaH_2PO_4), fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4) y aceite mineral, todos los reactivos fueron adquiridos de (Sigma Aldrich). Todos los demás productos químicos utilizados fueron de grado analítico y sin purificación adicional.

La solución amortiguadora de fosfato de sodio (0,1 M PBS) a pH 7.4 se utilizó como electrolito de soporte. Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua desionizada de calidad 18,2 MΩcm.

Resultados y discusión

Validación: estudios de acoplamiento molecular de ChOx con And

Los estudios de acoplamiento molecular se realizarón empleando el programa PyMol obteniéndose 20 poses. Para el análisis de las interacciones del acoplamiento molecular, se tomó como control al ligando de colesterol (And), puesto que forma parte de la estructura cristalográfica de 1COY, la cual contiene a la enzima y su cofactor FAD.

A continuación se presenta la mejor pose de la validación comparada con la estructura nativa de 1COY (Figura 5).

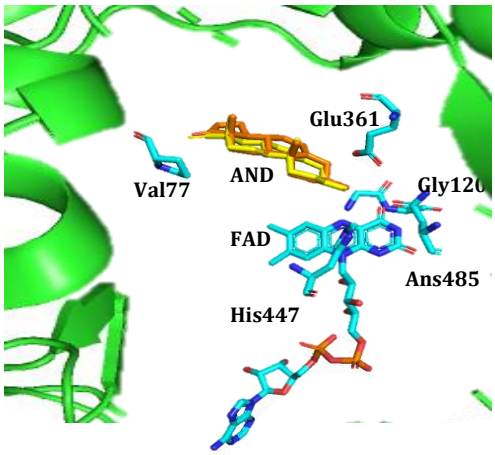


Figura 5. Mapa de interacción del acoplamiento molecular entre la enzima ChOx con el ligando And (PDB ID 1COY). El ligando And color amarillo correspone a la validación que se obtuvo por acoplamiento molecular y el color naranja corresponde al ligando cristal. La figura fue construida con el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015).

En la figura 5 se presentó el acoplamiento molecular obtenido para el ligando And hacia ChOx, en color amarillo. Posteriormente, se traslapó con el ligando And cristalográfico y se observó una buena validación, ya que ambos ligandos están orientados en la misma manera.

A continuación, en la figura 6, se muestra el mapa de interacción 2D para mejor detalle de la interacción de la mejor pose En ella se puede observar que el ligando And establece enlaces de hidrógeno entre átomos de FAD y el residuo de Val77.

Cabe resaltar que también participa en la unión Gly 120, Glu 361 y Pro76, lo cual indica una mayor estabilidad en la interacción entre ChOx-ligando. Esto correlaciona muy bien con lo reportado por (Paula et al,. 2003).

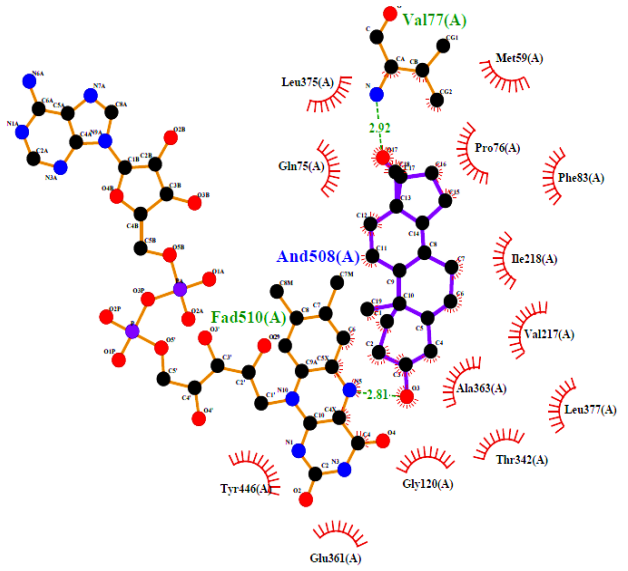


Figura 6. Mapa de interacción resultante del mejor acoplamiento molecular entre los modelos de ChOx-ligando. Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996).

Una vez validado el sistema de ChOx-ligando estableciendo los parámetros y dimensiones de la caja se realizó el acomplamiento molecular ahora en la estructura 1N4W y el ligando And también para validar y establecer las condiciones de los dos colesteroles que participan en la siguinete reacción:

$$\text{Colesterol} + O_2 \xrightarrow{\text{ChOx}} \text{4-colesten-3-ona} + H_2O_2$$

Esta reacción enzimática es importante debido a que es la que se lleva acabo para la determiación de colesterol en biosensores electroquimicos. El colesterol se puede medir indirectamente por técnicas electroquímicas a partir del H_2O_2 que se produce en la reacción con una relación estequiométrica de 1:1.

A continuación, en la figura 7 se muestra el acoplamiento molceluar de la estructura 1N4W con el ligando And para validar las condiciones en el sitio de unión de la enzima ChOx:

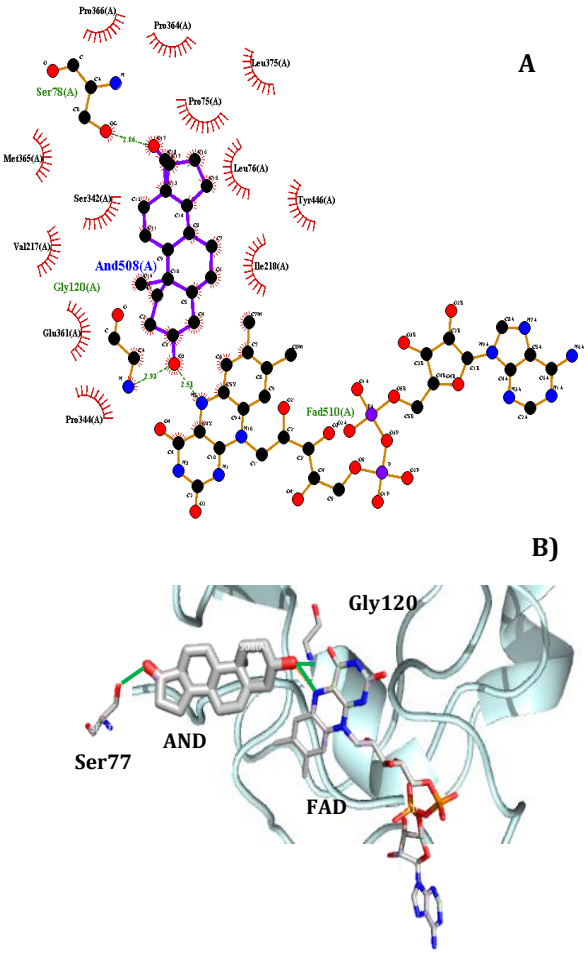


Figura 7. A) Mapa de interacción resultante del mejor acoplamiento molecular de 1N4W, entre los modelos de ChOx y ligando And. Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D donde se resaltan las líneas en verde los enlaces de hidrógeno que se establecen en el sitio de unión (Ser 78, Gly 120, FAD) obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015).

En la figura 7 (A) se representó el mapa 2D de intereacción de la mejor pose del ligando And con ChOx. El ligando And, interactúa con Gly 120, Ser 78 y FAD de la enzima estableciedo tres penlacesde hidrógeno (color verde).

Sin embargo, en la figura 7 (B) también se muestra el mapa 3D de la interaccion ChOx-And donde se muestran los enlaces de hidrógeno. Como se puede observar la Gly 120 juega un papel muy importante en la unión de ligandos a ChOx.

Estudio electroquímico por voltampermetria cíclica para la plataforma GCE/PMWCNT/ChOx

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos utilizando un potenciostato 100 BAS-B, como electrodo de trabajo (ET) se uso GCE de diámetro = 0.5 cm, como contraelectrodo (CT) una barra de grafito y un electrodo de referencia de Ag|AgCl (KCl saturado), todos los potenciales de la celda están referidos a este electrodo y como solucion electrolitica se usó buffer de fosfato de sodio 0.1 M PBS pH 7.4. Los experimentos de voltamperometría cíclica (CV) fueron relizados a temperatura ambiente (≈25 °C).

La voltamperometría ciclica permitió estudiar el comportamiento de la ChOx con los nanotubos de carbono de pared multiple. El cual presenta respuesta de 2 picos uno de oxidación a valor de $E_{anodico}$ = - 0.079 Volts y otro de reducción $E_{catodico}$ =-0.175 Volts.

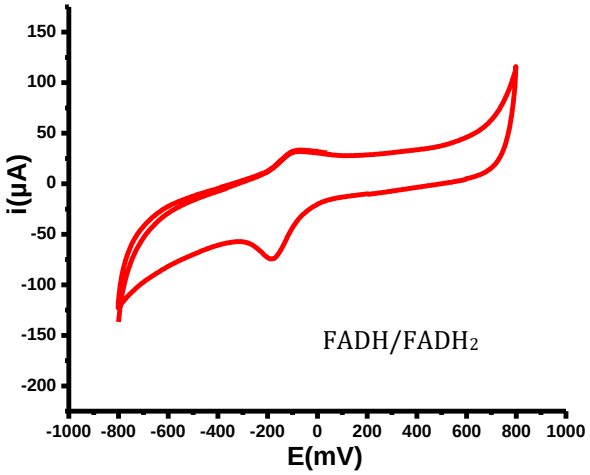


Figura 8. Voltamperometría ciclica para la plataforma de GCE/PMWCNT/ChOx en una solucion electrolitica de de buffer de fosfato de sodio 0.1 M a pH 7.4 en una venta de potencial de – 0.80 a 0.80 Volts .

De la figura 8 se observa que la plataforma de GCE/PMWCNT con ChOx presenta interacion con los PMWCNT. Por lo que la plataforma de GCE/PMWCNT/ChOx es aplicable para biosensensores electroquimicos debido a la señale de oxidacion y reducción de la ChOx en PMWCNT. Para estudios posteriores se usara esta plataforma GCE/PMWCNT para la construccion y diseño de un biosensor para la determinación a colesterol.

Conclusiones

En este trabajo se validó el acoplamiento molecular ChOx-ligando usando la estructura 1COY, lo cual ha permitido establecer condiciones para el sistema ChOx-ligando utilizando la estructura 1N4W, donde se observó que la Gly 120 juega un papael fundamental en el sitio de unión de ambas enzimas. Posteriormente, en nuestro grupo de investigación se van a realizar estudios de dinámica molecular para la enzima 1N4W y se se obtendrán clusters poblados donde se realizarán nuevamente estudios de acoplamiento molecular con las dos moléculas de colesterol de acuerdo a la reacción mostrada en el presente trabajo. Asimismo los resultados de acoplamiento molecular obtenidos en el presente trabajo se complementaron con estudios de voltamperometría ciclica en el que se obtuvo respuesta de la ChOx a potenciales de $E_{anodico}$ = - 0.079 volts y $E_{catodico}$ =-0.175 volts, dando como resultado la buena interacción de la ChOx sobre GCE/PMWCNT. Estos hallazgos se utilizarán para el diseño de una nueva plataforma para la aplicación a biosensores electroquímicos.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de doctorado con número de beca 71905. Y al departamento de electroquímica por el apoyo que me brindo para poder hacer uso y manejo de sus equipos.

Referencias

Alarcon E. I., Bueno-Alejo C. J., Noel C. W., Stamplecoskie K. G., Pacioni N. L., Poblete H., Scaiano J. C (2013). Human serum albumin as protecting agent of silver nanoparticles: role of the protein conformation and amine groups in the nanoparticle stabilization. *J. Nanopart. Res.* 15:1374.

Anjum T., Hussain N., Bilal M., Iqbal H. M. (2023). Enzymatic biosensors. En *Elsevier eBooks*. 341-363.

Baker N. A., Sept D., Joseph S., Holst M. J., McCammon J. A. (2001). Electrostatics of Nanosystems: Application to Microtubules and the Ribosome. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 10037*–10041, 5 p.p.

Castañeda L. A., Palacios J. (2015). Nanotecnología: fuente de nuevos paradigmas. Mundo Nano. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 7*(12), 45-49.

Golden E., Karton A., Vrielink A. (2014). Las estructuras de alta resolución de colesterol oxidasa en estado reducido proporcionan información sobre la estabilización redox. *Acta Crystallogr. Sect. D* 70, 3155 – 3166

Harb L. H, Arooj M., Vrielink A., Mancera R. L. (2017). Computational site-directed mutagenesis studies of the role of the hydrophobic triad on substrate binding in cholesterol oxidase. *PuBMed* 85(9):1645-1655.

Jia, A. (2022). Applications of carbon nanotubes-based electrochemical biosensors. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, *3*, 130–136.

Kass, I. J., Sampson, N. S (1998a). The importance of Glu361 position in the reaction catalyzed by cholesterol oxidase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8, 2663–2668.

Kass, I. J., Sampson, N. S (1998b). Evaluation of the role of His447 in the reaction catalyzed by cholesterol oxidase. *Biochemistry* 37, 17990–18000.

Lario P. I., Sampson N., Vrielink A. (2003). Sub-atomic Resolution Crystal Structure of Cholesterol Oxidase: What Atomic Resolution Crystallography Reveals about Enzyme Mechanism and the Role of the FAD Cofactor in Redox Activity. *Journal of Molecular Biology,* 326(5), 1635–1650.

Li Q., Puma G., Bono A., Krishnaiah D. (2009). *Ultrason Sonochem*.;16:752–757.

López A., Ferrero F. J., Valledor M., Campo J.C., Reviejo J., Pingarrón J. M. (2022). Development of Continuous Flow Analysis System Based on Amperometric Biosensors. in *IEEE Sensors Journal*., 22: 7542-7549.

Marta M. L. (2020). Aplicación de técnicas computacionales de acoplamiento molecular en desarrollo enzimático. Tesis de licenciatura, Universidad Complutense de Madrid, España.

Narwal V., Deswal R., Batra B., Kalra V. K., Hooda R., Sharma M., Rana, J. S. (2019). Cholesterol Biosensors: A Review. *Steroids*, *143*, 6-17.

Schrödinger LLC. Nueva York, NY. (2015). *El Sistema de Gráficos Moleculares PyMOL*. Versión 1.8

Sampson S., Kass Y. O (1997). Isomerization, but not oxidation,is suppressed by a single point mutation, E361Q, in the reaction catalyzed by cholesterol oxidase. *J. Am. Chem. Soc.*119, 855 – 862.

Yin Y., Liu P., Anderson R. G., Sampson, N. S (2002). Construction of a catalytically inactive cholesterol oxidase mutant: investigation of the interplay between active site-residues glutamate 361 and histidine 447. *Arch. Biochem. Biophys.* 402, 235–242.

Yin Y., Sampson N. S., Vrielink A., Lario P. I (2001). The presence of a hydrogen bond between asparagine 485 and the π system of FAD modulates the redox potential in the reaction catalyzed by cholesterol oxidase. *Biochemistry* 40, 13779–13787.

Fisicoquímica

Modelado de la formación de los hidratos de gas en mezclas binarias de hidrocarburos ligeros y gas natural

Zúñiga Hinojosa María Antonieta[1]*, Martínez Salcedo Jeremías[2], Macías Salinas Ricardo[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Unidad Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: mzunigahinojosa@yahoo.com ORCID *:0000-0001-7110-805X

Recibido:
22/mayo/2023

Aceptado:
20/octubre/2023

Palabras clave:
Hidratos de gas,
mezcla binaria de hidrocarburos,
modelo de Van der Waals-Platteeuw

Keywords:
Gas hydrates,
hydrocarbons binary mixtures,
Van der Waals-Platteew model

RESUMEN

Los hidratos de gas son estructuras cristalinas que constan de moléculas de agua que en su interior albergan molécula(s) de gas, siendo su formación favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Los hidratos de gas representan un problema en la industria petrolera debido a que usualmente se forman en las tuberías causando taponamientos. En este estudio, se presenta el modelado de los hidratos de gas en mezclas binarias de metano-etano, metano-propano, metano-n-butano y gas natural utilizando la ecuación de estado Peng-Robinson, en conjunto con la teoría de van der Waals-Platteeuw. Los resultados muestran una buena concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados a diferentes condiciones típicas del ambiente de aguas profundas.

ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline structures that consist of water molecules that form a lattice by hydrogen bonds and contain gas molecules inside them, being their formation favored at low temperatures and high pressures. Gas hydrates are one of the main concerns in oil industry since they can plug pipelines. In this study, we present the modeling of the gas hydrates for hydrocarbon binary mixtures methane-ethane, methane-propane, methane-n-butane and natural gas using the Peng Robinson equation of state coupled with the van der Waals-Platteew theory. The results showed a good agreement between the experimental data and the calculated values at different typical conditions of the deepwater ambient.

Introducción

El agua cuando se aproxima a su punto de congelamiento, es posible que forme rejillas de agua con cavidades en su interior, las cuales no son estables a menos que algunas de las cavidades se encuentren llenas con moléculas de gas. Una estructura de agua estabilizada por moléculas de gas se le conoce como hidrato de gas. Es decir, los hidratos de gas son estructuras cristalinas que constan de moléculas de agua que en su interior albergan molécula(s) de gas; siendo su formación favorecida a bajas temperaturas y altas presiones.

Los gases típicos que forman los hidratos de gas son metano (principal componente del gas natural) y etano; aunque, el propano, n-butano y algunos gases no hidrocarburos como dióxido de carbono, y nitrógeno también forman los hidratos de gas. Existen tres tipos de estructuras de hidrato, los cuales dependen del tamaño de las moléculas de gas, i.e., la estructura I (sI) contiene moléculas pequeñas como metano y etano; mientras, la estructura II (sII) es capaz de alojar moléculas más largas como el propano y n-butano. Un caso particular con las moléculas de mayor tamaño como isopentano o neohexano forman la estructura H (sH) en conjunto con moléculas de menor tamaño como metano, sulfuro de hidrógeno o nitrógeno. (Sloan y Kho, 2007).

Por otra parte, las mezclas multifásicas de los fluidos de yacimiento en aguas profundas son frecuentes en las plantas de procesamiento costa fuera a través de tuberías submarinas, donde las distancias de un campo petrolero a la planta de procesamiento son grandes, de tal manera que una caída de temperatura puede llevarse a cabo. Durante dicha caída, la temperatura puede disminuir hasta la temperatura del agua marina (~4°C). A medida que la presión en la tubería se incrementa hasta alcanzar muy altas presiones, las condiciones en la tubería pueden promover la formación de los hidratos de gas.

Por lo tanto, la formación de los hidratos de gas se favorece a altas presiones y bajas temperaturas causando taponamientos en las tuberías.

En consecuencia, se genera un incremento en los costos de producción. Es por ello que, la formación de los hidratos de gas es uno de los principales problemas que se presentan durante la etapa de explotación en aguas profundas en la industria del gas. Con base en lo anterior, es de suma importancia el desarrollo de modelos termodinámicos que predigan la formación de los hidratos de gas a condiciones de aguas profundas.

Diversas aproximaciones se han desarrollado para predecir la formación de los hidratos de gas. La primera de ellas fue propuesta por van der Waals y Platteeuw, (1959) quienes basaron su modelo en los principios de la mecánica estadística. Ellos describieron la fase hidrato como una fase teórica metaestabe de la rejilla de hidrato vacía. Asimismo, este modelo considera que los hidratos forman cavidades esféricas que contienen una molécula de gas y, que la cavidad no se distorsiona. Cabe señalar que está ultima suposición ha sido cuestionada por varios grupos de investigación (John et al., (1985); Hwang, et al., (1993); Zele et al., (1999); Klauda y Sandler, (2000; 2002; 2003); Martín y Peters, (2009); Karakatsani E. K., Kontogeorgis (2013); Jiang y Adidharma (2011); Zúñiga-Hinojosa et al., (2019). En 1972, Parrish y Prausnitz (1972); presentaron un método generalizado para calcular las condiciones de disociación del hidrato en mezclas gaseosas para la fase hielo-hidrato-vapor (IHV) y líquido-hidrato-vapor (LwHV). Ellos propusieron una nueva extensión para el cálculo de las constantes de Langmuir. Una de las mejoras sugeridas por el grupo de Holder (1985) fue corregir la constante de Langmuir utilizando un parámetro empírico como función del tamaño de la molécula enclatrada (especies gaseosas) y la realización de simulaciones de dinámica molecular. (1999) Por otro lado, Klauda y Sandler (2000) desarrollaron una nueva aproximación para la realización de los cálculos de equilibrio para los hidratos de gas. Ellos aplicaron los cálculos de la mecánica estadística para predecir los valores del modelo mismo, quitando los parámetros de las propiedades de referencia. Asimismo, observaron un cambio en el tamaño de la estructura del hidrato basándose en cálculos de la química cuántica, además de utilizar una constante para el cálculo de la rejilla del hidrato de gas y diferentes moléculas gaseosas enclatradas. Aunado a lo anterior, en un modelo más avanzado, Klauda y Sandler (2002, 2003) aplicaron los cálculos de química cuántica para considerar las interacciones molécula enclatrada-molécula enclatrada y molécula enclatrada-rejilla del hidrato. Cabe señalar que, en esta última interacción se consideró la distorsión de la rejilla del hidrato causada por las moléculas enclatradas. Asimismo, Ballard y Sloan (2002) incluyeron la distorsión del hidrato por medio de la corrección de la actividad del agua en la fase hidrato, en lugar del estado de referencia del agua en la fase hielo o líquida. Sin embargo, el cambio crucial lo realizaron al considerar el radio de la rejilla del hidrato de gas como una función de *PTx y*, lo incorporaron como una función lineal del parámetro de la estructura del hidrato.

Martin y Peters (2009) también incluyeron en su modelo una distorsión en la rejilla del hidrato de gas. Ellos sugirieron que dicha distorsión se debe a las moléculas gaseosas enclatradas. Cabe señalar que, dicha distorsión fue incluida como parámetro de correlación en el potencial químico. Aunado a lo anterior, el modelo desarrollado por Martin y Peters utiliza la EdE cúbica más la parte de asociación (por sus siglas en inglés CPA, cubic plus association) (1996, 2006a, 2006b) para calcular las fases fluidas.

Karakatsani y Kontogeorgis (2013) señalaron que posiblemente no fuera válido incluir una distorsión en las rejillas de los hidratos para gases hidrocarburos cuya cadena es larga, e.g., el propano. Asimismo, Folas et al. (2007) y Kontogeorgis et al., (2007) aplicaron la EdE CPA para predecir la presión de disociación de los hidratos con una sola molécula de gas y mezclas de gases obteniendo resultados favorables.

Por otra parte, la EdE de la Teoría Estadística de los Fluidos Asociantes (Chapman et al., 1990) (SAFT, por sus siglas en inglés) ha sido usada en sus diferentes variaciones por diferentes grupos de investigación para modelar los cálculos de equilibrios para la formación de hidratos de gas. Li et al., (2006, 2007) aplicaron la EdE SAFT en conjunto con el modelo de vdWP para modelar la formación de hidratos de gas con una molécula de hidrocarburo en la fase gas y mezclas binarias de hidrocarburos y no hidrocarburos. Posteriormente, Jiang y Adidharma (2012) calcularon la presión de disociación de hidrocarburos simples, así como también, mezclas binarias y ternarias de hidrocarburos utilizando la EdE SAFT2 (2006, 2008a, 2008b) acoplada con el modelo de vdWP (1972).

Cabe mencionar que, los resultados obtenidos fueron satisfactorios para la representación de la información experimental, excepto a presiones altas. En consecuencia, estos investigadores sugirieron que las constantes de Langmuir pudieran ser dependientes de la presión como lo han sugerido Sloan y Kho (2007) y Zúñiga-Hinojosa et al. (2019).

El propósito de este trabajo es desarrollar un modelo termodinámico que prediga la presión de disociación de los hidratos de mezclas binarias, e.g., metano-etano, metano-propano y metano-n-butano a condiciones de equilibrio trifásico agua en la fase líquida-hidrato-vapor (Lw-H-V).

Metodología

Modelo del equilibrio de fase del hidrato de gas

Las condiciones de equilibrio de fase para la formación de los hidratos de gas están dadas por la igualdad de los potenciales químicos de cada componente en todas las fases en equilibrio. Cabe mencionar que el modelo de vdWP sólo considera un cambio de fase del agua, de la fase acuosa a la fase hidrato.

$$\mu_w^{\lambda} = \mu_w^{\mathrm{H}} \qquad (1)$$

donde μ_w^{λ} es el potencial químico del agua en la fase λ, i.e., la fase líquida, y μ_w^{H} es el potencial químico del agua en la fase hidrato (H). Sin embargo, esto no aclara cómo describir el estado de referencia del agua en la fase hidrato. Para eso van der Waals y Platteeuw (1951) propuso incluir una fase de hidrato hipotética de rejilla vacía (β) como estado de referencia. Por lo tanto, la condición de equilibrio que se debe cumplir es:

$$\Delta\mu_w^{\lambda} = \Delta\mu_w^{H} \qquad (2)$$

donde

$$\Delta\mu_w^{\lambda} = \mu_w^{\lambda} - \mu_w^{\beta} \qquad (3)$$

y

$$\Delta\mu_w^{H} = \mu_w^{\beta} - \mu_w^{H} \qquad (4)$$

La Ec. (4) es la diferencia del potencial químico del agua en el hidrato hipotético de la rejilla vacía y la fase hidrato, su cálculo se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta\mu_w^{H} = -RT\sum_{i=1}^{2} v_i \ln\left(1 - \sum_{j=1}^{N}\theta_{ij}\right) \qquad (5)$$

donde v_i es el número de las cavidades del tipo i por molécula del agua, θ_{ij} denota la posibilidad de que una cavidad i sea ocupada por una molécula de gas tipo j, N es el número de compuestos gaseosos, los cuales son susceptibles de entrar en una cavidad de la rejilla de hidrato. La probabilidad θ_{ij} se calcula utilizando la teoría de adsorción de Langmuir,

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} f_j}{1 + \sum_j C_{ij} f_j} \qquad (6)$$

donde f_j es la fugacidad del componente j y C_{ij} es la constante de adsorción dependiente de la temperatura para la cavidad del tipo i y para el componente gas j, la cual considera las interacciones agua–gas en la rejilla del hidrato.

Esta constante ha sido evaluada por diferentes autores, (Kihara, 1951; Parrish y Prausnitz, 1972; Anderson y Prausnitz, 1986) de la forma

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{k_B T}\int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{k_B T}\right) r^2 dr \qquad (7)$$

donde T es la temperatura, $w(r)$ es la función del potencial del huésped j dentro de la cavidad i en la distancia radial r a partir del centro de la molécula, R es el radio de la celda y k_B es la constante de Boltzmann. Generalmente, la función $w(r)$ se modela utilizando un par potencial de Kihara de centro esférico, el cual es función de r, R y de tres parámetros de Kihara específicos para cada componente huésped.

Aunado a lo anterior, Parrish y Prausnitz (1972) propusieron la siguiente expresión para el cálculo de los coeficientes de adsorción de Langmuir, siendo éstas como una función de la temperatura:

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}\exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) \qquad (8)$$

donde, A_{ij} y B_{ij} son valores ajustados de la formación de hidratos, según el gas hidrocarburo *j*, en la cavidad tipo *i*, ya sea la cavidad tipo I, o bien II.

Por otra parte, la diferencia del potencial químico entre el agua en el estado del hidrato vacío y la fase líquida, Ec. (9), se expresa de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\Delta\mu_W}{RT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_W^0}{RT}\right)_{T_o,P_o} - \int_{T_o}^{T}\left(\frac{\Delta h_W}{RT^2}\right) dT + \int_{P_o}^{P}\left(\frac{\Delta V_W}{RT}\right) dP - ln\phi x_w \qquad (9)$$

donde $\Delta\mu_w^0$ es el estado de referencia de la diferencia del potencial químico entre el agua y el hidrato vacío a 273.15 K y 0.1 MPa. Asimismo, Δh_w y ΔV_w es la diferencia de la entalpía molar y el volumen molar entre el hidrato de la rejilla vacía y el agua en la fase líquida, respectivamente. La diferencia de la entalpía es:

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp_w \, dT \qquad (10)$$

y

$$\Delta Cp_w = 38.12 - 0.141 \times (T - 273.15) \qquad (11)$$

donde Δh_w^0 es la entalpía de referencia entre el hidrato de la rejilla vacía y el agua en la fase líquida. Los valores de las propiedades termodinámicas de referencia y la diferencia del volumen molar para la estructura II fueron tomadas de Zúñiga-Hinojosa, et al. (2019).

El último término de la Ec. (9), incluye la solubilidad del gas hidrocarburo *j* en agua, en el estado líquido; donde ϕ es el coeficiente osmótico (coeficiente de la actividad del agua), y x_W es la fracción molar del agua. Cabe mencionar que, el coeficiente osmótico se fijó en un valor de 1, debido a que no están inhibidores presentes

En relación con el cálculo de la concentración del agua para la formación de hidratos, se utilizó la siguiente expresión (Sloan, 1998):

$$x_w = 1 - x_j \qquad (12)$$

donde x_j es la fracción molar del hidrocarburo y, se calcula como se muestra a continuación:

$$x_j = \frac{f_j}{H_{kw}\exp\left(\frac{PV^{\infty}}{RT}\right)} \qquad (13)$$

donde f_j es la fugacidad del componente *j* y, H_{kw} es la expresión de corrección de la constante de la ley de Henry propuesta por Krichevsky y Kasarsnovsky. (1998).

Este trabajo tiene como objetivo predecir la presión de disociación de hidratos en una mezcla binaria de gases hidrocarburos, a una temperatura dada, en las condiciones de equilibrio trifásico, líquido-agua -vapor (L_w-H-V) utilizando el modelo de vdWP.

Para el cálculo de la formación de hidratos en mezclas binarias de hidrocarburo se realizó un procedimiento iterativo, en donde la Ec. (5) y la Ec. (9) se resuelven aplicando el método de sustitución sucesiva acelerada. Cuando la condición de convergencia se satisface, Ec. (2), la formación del hidrato se lleva a cabo.

Ecuación de Estado Cúbica Peng-Robinson

La EdE cúbica Peng-Robinson ha sido ampliamente aceptada en las industrias del petróleo y el gas, así como en la academia debido a su simplicidad y capacidad para estimar el comportamiento de fase de sistemas no polares o ligeros.

Sin embargo, no es precisa con fluidos altamente polares y asociados como el agua. La tabla (1) presenta las propiedades críticas y el factor acéntrico del componente puro de los gases hidrocarburos estudiados en este trabajo. Para obtener detalles sobre el cálculo de la fugacidad con la EdE PR, se remite al lector a Peng y Robinson EdE (1976).

Tabla 1. Propiedades críticas de los componentes puros.

i-componente	T_c [K]	P_c [MPa]	ω
metano	190.56	4.599	0.011
etano	305.32	4.872	0.099
propano	369.83	4.248	0.152
n-butano	425.12	3.796	0.200
agua	647.14	22.064	0.344

Resultados y discusión

Determinación de las Constantes de Langmuir para la Estructura II

De acuerdo con Sun y Duan (2005) y Holder et al. (1988) los parámetros del potencial de Kihara para evaluar las constantes de Langmuir, Ec. (7), son ajustados empíricamente a partir de datos de equilibrio de fase. Por lo tanto, dichos parámetros no concuerdan con segundo coeficiente del virial y datos de viscosidad. Asimismo, los parámetros A_{ij} y B_{ij} de la aproximación propuesta por Parrish y Prausnitz también son parámetros ajustados a datos experimentales. Con base en lo anterior, Barkan y Sheinin (1993) señalaron que el cálculo de las constantes de Langmuir según la Ec. (8), es lo más adecuado para considerar las interacciones heterogéneas de agua-gas de reglas para la combinación de parámetros potenciales, lo que permite disminuir los errores causados por una función verdadera de la interacción intermolecular. Con base en lo anterior, Karakatsani y Kontogeorgis, (2013) señalaron que la expresión propuesta por Parrish y Prausnitz (1972) para el cálculo de las constantes de Langmuir considera el llenado de las cavidades, i.e., pequeña y grande, según sea la estructura I o bien II, lo cual es fundamental para determinar la presión de disociación de los hidratos de gas. Por otra parte, Sarupria y Debenedetti (2011) utilizando simulaciones de dinámica molecular, concluyeron que la velocidad de disociación depende del llenado de la cavidad, ya sea pequeña o grande, independientemente, de la estructura que sea. Cabe mencionar que, el cálculo de las constantes de Langmuir con la Ec. (7) no considera el llenado de las cavidades. Con base en lo anterior las constantes de Langmuir se calcularon con la aproximación propuesta por Parrish y Prausnitz, (1972) Ec. (8). Respecto a los valores de los parámetros, A_{ij} y B_{ij} para el gas hidrocarburo j en la cavidad i, i.e., pequeña y grande de la estructura II, se observaron diferentes conjuntos de valores.

Según Karakatsani y Kontogeorgis (2013) "La comparación entre diferentes conjuntos de parámetros no siempre es sencillo, debido a los diferentes conjuntos de datos experimentales utilizados (Karakatsani y Kontogeorgis, 2013; Munck et al., 1988; Chapoy 2004) y el método utilizado para caracterizar el ajuste". Por lo tanto, decidimos ajustar los parámetros, A_{ij} y B_{ij} a los datos experimentales a condiciones de equilibrio trifásico agua en la fase líquida-hidrato-vapor (L_w-H-V) para el cálculo de gas hidrocarburo, metano en la cavidad pequeña y metano, etano y n-butano en la cavidad grande de la estructura tipo II.

Con el fin de aplicar el modelo desarrollado a las condiciones de disociación de los hidratos de gas, en la tabla 2 se presenta los gases hidrocarburo considerados en este estudio en conjunto con el número de datos experimentales correspondientes, el tipo de estructura del hidrato, la fase de equilibrio; así como también, los intervalos de temperatura y presión; aunado al porcentaje de desviación estándar relativo, %DER y la fuente de datos experimentales.

Asimismo, en la Tabla 2 se muestran los datos experimentales en un intervalo moderado de temperatura (274.8-304.9 K) y un amplio intervalo de presión (0.5-68.9 MPa).

Tabla 2. Datos experimentales y porcentaje de desviación estándar relativo.

n-alcano	*N*	*Estructura del hidrato*	*Fase*	*Intervalo de temperatura [K]*	*Intervalo presión [MPa]*	*Intervalo de x_{CH4}*	*%DER*	*Fuente*
metano-etano	*65*	*II*	*L_wHV*	*274.8-304.1*	*1.5-68.6*	*0.81-0.99*	*6.81*	*Deaton y Frost, (1946); Maekawa, (2001).*
metano-propano	*33*	*II*	*L_wHV*	*274.8-304.9*	*0.5-68.9*	*0.88-0.99*	*2.38*	*McLeod y Campbel (1961).*
metano-n-butano	*36*	*II*	*L_wHV*	*276-301.1*	*2.05-68.4*	*0.94-0.98*	*10.33*	*McLeod y Campbel (1961).*

La siguiente función objetivo se minimizó utilizando el método de optimización simplex propuesto por Nelder y Mead (1965).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 \qquad (14)$$

donde, P_i^{exp} y P_i^{calc} representan las presiones experimentales y calculadas, respectivamente; mientras que, N es el número de puntos experimentales.

El cálculo para la obtención de los valores A_{ij} y B_{ij} de la estructura II de una mezcla de gases se basa en el ajuste de datos experimentales de la formación de hidratos de mezclas binarias, i.e., metano-propano, metano etano, metano-n-butano, a diferentes composiciones y condiciones de presión y temperatura. (Munck et al., 1988). Con base en que el gas propano como componente puro forma la estructura II; entonces, se utilizaron dichos valores en la mezcla binaria metano-propano para calcular los valores de A_{ij} y B_{ij} para el metano en la estructura II, en ambas cavidades, i.e, pequeña y grande. Una vez obtenidos estos valores, se utilizaron para obtener los valores A_{ij} y B_{ij} del etano utilizando datos experimentales de la formación de hidratos en la mezcla binaria metano-etano para la estructura II. Esta misma metodología se utilizó para obtener los valores A_{ij} y B_{ij} del gas n-butano, en la mezcla binaria metano-n-butano. La tabla 3 presenta los valores de los parámetros correlacionados de A_{ij} y B_{ij}.

Tabla 3. Parámetros *A* y *B* para el cálculo de las constantes de Langmuir.

n-alcano	Estructura II			
	Cavidad pequeña		Cavidad grande	
	$A_{ij}\times10^3$ [K/MPa]	B [K]	$A_{ij}\times10^3$ [K/MPa]	B [K]
metano	0.84	3042.9	0.14	3788.6
etano	0.0	0.0	0.24	4971.94
propano[12]	0.0	0.0	0.84	5140.5
n-butano			6.60	2261.9

Cálculo de las presiones de disociación de la formación de hidratos de gas en mezclas de hidrocarburos ligeros

La figura 1 muestra las presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de los hidratos de gas en la mezcla binaria metano-propano en la fase L_wHV en un intervalo moderado de temperatura, un amplio intervalo de presión y a una alta composición del gas metano. En esta figura se observa que el modelo desarrollado presenta una buena concordancia entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado.

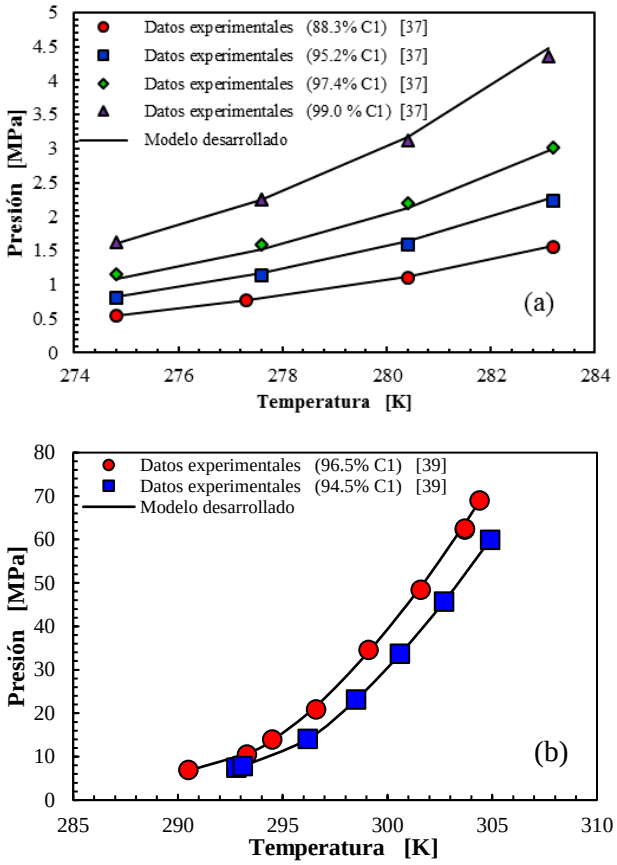


Figura 1. Presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de hidratos de gas en la mezcla binaria metano-propano en la fase L_wHV.

La figura 2 presenta la comparación entre las presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de los hidratos de gas en la mezcla binaria metano-etano en la fase L_wHV en un intervalo moderado de temperatura, un amplio intervalo de presión y a una alta composición del gas metano. En esta figura se observa que a bajas presiones la concordancia es razonable entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado. No obstante, conforme la presión del sistema y la composición del metano aumenta, la predicción de la presión de disociación disminuye, i.e., el modelo sobrepredice la presión de disociación. Dichas discrepancias, pudiera atribuirse a que las constantes de Langmuir pudieran ser dependientes de la presión, tal y como lo sugieren Sloan y Kho, (2007), Jiang y Adidharma (2011) y Zúñiga-Hinojosa et al. (2019).

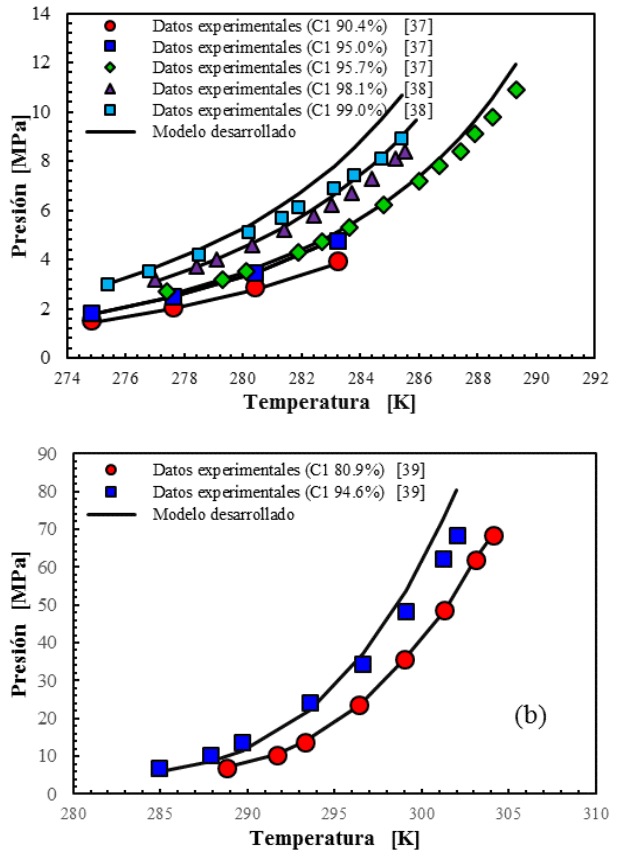


Figura 2. Presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de hidratos de gas en la mezcla binaria metano-etano en la fase L_wHV.

Por otro lado, la figura 3 muestra una pobre concordancia entre los valores de las presiones de disociación obtenidas con el modelo desarrollado y los datos experimentales. Asimismo, se observa en las figuras 3a y 3b que conforme la presión de disociación aumenta la predicción del modelo disminuye. Este comportamiento pudiera deberse a que además de que las constantes de Langmuir no están en función de la presión, se asume que la rejilla del hidrato no presenta distorsión, tal y como lo sugiere el modelo de van der Waals. No obstante que, la rejilla del hidrato contiene mayor cantidad del gas metano, la mínima cantidad de gas butano pudiera causar la distorsión de dicha rejilla.

La figura 4 presenta la comparación entre las presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de los hidratos de gas de un gas natural, la fase L_wHV en un intervalo moderado de temperatura, un amplio intervalo de presión.

La composición del gas natural se muestra en la tabla 4. Esta figura muestra que el modelo desarrollado subpredice la presión de disociación del gas natural conforme la presión del sistema aumenta.

Posiblemente, este comportamiento se debe a que la teoría de van der Waals-Platteeuw considera que la rejilla del hidrato de gas no se distorsiona. Sin embargo, el gas natural estudiado contiene al gas n-butano, cuya longitud de la cadena de hidrocarburo es la mayor de todos los gases presentes. Entonces, posiblemente, el n-butano causa una distorsión en el hidrato de gas, a pesar de que la composición en el gas natural es baja.

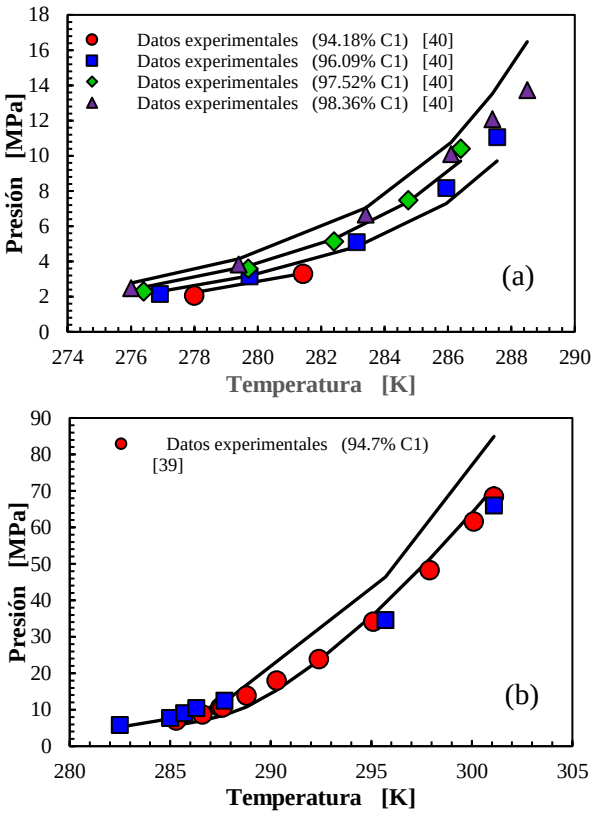


Figura 3. Presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de hidratos de gas en la mezcla binaria metano-n-butano en la fase L_wHV.

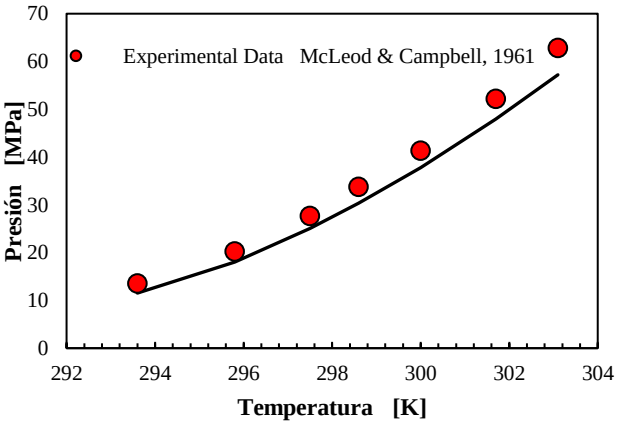


Figura 4. Presiones de disociación experimentales y calculadas de la formación de hidratos de gas en un gas natural en la fase L_wHV.

Tabla 4. Composición del gas natural.

n-alcano	% composición
metano	90.6
etano	6.6
propano	1.8
n-butano	0.5
i-butano	0.5

Con base en lo anterior, se hizo un análisis del llenado de las rejillas de hidrato en las mezclas metano-etano, metano-propano y metano-n-butano.

Conclusiones

Se desarrolló un eficiente modelo termodinámico que utiliza la teoría de van der Waals-Platteeuw y la EdE cúbica Peng-Robinson para modelar y predecir las presiones de disociación para la formación de hidratos de gas de mezclas binarias: metano-etano, metano-propano, metano-n-butano y un gas natural que contiene sólo hidrocarburos en la fase L_wHV. Los resultados obtenidos del análisis del llenado de las rejillas de los hidratos de gas en mezclas binarias muestran que conforme la temperatura y presión se incrementa, el llenado de la rejilla grande para el gas metano siempre se incrementa; mientras que el llenado de la rejilla de los gases, etano, propano, o bien n-butano disminuye, independientemente, de la composición del sistema. Por otro lado, el modelo desarrollado fue capaz de predecir la formación de hidratos para un gas natural, independientemente, de sus composiciones.

Referencias

Anderson F. E. y Prausnitz J. M. (1986). Inhibition of Gas Hydrates by Methanol. *AIChE J.*, *32*, 1329-1333. https://doi.org/10.1002/aic.690320810

Ballard A. L. y Sloan Jr. E. D. (2002) The Next Generation of Hydrate Prediction I. Hydrate Standard States and Incorporation of Spectroscopy. *Fluid Phase Equilib.*, *194*, 371-383. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00697-5

Barkan E. S. y Sheinin, D. A. (1993). A General Technique for the Calculation of Formation Conditions of Natural Gas Hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, *86*, 111-136. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87171-V

Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M. (1990) New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *29*, 1709-1721. https://doi.org/10.1021/ie00104a021

Chapoy, A. (2004). Phase behaviour in wáter/hydrocarbon mixtures involved in gas production systems. [Tesis de doctorado. I' Ecole des Mines de Paris, Francia]. https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/499965/filename/These_Antonin_2.0.pdf

Deaton W. M. y Frost E. M. (1946). Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipeline. U.S. Bureau of Mines Monograph. Francia.

Folas G. K., Froyna E. W., Lovland J., Kontogeorgis G. M., Solbraa E. (2007) Data and Prediction of Water Content of High Pressure Nitrogen, Methane and Natural Gas. *Fluid Phase Equilibr.*, *252*, 162-174. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381207000118

Holder G. D., Zetts S. P., Pradhan N. (1988). Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates: A Review. *Rev. Chem. Eng.*, *5*, 1-70. https://doi.org/10.1515/REVCE.1988.5.1-4.1

Hwang M.-J., Holder G. D., Zele S. R. (1993) Lattice Distortion by Guest Molecules in Gas Hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, *83*, 437-444. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87048-6

Ji X. y Adidharma H. (2006) Ion-Based SAFT2 to Represent Aqueous Single- and Multiple-Salt Solutions at 298.15 K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *45*, 7719-7728. https://doi.org/10.1021/ie060649y

Ji X. y Adidharma, H. (2008a) Ion-based SAFT2 to Represent Aqueous Multiple-Salt Solutions at Ambient and Elevated Temperatures and Pressures. *Chem. Eng. Sci.*, *63*, 131-140. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.010

Ji, X. y Adidharma H. (2008b) Ion-Based Statistical Associating Fluid Theory (SAFT2) to Represent Aqueous Single-Salt Solutions at Temperatures and Pressures up to 473.15 K and 1000 bar. Ind. Eng. Chem. Res., *46*, 4667-4677. https://doi.org/10.1021/ie061535p

Jiang H. y Adidharma H. (2011) Hydrate Equilibrium Modeling for Pure Alkanes and Mixtures of Alkanes Using Statistics Associating Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 12815-12823. https://doi.org/10.1021/ie2014444

Jiang H. y Adidharma H. (2012) Modeling of Hydrate Dissociation Conditions for Alkanes in the Presence of single and Mixed Electrolyte Solutions Using Ion-Based Statistical Associating Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem Res.*, *51*, 5818-5825. https://doi.org/10.1021/ie300170w

John V. T., Papadopoulos K. D., Holder, G. D. A. (1985) Generalized Model for Predicting Equilibrium Conditions for Gas Hydrates. *AIChE J.*, *31*, 252-259. https://doi.org/10.1002/aic.690310212

Karakatsani E. K., Kontogeorgis G. M. (2013) Thermodynamic Modeling of Natural Gas Systems Containing Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *52*, 3499-3513. https://doi.org/10.1021/ie302916h

Kihara T. (1951). The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules. *J. Phys. Soc. Japan*, *6*, 289-296. https://doi.org/10.1143/JPSJ.6.289

Klauda J. B., Sandler S. I. (2000) A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *39,* 3377-3386. https://doi.org/10.1021/ie000322b

Klauda J. B., Sandler S. I. (2002) Ab Initio Intermolecular Potentials for Gas Hydrates and Their Predictions. *J. Phys. Chem. B*, *106*, 5722-5732. https://doi.org/10.1021/jp0135914

Klauda J. B., Sandler S. I. (2003) Phase Behavior of Clathrate Hydrates: A Model for Single and Multiple Gas Component Hydrates. *Chem. Eng. Sci*., *58*, 27-41. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00435-9

Kontogeorgis G. M., Folas G. K., Muro-Suñé N., von Solms N., Michelsen M. L., Stenby E. H. (2007) Modelling of Associating Mixtures for Applications in the Oil & Gas and Chemical Industries. *Fluid Phase Equilibr*., *261*, 205-211. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.05.022

Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S., von Solms, N., Stenby, E. H. (2006) Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res., 45*, 4855-4868. https://doi.org/10.1021/ie051305v

Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S., von Solms N., Stenby E. H. (2006) Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *45*, 4869-4878. https://doi.org/10.1021/ie051306n

Kontogeorgis G. M., Voutsas E. C., Yakoumis I. V., Tassios D. P. (1996) An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res*., *35,* 4310-4318. https://doi.org/10.1021/ie9600203

Li X.-S., Wu H.-J., Li Y.-G., Feng Z.-P., Tang L.-G., Fan S.-S. (2007) Hydrate Dissociation Conditions for Gas Mixtures Containing Carbon Dioxide, Hydrogen, Hydrogen Sulfide, Nitrogen, and Hydrocarbons Using SAFT. *J. Chem. Thermodyn*., *39*, 417-425. https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.07.028

Li X-S., Wu H.-J., Englenzos P. (2006) Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Presence of Methanol, Glycerol, Ethylene Glycol, and Triethylene Glycol with Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res*., *45*, 2131-2137. https://doi.org/10.1021/ie051204x

Li X-S., Wu H.-J., Englenzos P. (2006) Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Presence of Methanol, Glycerol, Ethylene Glycol, and Triethylene Glycol with Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res*., *45*, 2131-2137. https://doi.org/10.1021/ie051204x

Maekawa T. (2001). Equilibrium conditions for gas hydrate of methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution. Geochemical J., *35*, 59-66. https://doi.org/10.2343/geochemj.35.59

Martín A., Peters C. J. (2009) New Thermodynamic Model of Equilibrium States of Gas Hydrates Considering Lattice Distortion. *J. Phys. Chem. C*, *113*, 422-430. https://doi.org/10.1021/jp8074546

McLeod H. O. y Campbell J. M. (1961). Natural gas hydrates at pressures to 10000 psia. *J. Petrol Tech*., *222*, 590-594.

Munck J., Skjold-Jørgensen S., Rasmussen P. (1988). Computations of the Formation of Gas Hydrates. *Chem. Eng. Sci*, *43*, 2661-2672. https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80010-1

Nelder J. A. y Mead R. (1965) A simple method for function minimization. *Comput. J. 7*, 308-313. https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308

Parrish W. R. y Prausnitz J. M. (1972) Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, *11*, 26-35. https://doi.org/10.1021/i260041a006

Peng D. Y. y Robinson D. B. (1976) A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam*., *15*, 59-64. https://doi.org/10.1021/i160057a011

Sarupria S. y Debenedetti P. G. (2011). Molecular Dynamics Study of Carbon Dioxide Hydrate Dissociation. *J. Phys. Chem*., *115*, 6102-6111. https://doi.org/10.1021/jp110868t

Sloan, E. D. (1998). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. New York: Marcel Decker. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef000056e

Sloan, E. D. y Kho, C. A. (2007). Clathrate Hydrates of Natural Gases. Estados Unidos: CRC Press Boca Raton.

Sun R. y Duan Z. (2005). Prediction of CH4 and CO2 Hydrate Phase Equilibrium and Cage Occupancy from Ab Initio Intermolecular Potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. *69*, 44114424. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.012

Van der Waals J. H. y Platteew J. C. (1959). Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys*., *2*, 1-57. https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1.

Zele S. R., Lee S.-Y., Holder G. D. A. (1999). Theory of Lattice Distortion in Gas Hydrates. *J. Phys. Chem. B.*, *103*, 10250-10257. https://doi.org/10.1021/jp9917704

Zúñiga-Hinojosa M. A., Martínez J., García-Sánchez F., Macías-Salinas R. (2019). Modeling the Hydrate Dissociation Pressure of Light Hydrocarbons in Presence of Single NaCl, KCl, and $CaCl_2$ Aqueous Solutions Using a Modified Equation of State for Aqueous Electrolyte Solutions with Partial Ionization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *58,* 12369-12391. https://doi.org/10.1021/acs.iecr. 9b01880

Ingeniería Química

Correlación de la viscosidad de mezclas líquidas binarias no ideales a presión atmosférica empleando la teoría de Eyring

Hernández Galván Miguel Ángel*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx ORCID: 0000-0002-8379-4349

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
27/septiembre/2023

Palabras clave:
Viscosidad,
Eyring,
no-ideal

Keywords:
Viscosity,
Eyring,
non-ideal

RESUMEN

Una de las propiedades más importantes en la aplicación, análisis, diseño y desarrollo de procesos químicos es la viscosidad. La medición rápida y eficaz de la viscosidad en un proceso suele ser difícil y costoso, por lo que el uso de modelos que permitan calcular la viscosidad de mezclas líquidas binarias o multicomponentes, es una alternativa sensata para abordar este problema. En este trabajo se presenta un modelo de viscosidad para mezclas líquidas binarias no ideales, el modelo implementado incluye la teoría de Eyring junto con la expansión de Redlich-Kister, el modelo correlaciona el comportamiento de 35 mezcla binarias de mezclas líquidas acuosas y no acuosas con comportamiento no ideal, en las que se tienen presentes compuestos de diferente naturaleza química como: hidrocarburos, alcoholes, sulfóxidos, acetatos, aminas, amidas y agua, obteniendo un error promedio global menor al 1%.

ABSTRACT

One of the most important properties in the application, analysis, design and development of chemical processes is viscosity. The quick and efficient measurement of viscosity in a process is usually difficult and expensive, so the use of models that allow the calculation of liquid viscosity in binary or multicomponent mixtures is an alternative to solve this problem. This paper presents a viscosity model for non-ideal binary liquid mixtures, that includes Eyring's theory together the Redlich-Kister expansion, this model correlates the behavior of 35 binary mixtures of liquid aqueous and non-aqueous with non-ideal behavior, in which compounds of different chemical nature are present such as: hydrocarbons, alcohols, sulfoxides, acetates, amines, amides and water, obtaining a total average error less than 1%.

Introducción

El diseño y el análisis de un proceso químico depende significativamente de la representación exacta de las propiedades termofísicas de las corrientes involucradas. De entre estas propiedades, la viscosidad junto con la densidad en la fase líquida de los componentes puros o en una mezcla son dos de las variables de transporte más importantes requeridas en el diseño y desarrollo de procesos químicos. Por lo mismo, no es de extrañar que existan numerosos trabajos en el que se busque representar y determinar estas variables mediante correlaciones y modelos.

Conocer las propiedades físicas y químicas de las mezclas líquidas es importante y necesario para entender y predecir el comportamiento termodinámico durante el transporte y almacenamiento, así como en operaciones donde exista la presencia de transferencia de masa y calor. Una de las propiedades más importantes en la aplicación, análisis, diseño y desarrollo de procesos químicos es la viscosidad, en particular si se presentan fenómenos de transferencia. Comúnmente las propiedades presentes en una mezcla y su comportamiento dependen de los componentes presentes en la misma, generalizar las propiedades de una solución en una teoría que permita explicarlas requiere de una comprensión del comportamiento molecular tanto de los componentes puros como de su interacción dentro de la mezcla. Sin embargo, hoy en día se carece de un completo entendimiento del cómo las interacciones moleculares determinan el comportamiento macroscópico de las soluciones, es por ello que la determinación de las propiedades termodinámicas de mezclas binarias es esencial en el desarrollo de una teoría del estado líquido (Páez et al., 2012).

Actualmente, existe un número importante de modelos reportados en la literatura para correlacionar y predecir la viscosidad de componentes puros y sus mezclas. En el caso de la viscosidad de gases, se describe satisfactoriamente por la teoría cinética de los gases (Hirschfelder et al., 1954); sin embargo, para líquidos, no existe una descripción teórica aceptable de la viscosidad debido al pobre entendimiento del estado líquido, a pesar del enorme esfuerzo dedicado a entender el mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos. Por lo que la interpretación de las propiedades de transporte con bases moleculares es extremadamente difícil principalmente debido al problema de las interacciones de varias moléculas.

Con respecto a los modelos de viscosidad de líquidos puros reportados en la literatura, éstos han sido ampliamente revisados y evaluados por Reid et al. (1987), Monnery et al. (1995), Przezdziecki y Sridhar(1985), Mehrotra et al. (1996) y por Poling et al. (2000). En general, esta revisión reveló que los modelos empíricos y semiempíricos para el cálculo de viscosidades de líquidos puros que reciben mayor atención, son aquellos modelos con funciones exponenciales en temperatura. En este caso, el principio de estados correspondientes junto con la teoría de velocidad absoluta de Eyring es el más ampliamente utilizado para representar la viscosidad de los líquidos puros. Otros modelos de viscosidad basados en la similitud geométrica entre las superficies presión–volumen–temperatura (P–v–T) y temperatura–viscosidad–presión (T - η- P), también han sido propuestos. Estos modelos hacen uso de ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas requeridas y son aplicables en el cálculo de la viscosidad de las fases líquida y gas en un amplio intervalo de presión (Hernández, 2008).

Teoría de Eyring

El conocimiento que tenemos de la viscosidad de los líquidos es fundamentalmente empírico, dado que la teoría cinética de los líquidos se ha desarrollado tan solo de forma parcial. No obstante, es de interés la teoría desarrollada por Eyring (Eyring, 1936), explica el mecanismo que tiene lugar, y permite obtener una estimación de la viscosidad a partir de otras propiedades físicas (Bird, 2006). Esta teoría, acoplada a un modelo termodinámico, puede ser aplicada al cálculo de viscosidades en la fase líquida de sistemas binarios y multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura y presión (Mendez, 2014).

La teoría de Eyring establece que el volumen de un gas contiene un número mínimo de moléculas, mientras que el volumen de un líquido esta densamente poblado por moléculas con pocos espacios, dichos espacios proporcionan al líquido un cierto grado de translación permitiendo el movimiento relativo de las moléculas a través de los espacios.

Esta teoría considera a la viscosidad como una reacción en la que una molécula adquiere la energía de activación necesaria para romper una barrera de energía potencial y moverse a la siguiente posición de equilibrio. El enfoque de la teoría de velocidad absoluta de Eyring proviene de la siguiente expresión para la viscosidad de un líquido:

$$\eta = \left(\frac{hN}{v}\right)^{\frac{\Delta G\pm}{RT}} \quad (1)$$

Donde:
η es la viscosidad dinámica de la mezcla.
h es la constante de Planck.
T es la temperatura absoluta.
R es la constante molar de los gases.
N es el número de Avogrado.
v es el volumen molar de la mezcla.
$\Delta G^{\pm}$ es la "energía libre de activación" molar del fluido estacionario.

Esta ecuación puede tomarse para describir la viscosidad de mezclas ideales tomando la siguiente forma:

$$\eta_{ideal} = \left(\frac{hN}{v_{ideal}}\right)^{\frac{\Delta g_{ideal}\pm}{RT}} \quad (2)$$

La energía de activación en esta ecuación puede considerarse como la suma de la parte ideal más una corrección que toma en cuenta el de energía libre de activación de exceso.

$$\Delta G^{\pm} = \Delta g_{ideal}{}^{\pm} + g_E^{\pm} \quad (3)$$

Trabajando las ecuaciones, se puede llegar a una expresión que considera la viscosidad dinámica de soluciones reales tomando en cuenta la contribución del término ideal y un término de exceso:

$$\ln(\eta v) = \ln(\eta v)_{ideal} + \frac{g_E^{\pm}}{RT} \quad (4)$$

Una expresión utilizada por otros autores (Schrodt y Akel, 1989; Fredenslund y Rasmussen, 1992) se define:

$$\frac{\Delta g_{ideal}{}^{\pm}}{RT} = \sum_i x_i \ln(\eta_i v_1^0) - \ln(hN) \quad (5)$$

La cual lleva a la siguiente expresión para el cálculo de la viscosidad de una solución no ideal

$$\ln(\eta v) = \sum_i x_i \ln(\eta_i v_1^0) + \frac{g_E{}^{\pm}}{RT} \quad (6)$$

En esta expresión se puede ver que el valor de la viscosidad de la mezcla es la sumatoria de la viscosidad ideal de cada componente por su fracción en la mezcla más la energía libre de activación de exceso. A partir de la termodinámica clásica del comportamiento del flujo viscoso de mezclas líquidas se puede asumir una equivalencia entre la energía libre de activación de exceso y la energía libre de Gibbs por mezclado (Martins et al., 2000).

Tomando esta relación directa entre la termodinámica y la teoría de transporte, se utiliza en este trabajo un modelo de solución como la ecuación de Redlich Kister para obtener la energía libre de Gibbs de mezclado y tomar en cuenta la desviación de la viscosidad del comportamiento ideal.

En la literatura se encuentra diferentes expresiones para calcular la viscosidad ideal de una mezcla, las ecuaciones más comunes que se encuentran reportadas en la literatura son las siguientes:

- Kendall y Monroe (1917)

$$\ln \eta_{ideal} = \sum_i x_i \ln \eta_i \quad (7)$$

- Bingham (1922)

$$\frac{1}{\eta_{ideal}} = \sum_i x_i \frac{1}{\eta_i} \quad (8)$$

- Cronauer, Rothfus, y Kernmore (1965)

$$\ln \upsilon_{ideal} = \sum_i x_i \ln \upsilon_i \quad (9)$$

Expresión de Redlich-Kister

Tomando esta relación directa entre la termodinámica y la teoría de transporte, se utiliza en este trabajo un modelo de solución como la ecuación de Redlich Kister para tomar en cuenta la desviación de la viscosidad del comportamiento ideal

Como se mencionó anteriormente para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso se eligió el modelo de solución representado por la ecuación de Redlich Kister (1948) para tomar en cuenta la desviación de la viscosidad del comportamiento ideal, la cual de Redlich Kister es una de las más utilizadas dado que su expresión analítica es relativamente simple y contiene únicamente términos polinomiales en función de la fracción molar.

En la expansión de Redlich Kister se tiene

$$G^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \cdots]_{PT} \quad (10)$$

$$\frac{\delta n_T g^E}{\delta n_i} = \overline{G}^E = RT \ln \gamma_i \quad (11)$$

y para los coeficientes de actividad

$$RT ln\gamma_i = a^i(1-x_i)^2 + b^i(1-x_i)^3 + c^i(1-x_i)^4 + d^i(1-x_i)^5 \ldots \quad (12)$$

Para una mezcla binaria:

$$a^{(1)}= A+3B+5C+7D;\ b^{(1)} = -4(B+4C+9D)\ ;\ c^{(1)} = 12(C+5D)\ ;\ d^{(1)} = -32D \quad (13)$$

$$a^{(2)} = A-3B-5C-7D\ ;\ b^{(2)} = 4(B-4C+9D)\ ;\ c^{(2)} = 12(C-5D)\ ;\ d^{(2)} = 32D \quad (14)$$

El número de parámetros requeridos para representar los coeficientes de actividad de una mezcla binaria indica la complejidad de la mezcla; si el número de parámetros necesarios es cuatro o más, la mezcla puede considerarse compleja.

En la ecuación (13), el término Ax_1x_2 genera una parábola; los términos impares (B, D, etc.) son asimétricos en x y ocasionan ondulación de la curva; los términos pares (C, E, etc.) son simétricos en x aplanando o afilando a la parábola, como se observa en la figura 1 siguiente

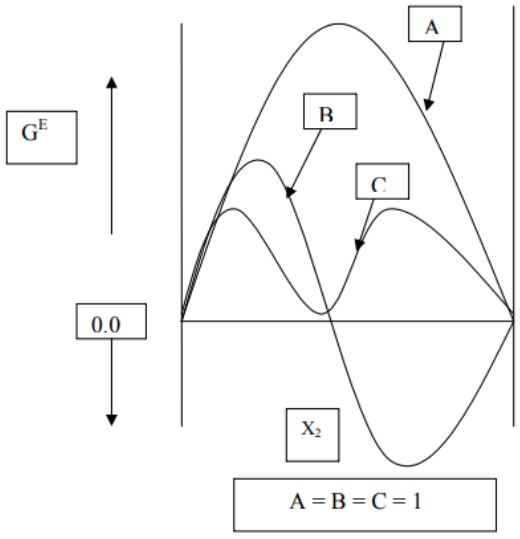


Figura 1. Comportamiento de la energía de exceso como función de los parámetros.

Metodología

El objetivo del presente trabajo es correlacionar la viscosidad de mezclas líquidas binarias a presión atmosférica con la teoría de Eyring y un modelo de solución como la expresión de Redlich Kister que sea capaz de reproducir el comportamiento de la viscosidad como función de la temperatura.

Para esto se recopilo de la literatura un total de 385 mezclas binarias con datos experimentales de viscosidad dinámica reportados en la literatura.

Considerando que los sistemas ideales se pueden representar con expresiones sencillas, como las ecuaciones de la (7) a (9), el interés del presente trabajo es estudiar la desviación de la idealidad en mezclas binarias, por lo que se realizó una selección de mezclas binarias, eliminando todas aquellas con un comportamiento cercano a la idealidad, para esto se graficó la viscosidad experimental contra la fracción mol y si el sistema presentaba un comportamiento lineal como función de la composición no se tomaba en cuenta, pero cuando la mezcla presentara un comportamiento no lineal o un máximo o mínimo se seleccionaba, obteniendo un total de 35 mezclas binarias con comportamiento fuertemente no ideal.

Para la aplicación del modelo de viscosidad como se plantea en el presente trabajo, se recopilo de la literatura los datos experimentales de densidad y viscosidad de las 35 mezclas líquidas binarias y la viscosidad de los componentes puros involucrados en cada mezcla.

Las 35 mezclas seleccionadas se presentan en la tabla 1. En la misma se detallan las temperaturas a las que se encuentran reportados los valores de viscosidad de la mezcla líquida y el número de valores experimentales de viscosidad reportados para cada mezcla.

Tabla 1. Mezclas binarias no ideales seleccionadas.

Mezcla	No. de datos	T/K	Referencia
Acetona+Agua	75	293.2, 298.2, 303.2, 310.9, 323.2	Dizechi- Marschall(1982)
Etanol+Agua	74	283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2	Dizechi- Marschall(1982)
Metanol+Agua	74	283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2	Dizechi- Marschall(1982)
2-Butanol+ Decano	39	293.2, 298.2, 303.2	González et al.(2004)
2-Butanol+ Dodecano	39	293.2, 298.2, 303.2	González et al.(2004)
Ciclopentano + Etanol	11	293.2, 298.2, 303.2	González et al. (2006)
Etenilbenceno+ Cloroformo	33	303.2, 311.2, 319.2	Aminabhavi y Patil(1998)
Etenilbenceno+ N,N-Dimetilformamida	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi y Patil(1998)
Etenilbenceno+ Tetrahidrofurano	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi y Patil(1998)
Metil acetoacetato + 1-Butanol	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil acetoacetato + 1-Propanol	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil acetoacetato + 1-Propanol-2-Metil	32	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil acetoacetato + 2-Propanol	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil Acetoacetato + Etanol	29	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil acetoacetato + Metanol	33	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Metil acetoacetato + Pentanol	32	298.2, 303.2, 308.2	Aminabhavi et al. (1993)
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+1-Propanol	22	298.2, 303.2, 308.2	Nikam et al. (1996)
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+2-Metil-1-Propanol	22	298.2, 303.2	Nikam et al. (1996)
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+2-Propanol	22	298.2, 303.2	Nikam et al. (1996)
1,1,1-Tricloroetano + Metilacetato	18	298.2, 303.2	De Lorenzi et al. (1995)
1-Clorohexadecano + Metilciclohexano	5	298.2	Petrino et al. (1995)
1-Proponal + Agua	12	298.2	Dizechi- Marschall(1982)
2-Bromobutano + n-Hexane	9	303.2	Heric-Brewer(1967)
Ciclohexano + 2-Propanol	10	298.2	Wel y Rowley (1984)
Ciclohexano + Benceno	11	293.2	Papaioannou et al.(1991)
Ciclohexano + Etanol	39	298.2	Papaioannou et al.(1991)
Cloroformo + Metanol	24	298.2	Wel y Rowley (1984)
Hexilacetato + Etanol	14	298.2	El-Banna(1997)
Metilacetato + Cloroformo	10	298.2	Wel y Rowley (1984)
n-Heptano + 2-Butanona	10	297.8	Schrod y Akel (1989)
Pentilacetato + Etanol	14	298.2	El-Banna(1997)
Propil-propionato + Metilciclohexano	9	298.2	Petrino et al. (1995)
Trietilamina + Etanol	10	298.2	Kumar et al.(1981)
Trietilamina + Cloroformo	10	298.2	Wel y Rowley (1984)
Trietilamina + Metanol	12	298.2	Kumar et al.(1981)

Como ya se explicó con anterioridad, la viscosidad ideal de la mezcla puede aproximarse con diferentes ecuaciones 7 a 9, para la realización del presente trabajo se optó por emplear la expresión propuesta por Kendall y Monroe.

Para el cálculo de la energía de Gibbs de exceso (ecuación 17), se requiere calcular los coeficientes de actividad (γ_i), las expresiones para los coeficientes de actividad en un sistema binario se indican a continuación:

$$RT\ln\gamma_1 = a^{(1)}x_2^{\,2} + b^{(1)}x_2^{\,3} + c^{(1)}x_2^{\,4} + d^{(1)}x_2^{\,5} + \ldots \quad (15)$$

$$RT\ln\gamma_2 = a^{(2)}x_1^{\,2} + b^{(2)}x_1^{\,3} + c^{2}x_1^{\,4} + d^{2}x_1^{\,5} + \ldots \quad (16)$$

que se sustituyen en la siguiente expresión para calcular la G^E:

$$G^E = x_1\ln(\gamma_1) + x_2\ln(\gamma_2) \quad (17)$$

Como se mencionó anteriormente se puede asumir una equivalencia entre la energía libre de activación de exceso y la energía libre de Gibbs por mezclado (Martins et al., 2000). La expresión de la energía libre de activación se obtiene a partir de la ecuación (6):

$$G^E = \ln(\eta_{exp}v_{exp}) - \ln(\eta_{ideal}v_{ideal}) \quad (18)$$

Los coeficientes A, B, C y D de la ecuación (10) se requieren para el cálculo de los coeficientes de actividad con los que se determina el valor de la G^E de la ecuación (17), esta G^E debe tomar el mismo valor que el obtenido con la ecuación (18) que se obtienen de la diferencia del valor experimental de viscosidad de la mezcla y el valor de la viscosidad de la mezcla ideal. La viscosidad de la mezcla ideal se calcula con los valores de la viscosidad de los componentes puros empleando la ecuación (7). Para la obtención de los valores de los parámetros A, B, C y D se lleva a cabo minimizando la diferencia entre la viscosidad experimental y la viscosidad calculada con el modelo para todos los datos de cada mezcla binaria:

$$\min f = \sum_i^{N_p}\left[\frac{\eta_{i,\exp}(x,T,P) - \eta_{i,cal}(x,T,P)}{\eta_{i,\exp}(x,T,P)}\right]^2 \quad (19)$$

El estudio estadístico de los resultados obtenidos incluye la obtención de la desviación porcentual relativa, la desviación absoluta, la desviación absoluta promedio, el bias y la desviación estándar de los resultados obtenidos con el modelo. En los resultados que se presentan, donde se realiza la comparación de la correlación del modelo con los datos experimentales, es importante definir las siguientes cantidades:

Desviación Porcentual Relativa

$$Desv(i) = 100\left(\frac{\eta_{\exp} - \eta_{cal}}{\eta_{\exp}}\right) \quad (20)$$

Desviación Absoluta

$$Desv\ abs(i) = \left|Desv(i)\right| \quad (21)$$

Desviación Absoluta Promedio

$$DAP = \frac{1}{N_p}\sum_{i=1}^{N_p} Desv\ abs(i) \quad (22)$$

Bias

$$Bias = \frac{1}{N_p}\sum_{i=1}^{N_p} Desv(i) \quad (23)$$

y la desviación estándar

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{Np}\left((\eta_{expi} - \eta_{cal,i})^2\right)}}{Np} \quad (24)$$

Donde:
σ es la desviación estándar.
Np es el número de datos presentes para la mezcla.
η_{expi} es el valor de la viscosidad reportado en la literatura.
$\eta_{cal,i}$ es el valor de la viscosidad calculado por el modelo.
$\sum_{i=1}^{Np}\left((\eta_{expi} - \eta_{cal,i})^2\right)$ es la suma de todos los puntos de la mezcla del cuadrado de la diferencia entre la viscosidad experimental y la calculada.

La búsqueda de los parámetros A, B, C y D de la ecuación de Redlich Kister, no es otra cosa que realizar un proceso de optimización multidimensional. El proceso de optimización es aquel en que una o un conjunto de variables se modifican de tal forma que se minimice o maximice la función objetivo, la optimización comúnmente tiene el propósito de desarrollar un modelo de un sistema físico que permita identificar el óptimo del diseño físico. Como el objetivo es correlacionar la viscosidad de mezclas líquidas binarias que sea capaz de reproducir el comportamiento de la viscosidad como función de la temperatura, requiere de encontrar los valores adecuados de los parámetros A, B, C y D que minimicen la desviación del valor experimental con el calculado con el modelo.

En la literatura encontramos un número considerable de algoritmos de optimización multidimensional empleados para resolver este tipo de problema, por lo que en el presente trabajo se realizó un estudio de cuatro diferentes métodos de optimización, para determinar cuál produce los mejores resultados con la menor desviación absoluta promedio, en el menor tiempo. Cada uno de los algoritmos de optimización multidimensional se programó en Fortran.

Algoritmos de optimización

Matemáticamente hablando, la optimización (programación matemática) es la selección del mejor elemento (con respecto a algún criterio) de un conjunto de elementos disponibles. De forma general, la optimización incluye el descubrimiento de los "mejores valores" de alguna función objetivo dado un dominio definido; optimizar no es más que elegir, de entre todas las alternativas posibles, aquellas que se acomodan mejor a un problema específico. La forma más simple de una optimización consiste en maximizar o minimizar una función real tomando de forma sistemática valores de entrada y computando el valor de la función.

Es interesante notar que todos los problemas de optimización pueden resolverse minimizando, esto se debe a que el máximo de una función es igual al mínimo del negativo de esa función como se muestra en la siguiente figura. La generalización de la teoría de la optimización y técnicas para otras formulaciones comprende un área grande de las matemáticas aplicadas y la investigación de operaciones.

La optimización numérica de la función objetivo multivariable no lineal general requiere de técnicas eficientes y robustas (Dennis y Schbabel, 1996; Fletcher y Reeves, 1964; Gil et al., 1981). La eficiencia es importante porque estos problemas requieren un procedimiento de solución iterativo, el realizarse por prueba y error se vuelve poco práctico para más de tres o cuatro variables. La robustez (la capacidad de lograr una solución) es deseable porque la función no lineal es impredecible en su comportamiento; puede presentarse máximos relativos o mínimos, puntos de silla, regiones de convexidad, concavidad, etc.

La forma más simple de una optimización consiste en maximizar o minimizar una función real tomando de forma sistemática valores de entrada y computando el valor de la función. Es interesante notar que todos los problemas de optimización pueden resolverse minimizando, esto se debe a que el máximo de una función es igual al mínimo del negativo de esa función como se muestra en la figura 2.

En algunas regiones el algoritmo de optimización puede progresar muy lentamente hacia el óptimo, lo que requiere un consumo enorme de tiempo de cómputo. Afortunadamente, en la literatura existe una amplia experiencia en pruebas de programación no lineal, algoritmos para funciones no restringidas.

Los empleados en el presente trabajo son: método de direcciones conjugadas de Powell (1970), Nealder and Mead (1965) también conocido como “downhill simplex”, el de métrica variable que es básicamente una versión multidimensional del método de aproximaciones cuadráticas, los algoritmos de estos tres métodos se describen en Press et al. (1989).

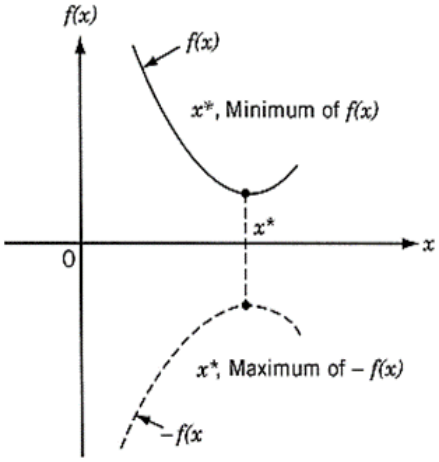


Figura 2. Negativo de una función f(x).

Finalmente, el método genético se implementó a partir del dominio público Pikaia optimization program (Paul, 2002), en este dominio se da una detallada explicación de los algoritmos genéticos.

Resultados y discusión

Dentro de las mezclas binarias que se reportan en la tabla 1, se tiene un total de veinte sistemas binarios con dos o más temperaturas, en un primer intento se aplicó el modelo propuesto en este trabajo y se encontró que los parámetros A, B, C y D no son capaces de reproducir adecuadamente la viscosidad del sistema binario en los casos en que el sistema binario cuente con dos o más temperaturas, obtenido en esta situación un error mayor a lo esperado, esto es consecuencia principalmente de que la G^E es función de la temperatura.

Para mejorar la desviación absoluta promedio de este tipo de mezclas y tener un modelo que represente adecuadamente las mezclas binarias no ideales que presentan valores de viscosidad a diferentes temperaturas, se optó por expresar los parámetros A, B, C y D como función de la temperatura. Se probaron diferentes funciones y las expresiones finalmente seleccionadas de los parámetros se dan a continuación:

$$A(T) = A_1 + \frac{A_2}{T^2} + \frac{A_3}{T^3} \quad (25)$$

$$B(T) = B_1 + \frac{B_2}{T^2} + \frac{B_3}{T^3} \quad (26)$$

$$C(T) = C_1 + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} \quad (27)$$

$$D(T) = D_1 + \frac{D_2}{T^2} + \frac{D_3}{T^3} \quad (28)$$

En el caso de que el sistema binario cuente con una sola temperatura se consideran igual a cero los términos A_2, A_3, B_2, B_3, C_2, C_3, D_2 y D_3. Como se mencionó anteriormente los métodos de optimización fueron programados en Fortran, donde se realiza la lectura de los datos de viscosidad de la mezcla binaria y el programa proporciona los valores parámetros optimizados de las ecuaciones (25) a (28) junto con la estadística que nos indica la desviación de los valores de viscosidad experimental comparada con la viscosidad calculada con el modelo.

A continuación, en la tabla 2 se presentan la G^E máxima para las 35 mezclas, la desviación estándar obtenida, %desviación absoluta promedio (DAP) y el número de datos de viscosidad experimental de cada mezcla a las diferentes temperaturas. Al evaluar el %DAP promedio de las 35 mezclas binarias se obtiene un valor de 0.85%, lo que indica una muy buena reproducibilidad de los valores de viscosidad experimentales con el modelo propuesto.

Se implementaron los diferentes algoritmos de optimización en el programa con el modelo propuesto, para determinar la confiabilidad de los algoritmos se realizó una prueba con el sistema metanol- agua que cuenta con un número de 74 datos de viscosidad a cinco diferentes temperaturas de 283 a 323 K, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

Se puede apreciar que los tres primeros algoritmos dan resultados similares con una DAP de 2.0, 2.99 y 2.39% para el método de Powell, Métrica Variable y Nelder Mead respectivamente, en el caso del método genético presenta una %DAP aproximadamente tres veces mayor a los algoritmos anteriores.

En cuanto al tiempo para llegar a la solución con los algoritmos de optimización Powell, Métrica Variable y Nelder Mead y genético, se realizó en 42948, 18.3, 35.0, y 5.6 segundos respectivamente, siendo el método de métrica variable el que obtuvo el menor tiempo y un resultado aceptable de la DAP. Considerando los resultados obtenidos se decidió utilizar el algoritmo de Nelder Mead en donde se obtiene una DAP baja y un tiempo razonable.

Tabla 2. Desviación absoluta promedio y G^E máxima (experimental y calculada) para las mezclas binarias seleccionadas.

Mezcla	*Número de datos*	*%DAP*	*Desviación estandar*	*G^E_{max} (exp)*	*G^E_{max} (calc)*
Acetona+Agua	75	5.39	0.071700	0.664	0.676
Etanol+Agua	74	1.43	0.080300	1.162	1.174
Metanol+Agua	74	3.02	0.119000	0.832	0.787
2-Butanol+ Decano	39	0.39	0.001120	-0.510	-0.505
2-Butanol+ Dodecano	39	0.35	0.002360	-0.422	-0.422
Ciclopentano + Etanol	11	0.43	0.000016	-0.189	-0.192
Etenilbenceno+ Cloroformo	33	0.35	0.000298	0.087	0.082
Etenilbenceno+ N,N-Dimetilformamida	33	0.32	0.000392	0.134	0.129
Etenilbenceno+ Tetrahidrofurano	33	0.39	0.000446	0.139	0.134
Metil acetoacetato + 1-Butanol	33	0.69	0.004830	-0.419	-0.415
Metil acetoacetato + 1-Propanol	33	0.53	0.004870	-0.408	-0.404
Metil acetoacetato + 1-Propanol-2-Metil	32	0.96	0.004870	-0.408	-0.339
Metil acetoacetato + 2-Propanol	33	0.39	0.001980	-0.527	-0.528
Metil Acetoacetato + Etanol	29	1.30	0.013500	-0.490	-0.474
Metil acetoacetato + Metanol	33	0.96	0.015100	-0.300	-0.286
Metil acetoacetato + Pentanol	32	0.41	0.000921	-0.300	0.289
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+1-Propanol	22	0.87	0.007180	-0.263	-0.259
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+2-Metil-1-	22	0.79	0.011000	-0.347	-0.340
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)+2-Propanol	22	0.97	0.008920	-0.353	-0.335
1,1,1-Tricloroetano + Metilacetato	18	0.11	0.000014	-0.084	-0.085
1-Clorohexadecano + Metilciclohexano	5	0.11	0.000003	-0.025	-0.027
1-Proponal + Agua	12	2.34	0.049600	0.895	0.908
2-Bromobutano + n-Hexane	9	3.50	0.000001	-0.123	-0.123
Ciclohexano + 2-Propanol	10	0.56	0.000360	-0.060	-0.055
Ciclohexano + Benceno	11	0.66	0.000277	-0.109	-0.114
Ciclohexano + Etanol	39	0.13	0.000148	-0.112	-0.112
Cloroformo + Metanol	24	0.87	0.001050	-0.121	-0.121
Hexilacetato + Etanol	14	0.13	0.000052	-0.036	-0.037
Metilacetato + Cloroformo	10	0.07	0.000002	0.082	0.082
n-Heptano + 2-Butanona	10	0.04	0.000001	-0.035	-0.034
Pentilacetato + Etanol	14	0.27	0.000184	0.027	0.019
Propil-propionato + Metilciclohexano	9	0.34	0.000055	-0.033	-0.032
Trietilamina + Etanol	10	0.21	0.000023	0.309	0.309
Trietilamina + Metanol	12	0.46	0.000174	0.124	0.120
Trietilamina + Cloroformo	10	0.05	0.000002	0.354	0.354

Tabla 3. Parámetros obtenidos de la expresión de Redlich Kister con los diferentes métodos para la mezcla binaria Metanol-Agua.

Variable	Powell	Métrica variable	Nelder Mead	Génetico
A	1.452	-4.783	-3.173	1.234
A2	-882.7	1086.0	978.6	0.0001
A3	385918.0	8.253	1315	1
B	0.205	-1.603	-1.59	-2.293
B2	-92.850	1086.00	715.5	0.0001
B3	-155660.0	-1.433	-353.4	1
C	44.860	0.872	-8.109	2.572
C2	-27701.0	236.600	2885	0.0001
C3	4403000.0	2.584	342.2	1
D	-74.890	-0.311	-0.07874	-2.991
D2	45625.0	-124.900	-205.4	0.005
D3	-6997000.0	0.163	1369	1
bias	-0.002	-0.0031	-0.0016	0.0806
sigma	0.105	0.1521	0.1246	3.2740
%DAP	2.00	2.99	2.39	6.51
tiempo/s	42948	18.3	35	5.6

Debido a la gran cantidad de resultados obtenidos, se presentan de forma gráfica los resultados obtenidos de 3 de las 35 mezclas que son: Metanol-Agua, 2-Butanol - Dodecano, Metilacetoacetato - 1- Propanol. En estos tres sistemas la viscosidad de cada mezcla binaria se reporta a diferentes temperaturas.

Metanol - Agua

A continuación, se presentan los resultados del sistema metanol-agua que cuenta con un total de 74 valores de viscosidad a cinco temperaturas, con la finalidad de analizar el efecto de la temperatura en la viscosidad y en la G^E. En la siguiente figura 3 se grafica la viscosidad de la mezcla como función de la fracción mol del metanol, donde los puntos son los valores experimentales y la línea continua lo obtenido con el modelo propuesto, en general se observa una buena reproducibilidad del comportamiento de la viscosidad y se tiene algunos puntos que se alejan ligeramente de lo obtenido por el modelo.

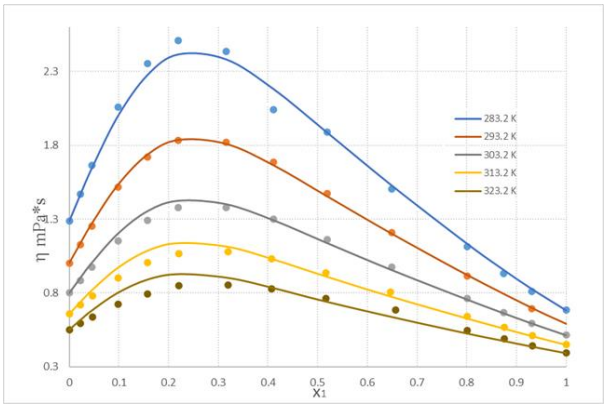


Figura 3. Viscosidad de la mezcla metanol/agua vs la fracción mol de metanol (x_1) a diferentes temperaturas.

En el caso de la energía de activación de exceso se puede observar que el modelo no puede reproducir adecuadamente todas las temperaturas, en donde las mayores temperaturas presentan la mayor desviación. Ver figura 4.

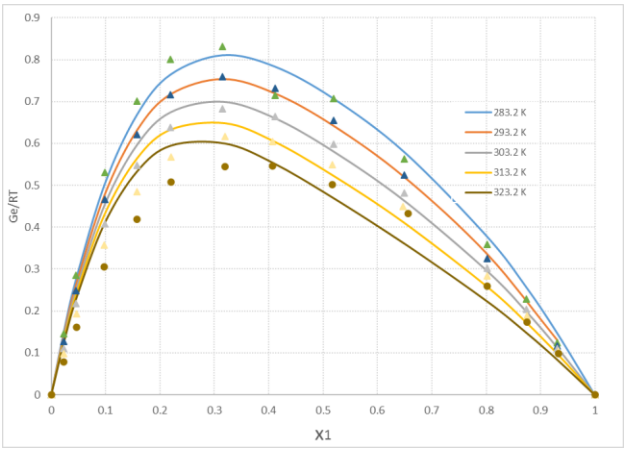


Figura 4. Energía de exceso para la mezcla metanol-agua vs la fracción mol de metanol (x_1) a distintas temperaturas.

Es importante mencionar que esta mezcla presenta una G^E máxima de 0.832 que es de los mayores valores de las 35 mezclas como se aprecia en la tabla 2, un valor alto de la G^E indica una alta desviación de la no idealidad, obteniendo una reproducibilidad aceptable.

2-Butanol - Dodecano

En el caso de la mezcla binaria 2-Butanol - Dodecano se puede observar que el comportamiento de la viscosidad con respecto a la fracción mol son reproducidas correctamente por el modelo, obteniéndose una DAP=0.39% a las 3 temperaturas. Ver figura 5.

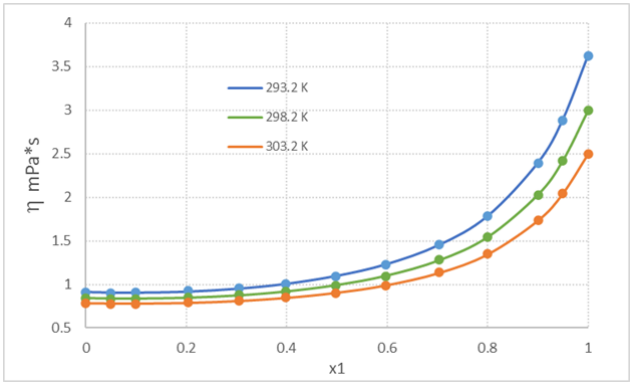


Figura 5. Viscosidad de la mezcla 2-Butanol - Dodecano vs la fracción mol 2-Butanol (x_1) a diferentes temperaturas.

Cuando el modelo reproduce correctamente los valores de viscosidad como en este sistema, se encuentra en el caso de la G^E de activación de la mezcla, el modelo es capaz de correlacionar adecuadamente su comportamiento, como se aprecia en la figura 6.

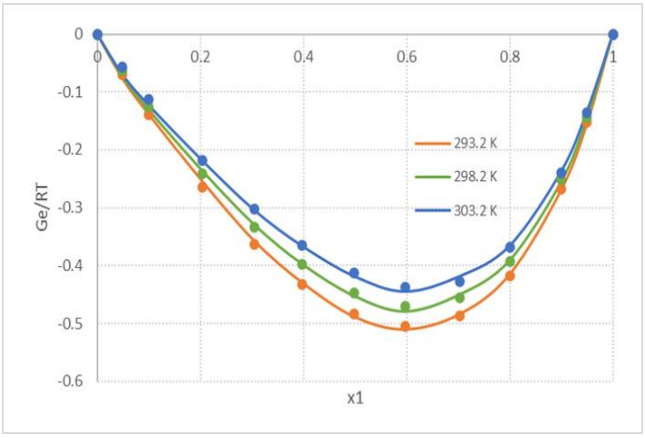


Figura 6. Energía de exceso vs la fracción mol de 2-Butanol (x_1) a distintas temperaturas.

Metilacetoacetato - 1-Propanol

En el caso del sistema Metilacetoacetato-1 Propanol la DAP fue de 0.53%, es un poco mayor al anterior sistema 2-Butanol - Dodecano y como se puede observar en la figura 7 existe una composición en el que los puntos quedan fuera de la curva y esto provoca un aumento en la DAP, aun así, el modelo es capaz de correlacionar adecuadamente el comportamiento de la mezcla en las diferentes temperaturas.

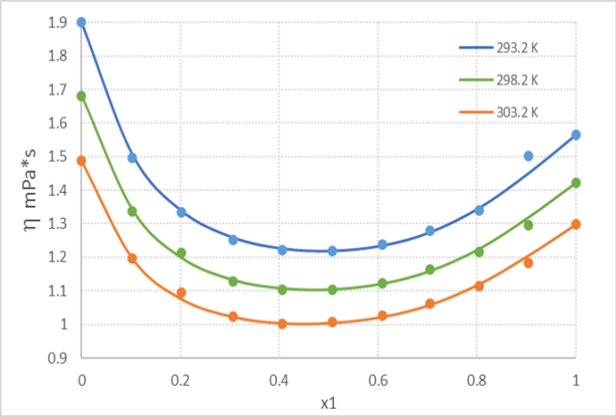


Figura 7. Viscosidad de la mezcla Metilacetoacetato-1-Propanol vs la fracción mol de Metilacetoacetato (x_1) a diferentes temperaturas.

Finalmente, la gráfica de la G^E de activación de la mezcla metilacetoacetato-1 propanol el modelo correlaciona el comportamiento de la G^E con ligeras desviaciones y esto probablemente tiene que ver con la composición con la viscosidad experimental de la figura 7, que se aleja del ajuste del modelo. La figura 8 muestra la energía de exceso vs la fracción mol de Metilacetoacetato (x_1) a distintas temperaturas.

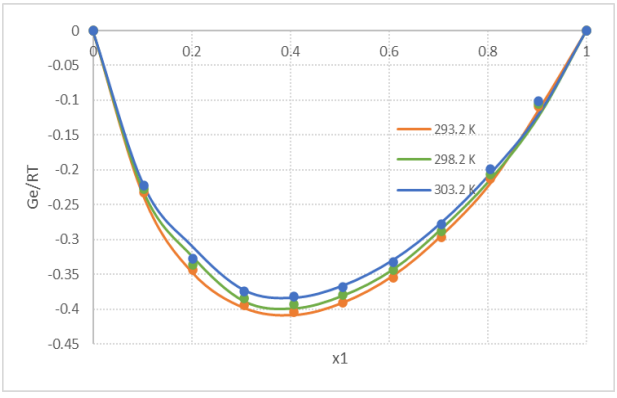


Figura 8. Energía de exceso vs la fracción mol de Metilacetoacetato (x_1) a distintas temperaturas.

Conclusiones

Las mezclas binarias de Metilacetoacetato con alcoholes son las que dan mejor correlación, las curvas no presentan grandes desviaciones de la idealidad y la desviación absoluta propiedad se mantienen por debajo del 1%. Las mezclas binarias alcohol-agua son las que se alejan más de la idealidad con una mayor G^E de activación y las que presentan la mayor desviación absoluta promedio al aplicar el modelo con un intervalo de 3 a 5%, aun así, la correlación para la mezcla metanol-agua da buenos resultados.

En los casos donde se tiene una sola temperatura en la mezcla binaria, no requiere parámetros como función de la temperatura en la expresión de Redlich-Kister. De los resultados obtenidos de la G^E máxima para las 35 mezclas, se obtiene su mayor valor a la temperatura más baja, con una fracción molar cercana al 0.50, generalmente entre 0.4 y 0.6.

El método de Nealder Mead si bien no es el que obtiene los mejores resultados en todos los casos, es el que se decidió utilizarse debido a que la DAP obtenida no difiere considerablemente del método de Powell en donde se obtiene las menores desviaciones, pero el tiempo en el que converge es mucho menor comparado al método de Powell de direcciones conjugadas, de un orden de más de mil veces.

El modelo de viscosidad propuesto, tras considerar el efecto de la temperatura en los parámetros fue capaz de correlacionar de forma aceptable todas las mezclas estudiadas en este trabajo. La exactitud de las viscosidades experimentales afecta de forma considerable el poder correlativo del modelo, por ejemplo, donde se observa gráficamente valores experimentales de viscosidad que no siguen el comportamiento de la mayoría, el modelo presenta una mayor desviación.

Referencias

Aminabhavi, T. M., Aralaguppi, M. I., Harogoppad, S. B., & Balundgi, R. H. (1993). Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Speeds of Sound for Methyl Acetoacetate + Aliphatic Alcohols (C1–C8). *Journal of Chemical and Engineering Data*, *38*(1), 31–39.

Aminabhavi, T. M., & Patil, V. B. (1998). Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Ethenylbenzene with N,N-Dimethylacetamide, Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamide, 1,4-Dioxane, Dimethyl Sulfoxide, Chloroform, Bromoform, and 1-Chloronaphthalene in the Temper. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *43*(4), 497–503.

Bingham, E. C. (1922). *Fluidity and Plasticity*; McGraw-Hill: New York.

Bird, R. B. Stewart W. E. y Lighfoot E. N. (2006) Fenómenos de transporte, Segunda ed., México: Limusa Wiley.

Cao, W.; Fredenslund, Aa.; Rasmussen, P. (1992). Statistical Thermodynamic Model for Viscosity of Pure Liquids and Liquid Mixtures. Ind. Eng. Chem. Res. 31, 2603.

Cronauer, D. C.; Rothfus, R. R.; Kernmore, R. I. (1965). Viscosity and Density of the Ternary Liquid System Acetone-Benzene- Ethylene Dichloride. *J. Chem. Eng. Data* 10, 131.

De Lorenzi, L., Fermeglia, M., & Torriano, G. (1995). Densities and Viscosities of 1,1,1-Trichloroethane with 13 Different Solvents at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *40*(6), 1172–1177.

Dennis, J. E.; and R. B. Schnabel. (1996). *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Dizechi, M., & Marschall, E. (1982). Viscosity of Some Binary and Ternary Liquid Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *27*(3), 358–363.

El-Banna, M. M. (1997). Densities and viscosities for mixtures of pentyl acetate and hexyl acetate with normal alkanols at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *42*(1), 31–34.

Eyring, H., (1936). Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem Phys*. **4**: 283.291.

Fletcher, R.; and Reeves C. M. (1964). Function Minimization by Conjugate Gradients. *Comput J.* ***7:*** 149-154.

Gill, P. E.; W. Murray; and M. H. Wright. (1981). *Practical Optimization.* Academic Press, New York.

González, B., Domínguez, A., & Tojo, J. (2004). Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C8, C 10, and C12) at several temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *36*(4), 267–275.

González, B., Calvar, N., Domínguez, Á., & Tojo, J. (2007). Dynamic viscosities of binary mixtures of cycloalkanes with primary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *39*(2), 322–334.

Heric, E. L., & Brewer, J. G. (1967). Viscosity of Some Binary Liquid Nonelectrolyte Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *12*(4), 574–583. http://doi.org/10.1021/je60035a028

Hernández-Galván M. A. (1985). Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor a Bajas Presiones y su Tratamiento Termodinámico. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B. (1954). Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York.

Kendall, J.; Monroe, P. The Viscosity of Liquids. II. (1917). The Viscosity-Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures. *J. Am. Chem. Soc. 39*, 1787.

Kumar, A., Prakash, O., & Prakash, S. (1981). Ultrasonic velocities, densities, and viscosities of triethylamine in methanol, ethanol, and 1-propanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *26*(1), 64–67.

Martins, R. J.; Márcio, M. J. E. M.; Barcia, O. E. Excess Gibbs Free Energy Model for Calculating the Viscosity of Binary Liquid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, *39* (3), 849–854.

Méndez Mandujano C. (2014). Modelamiento de viscosidades de mezclas, CDMX, Universidad Autónoma Metropolitana.

Mehrotra, A.K.; Monnery, W.D.; Svrcek, W.Y. (1996). A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 117: 344–355.

Monnery, W.D.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. (1995). Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods. *Can. J. Chem. Eng.* 73: 3-40.

Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.* 1965, *7* (4), 308–313.

Nikam, P. S., Jadhav, M. C., Hasan, M., Chemistry, P., College, M. S. G., & Camp, M. (1996). Density and Viscosity of Mixtures of Dimethyl Sulfoxide + 303.15 K. *Engineering*, *2*(1), 1028–1031.

Páez M. S. y Vergara M. K., (2012) Propiedades volumétricas de la mezcla N,N-Dimetilformamida + 1-Propanol a diferentes temperaturas, Revista colombiana de química, vol. 41, 2012, pp. 75-88, 2012.

Papaioannou, D., Panaylotou, C., & Evangelou, T. (1991). Dynamic Viscosity of Multicomponent Liquid Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *36*(1), 43–46.

Petrino, P. J., Gaston-Bonhomme, Y. H., & Chevalier, J. L. E. (1995). Viscosity and Density of Binary Liquid Mixtures of Hydrocarbons, Esters, Ketones, and Normal Chloroalkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *40*(1), 136–140.

Poling, E.; Prausnitz, J.; O´connell J. (2000). The Properties of Gases and Liquids. 5th ed., McGraw Hill, New York.

Powell, M. J. D. (1970). A New Algorithm for Unconstrained Optimization Academic Press 31–65.

Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vettering, W. T.; Flannery, B. P. NUMERICAL RECIPES The Art of Scientific Computing Third Edition. *Cambridge Univ. Press* 2007.

Przezdziecki, J.W.; Sridhar, T. (1985). Prediction of liquid viscosities, *AIChE J*. 31: 333–335.

Reid, R.C.; Prausnitz J.M.; Poling B. E. (1987). The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., Mc-Graw-Hill, New York.

Redlich, O.; Kister, A. T. (1948). Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem. 40* (2), 345–348.

Schrod, J. T., & Akel, R. M. (1989). Binary Liquid Viscosities and Their Estimation from Classical Solution Thermodynamics. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *34*(1), 8–13.

Wel, I. C., & Rowley, R. L. (1984). Binary Liquid Mixture Viscosities and Densities. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *29*(3), 332–335.

Uso de una red neuronal artificial para la predicción de viscosidades de líquidos iónicos a alta presión

Hernández Galván Miguel Ángel*, Padilla Romero Haydeé Carolina

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx ORCID: 0000-0002-8379-4349

Recibido:
16/mayo/2023

Aceptado:
27/septiembre/2023

Palabras clave:
Viscosidad,
líquido iónico,
red neuronal

Keywords:
Viscosity,
ionic liquid,
neural network

RESUMEN

En la industria química, la viscosidad es una de las propiedades de transporte importantes en el diseño y desarrollo de procesos industriales. El estudio de los líquidos iónicos (Lis) ha tomado especial interés a nivel industrial debido a las propiedades que poseen, a diferencia de los líquidos comunes, los LIs se distinguen por tener volatilidades extremadamente bajas y por ende presiones de vapor casi nulas, sin embargo, una de las limitantes de su uso, es la falta de información. En el presente trabajo se aplicó una metodología con una Red Neuronal Artificial (RNA) para la predicción de la viscosidad de 19 LIs de dos bases diferentes (imidazolio y pirrolidinio), en un intervalo de temperatura que va de 253.15 a 433.15 K y de presión de 0.1 MPa a 150 MPa obteniendo una buena reproducibilidad de los valores de viscosidad con una desviación absoluta promedio del 5.02%.

ABSTRACT

In the chemical industry, viscosity is an important transport property in the design and development of industrial processes. The study of ionic liquids (LIs) has taken special interest at industrial level due to the properties they possess, unlike common liquids, LIs are distinguished to have an extremely low volatilities and therefore low vapor pressures, however, one of the limitations of its use, is the lack of information. In the present work, a methodology was applied with an Artificial Neural Network (RNA) for the prediction of the viscosity of 19 LIs of two different bases (imidazolium and pyrrolidinium), in a temperature range from 253.15 to 433.15 K and pressure from 0.1 MPa to 150 MPa, obtaining a good reproducibility of the viscosity values with an average absolute deviation of 5.02%.

Introducción

En el caso de procesos químicos, tanto para la producción y/o simulación, es indispensable conocer las propiedades físicas y químicas de las sustancias que se utilizan para dicho proceso. Entre las distintas propiedades se encuentra la viscosidad, que es un parámetro de impacto directo en los costos de transporte del fluido en los equipos de proceso. La viscosidad se puede definir como la medida de la resistencia de un fluido a la deformación (Viswanath, 2007), esta propiedad se establece como una de las más importantes para la ingeniería química, dado que es determinante en los cálculos de mecánica de fluidos, el diseño de equipos de operación y operaciones unitarias, y en la transferencia de masa y calor, (Welty,1994).

Existen publicaciones en la literatura relacionadas con el desarrollo de modelos para la correlación de viscosidades en la fase líquida, pero son contados los que son aplicables a líquidos iónicos en los que se emplean ecuaciones de estado para la correlación o predicción de la viscosidad (Ruiz, 2009; Valderrama et al., 2019). Algunos autores han demostrado un buen desempeño de las ecuaciones de Vogel-Tamman-Fulcher (Vogel (1921), Tamman (1926) y Fulcher (1925)) y de Litovitz (1952) para la determinación de viscosidades de LIs a presión atmosférica y de la ecuación tipo Tait (Kashiwagi y Makita (1982)) usada para altas presiones; la desventaja de estas, es que requieren de varios parámetros ajustados para cada fluido de interés. Por otro lado, en la literatura existe la aplicación de redes neuronales que se han utilizado para la correlación de propiedades de líquidos iónicos (Galindo, 2011; Paduszynski y Domańska, 2014),

Con el presente trabajo se pretende aportar una metodología capaz de predecir la viscosidad de LIs con el empleo de una Red Neuronal Artificial (RNA), cuando no se cuenten datos experimentales de líquidos iónicos. En muchas ocasiones es difícil disponer de los valores experimentales y las propiedades de las sustancias implicadas en el diseño bajo todas las condiciones de temperatura, presión y composición requeridas, se hace evidente la utilidad de disponer de métodos de cálculo confiables para estimarlas, disminuyendo la gran cantidad de experimentos que se necesitaría realizar. El diseño de una Red Neuronal es un procedimiento que requiere análisis y un razonamiento que permita descubrir los descriptores adecuados para el ajuste de los parámetros de la RNA y realizar un entrenamiento adecuado y obtener una excelente capacidad predictiva. Para el diseño de la RNA en el presente trabajo se correlacionó empleando como descriptores de entrada la estructura de las moléculas y sus propiedades críticas de los LIs.

Al utilizar las Redes Neuronales se reduce el tiempo y costo que se requeriría para obtener experimentalmente las propiedades buscadas. Las Redes Neuronales Artificiales se han aplicado en casos donde el modelado matemático se dificulta debido al alto número de variables que intervienen y el desconocimiento de la interrelación entre las mismas (Cárdenas y Giraldo, 2017; Cevallos, 2008; Paduszynski y Domańska, 2014; Valderrama et al., 2019; Buendía, 2015).

Líquidos iónicos

La viscosidad de los líquidos iónicos (LIs) son utilizados actualmente en diferentes sectores industriales, por las propiedades que poseen como lo es su baja presión de vapor, estabilidad térmica, baja inflamabilidad, hermeticidad e interacciones iónicas fuertes, sin embargo, una de las limitantes del uso de los líquidos iónicos es la falta de información. Por lo general la viscosidad de los líquidos iónicos es más alta que solventes convencionales, los líquidos iónicos son conocidos como sales líquidas que se encuentran en estado líquido a temperaturas menores a 100°C, constituidas de combinaciones de cationes y aniones, dando una gran cantidad de líquidos con diferentes propiedades físicas y químicas.

A medida que las investigaciones avanzan, los costos de los LIs son más bajos, las aplicaciones son cada vez más amplias, los LIs, no son considerados no solo como solventes, sino también como aditivos para antiestáticos, lubricantes y aislantes, entre otros; se han utilizado también como catalizadores, en la electroquímica y en la captura de gases como el vapor de mercurio y otros compuestos (Alvarez et al., 2012; Aguilar, 2013; Garcia et al., 2011; Greer et al., 2020; Perdomo et al., 2017; Zhao, 2006).

Metodología

Redes Neuronales Artificiales (RNA)

El objetivo de este trabajo es contribuir con un método de cálculo para la viscosidad dinámica de los líquidos iónicos de forma predictiva empleando una Red Neuronal Artificial para ser utilizados en los procesos industriales que involucren el uso de líquidos iónicos.

Las redes neuronales son modelos matemáticos que intentan reproducir el funcionamiento del sistema nervioso, constituidos por un conjunto de unidades llamadas neuronas o nodos conectados unos con otros, permiten obtener un modelo no explícito que relaciona un conjunto de variables de salida con un conjunto de variables de entrada.

Una RNA recibe una entrada, la procesa a través de un proceso matemático y retorna una salida. Posee un estado interno llamado nivel de activación, que recibe señales que le permiten, en su caso, cambiar de estado. Todas las RNA cuentan con funciones de activación no lineales que hacen que el potencial de la RNA para solucionar problemas de forma genérica sea eficiente. A la manera en la que las neuronas se conectan entre si se le denomina patrón de conectividad o arquitectura de la red.

Una parte importante de una RNA es el aprendizaje, basada en ejemplos, la capacidad de una RNA para resolver un problema estará ligada de forma fundamental al tipo de ejemplos del que se dispone en el proceso de aprendizaje. Ya que las RNA se caracterizan por aprender a partir de un conjunto de patrones de entrenamientos, es decir, es capaz de encontrar un modelo que ajuste los datos.

En el caso de la viscosidad de los líquidos iónicos, las bases que se tomaron en cuenta son imidazolio y pirrolidinio, dieciséis son base imidazolio y tres con base pirrolidinio, combinados con seis diferentes aniones, como se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Líquidos Iónicos considerados.

No.	LÍQUIDO IÓNICO	NOMBRE
1	[mbpy] [BF4]	1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate
2	[bmpy] [BF4]	1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate
3	[C10mim] [bti]	1-decyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide
4	[C1mim] [MSO4]	1,3-dimethylimidazolium methylsulfate
5	[C2mim] [BF4]	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
6	[C2mim] [bti]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide
7	[C2mim] [C6SO4]	1-ethyl-3-methylimidazolium hexylsulfate
8	[C2mim] [ESO4]	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
9	[C4mim] [BF4]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
10	[C4mim] [bti]	1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide
11	[C4mim] [PF6]	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
12	[C6mim] [BF4]	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
13	[C6mim] [bti]	1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide
14	[C6mim] [PF6]	1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
15	[C8mim] [BF4]	1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
16	[C8mim] [PF6]	1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
17	[P14] [bti]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide
18	[P14] [TPTP]	1-methyl-1-butylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
19	[PY1,1O2] [bti]	1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

A continuación, se describe el diseño de la RNA para la predicción de la viscosidad de líquidos iónicos a diferentes temperaturas, también se indica los parámetros que se eligieron para el diseño de la RNA, los descriptores de entrada, arquitectura, algoritmos de ajuste de los pesos, función de transferencia, coeficiente de correlación y desviación absoluta promedio (%DAP) que nos ayudan a conocer el rendimiento de la red.

Cabe mencionar que para diseñar una RNA hay que seguir una serie de pasos principalmente, que son:

- Crear y dar formato a los datos para entrenar y simular la RNA
- Diseñar la RNA
- Entrenar la RNA
- Simular la RNA

El diseño de la RNA es un procedimiento que requiere un análisis y un razonamiento que permita descubrir los descriptores adecuados y el ajuste de los parámetros de la RNA para obtener un buen entrenamiento y una óptima capacidad predictiva.

Para el diseño de la RNA en el presente trabajo se emplea la estructura de las moléculas junto con algunas propiedades críticas. Para diseñar, entrenar y simular la RNA se considera la herramienta de redes neuronales "nntool" de Matlab (Bealem et al., 2017) el método de empleo empieza con crear una base de datos conformada con los descriptores de entrada, los cuales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Descriptores de entrada.

No.	DESCRIPTOR	No.	DESCRIPTOR	No.	DESCRIPTOR
1	Im1			43	NH2
2	Im13	23	Br	44	N2F3O2
3	Py1	24	Cl	45	FeCl4
4	Py2	25	I	46	TCB
5	Pip11	26	MSO4	47	CH3O
6	Py135	27	N2SO3	48	CH2O
7	Pyr11	28	DCA	49	CHF2
8	Pyr13	29	CH2SO4	50	CF2
9	CH3	30	[CH2COO]–	51	(CH3)2PO4
10	CH2	31	FAP	52	[C(Tf)3]
11	aNCH3	32	CF3	53	triazole
12	aNCH2	33	C8SO4	54	H2PO4
13	cycNCH3	34	HSO4	55	Ph
14	cycNCH2	35	HCO2	56	aC-O
15	aCCH3	36	TCC	57	ba
16	cNCH3	37	Ace	58	glycinate
17	cNCH2	38	tca	59	PM (p/mol)
18	PF6	39	ClO4	60	Tc [K]
19	NTf2	40	AlCl4	61	Pc [bar]
20	BF4	41	BEI	62	Zc
21	NO3	42	DEP	63	T [K]
22	TfO			64	P[MPa]

En la tabla 3 se enlistan los líquidos iónicos estudiados, se indican el número de valores de viscosidad dinámica recopilados de la literatura para estos líquidos, el intervalo de temperatura y presión en el que se encuentran estos datos y el intervalo de la viscosidad para cada líquido iónico considerado.

Tabla 3. Intervalos de P, T y viscosidad de los Líquidos Iónicos considerados.

No.	LÍQUIDO IÓNICO	PM [g/mol]	PRESION (P) [MPa]		TEMPERATURA (T) [K]		VISCOSIDAD (η) [mPa*s]	
			min	máx	min	máx	min	máx
1	[bmpy] [BF4]	237.05	0.1	60	278.15	343.15	23.45	1281.00
2	[C10mim] [bti]	503.53	0.1	69	278.00	393.00	7.00	1137.37
3	[C1mim] [MSO4]	208.24	0.1	70	293.15	343.15	15.79	173.96
4	[C2mim] [BF4]	197.97	0.1	14	293.15	363.15	7.03	68.66
5	[C2mim] [bti]	391.32	0.1	70	263.15	388.15	4.69	484.07
6	[C2mim] [C6SO4]	292.40	0.1	75	283.15	373.15	17.14	1610.54
7	[C2mim] [ESO4]	236.30	0.1	75	253.15	388.15	8.02	9667.59
8	[C4mim] [BF4]	226.03	0.1	70	278.15	373.15	9.25	810.01
9	[C4mim] [bti]	419.37	0.1	60	273.15	393.15	4.77	425.79
10	[C4mim] [PF6]	284.18	0.1	50	293.15	413.15	6.80	747.25
11	[C6mim] [BF4]	254.08	0.1	70	283.15	368.15	10.95	1137.43
12	[C6mim] [bti]	447.43	0.1	70	283.15	433.15	3.19	367.52
13	[C6mim] [PF6]	312.24	0.1	40	293.15	363.15	25.89	1227.35
14	[C8mim] [BF4]	282.13	0.1	70	283.55	363.15	21.27	2612.10
15	[C8mim] [PF6]	340.29	0.1	70	298.15	363.15	31.63	2013.74
16	[mbpy] [BF4]	237.05	0.1	60	278.15	373.15	10.76	1381
17	[P14] [bti]	422.42	0.1	150	273.15	573.15	1.43	990.32
18	[P14] [TPTP]	587.28	0.1	75	283.15	373.15	13.39	594.16
19	[PY1,1O2] [bti]	424.39	0.1	150	258.15	373.15	7.83	585.76

Como se puede observar los datos de la viscosidad dinámica de los líquidos iónicos toman valores desde 1.43 a 9667 mPa*s, el intervalo de presión va de la presión atmosférica a 150 MPa y la temperatura de 278 a 573.15 K, lo que representa un intervalo muy amplio en la viscosidad y de la presión empleada en los líquidos iónicos, por lo que para cualquier tipo de modelo de viscosidad resulta difícil de predecir la viscosidad de un líquido con un porcentaje de desviación pequeño con estos intervalos de viscosidad, presión y temperatura. A partir de los líquidos iónicos de la tabla 3 se elaboró una base de datos para los 19 líquidos iónicos con los valores de la viscosidad experimental a las condiciones de presión y temperatura que se muestran en la tabla, obteniendo un total de 1796 valores de viscosidad experimental.

Los valores de la viscosidad de cada uno de los líquidos iónicos estudiados, se dividen en dos partes los que se emplean para el entrenamiento de la red y los que se utilizan en la simulación. La herramienta "nntool" despliega una ventana como se observa en la figura 1, la cual trabaja a través de matrices, la matriz se forma con los descriptores de entrada de cada uno de los líquidos iónicos y los valores de viscosidad a la presión y temperatura reportada en la literatura, la matriz utilizada está compuesta de 1796 renglones, donde en cada renglón se encuentra un valor de viscosidad con sus descriptores del líquido iónico, la matriz se divide en dos partes, la que se va a emplear como entrenamiento de la RNA y la que va a servir para la simulación, estas dos matrices se adicionan a la herramienta nntool en la sección input data y los valores de viscosidad se guardan en target data.

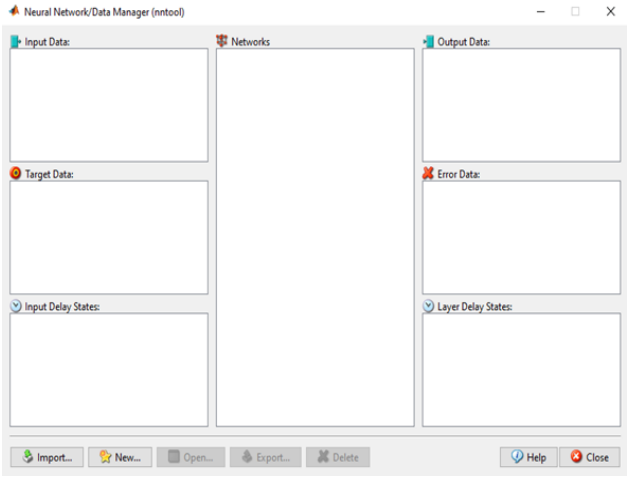


Figura 1. Neural Network Data Manager (nntool).

Posteriormente se crea una RNA (Create Network of Data) con el botón New, en donde se selecciona la arquitectura que se empleará (Networks), donde se asigna el algoritmo de ajuste de pesos (Training function), lo siguiente es escoger el rendimiento de la RNA (Performance function), el número de capas ocultas y por último la función de activación en cada capa.

Después de haber diseñado la RNA que se va a emplear en el cuadro de Networks, se procede a realizar el entrenamiento (Train Network) que nos proporciona un conjunto de gráficas que nos muestran la capacidad de representación de la red neuronal. Sí los resultados obtenidos por la red neuronal son los esperados, se procede a la simulación (predicción), en caso contrario se modifican los descriptores de entrada y el tipo de RNA hasta encontrar una baja desviación de la viscosidad experimental y la predicha con la RNA.

Resultados y discusión

Para determinar el número óptimo de capas, el número de neuronas y el tipo de función de activación adecuada, se proponen diferentes configuraciones y se analizan los resultados obtenidos proporcionados por la RNA. Para lo cual se realizó una serie de pruebas con la finalidad de seleccionar el adecuado número de capas ocultas, las funciones de transferencia que proporcionen la menor desviación del valor de viscosidad con el valor calculado con la RNA durante el aprendizaje de la red.

Es importante mencionar que no necesariamente una RNA con muchas capas ocultas proporciona una menor desviación, sino que en muchas ocasiones se requiere un número pequeño de capas para obtener un resultado aceptable.

La configuración de la RNA que se empleó en este trabajo aparece en la tabla 4. La arquitectura utilizada es Feedforward (FF) y las capas totales de la RNA es la suma de la capa entrada, la capa de salida y las capas ocultas, en este caso 4, es importante resaltar que los parámetros de la RNA se utilizan tanto para el entrenamiento, como para la predicción.

Tabla 4. RNA FeedForward con Dos Capas Ocultas.

PARAMETRO	NEURONAS		
	10	15	20
Capas:Entrada y salida	2	2	2
Capas ocultas	2	2	2
Capas totales: Entrada, salida, ocultas	4	4	4
Descriptores de entrada	64	64	64
neuronas en la primera capa	10	15	20
neuronas en la segunda capa	10	15	20
Función de Transferencia de la Primer Capa Oculta	tansig	tansig	tansig
Función de Transferencia de la Segunda Capa Oculta	tansig	tansig	tansig
Función de Transferencia de la Capa de Salida	purelin	purelin	purelin
Arquitectura de RNA	feedforward	feedforward	feedforward
Algoritmo de Entrenamiento	backpropagation	backpropagation	backpropagation
Algoritmo de Ajuste de Pesos	trainlm	trainlm	trainlm
Iteraciones	64	72	85
División de los Datos	dividerand	dividerand	dividerand
Función de Rendimiento	mse	mse	mse

En esta tabla, se registran los parámetros de la RNA con arquitectura FeedForward de 2 capas ocultas, variando el número de neuronas de 10, 15 y 20 neuronas en cada capa. Los resultados obtenidos al aplicar la RNA para determinar su correcta reproducibilidad son el coeficiente de correlación (R) y la Desviación Absoluta Promedio (DAP), estos se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Coeficiente de correlación (R) y DAP con RNA FeedForward con Dos Capas Ocultas.

No.Neuronas	ENTRENAMIENTO		SIMULACIÓN	
	R	%DAP	R	%DAP
10	0.9998	7.27	0.9975	9.74
15	1.0000	5.09	0.9988	6.20
20	0.9972	8.65	0.9907	17.11

Como se puede observar en la tabla 5, los resultados de la DAP de las RNA con 15 neuronas es la que presenta una DAP de 5.09% siendo el valor más bajo comparada con 10 y 20 neuronas.

Posteriormente se cambió la arquitectura Cascade Forward para realizar una comparación con la arquitectura FeedForward, para determinar la arquitectura que proporcione una DAP menor. Al igual que en la arquitectura FeedForward se varió el número de neuronas de 10 a 15 y a 20 neuronas en cada capa, con los demás parámetros iguales a los proporcionados en la tabla 4. La tabla 6 muestra la topología de las RNA CascadeForward con Dos Capas Ocultas.

Tabla 6. Topología de las RNA CascadeForward con Dos Capas Ocultas.

PARAMETRO	NEURONAS		
	10	15	20
Capas:Entrada y salida	2	2	2
Capas ocultas	2	2	2
Capas totales: Entrada, salida, ocultas	4	4	4
Descriptores de entrada	64	64	64
neuronas en la primera capa	10	15	20
neuronas en la segunda capa	10	15	20
Función de Transferencia de la Primer Capa Oculta	tansig	tansig	tansig
Función de Transferencia de la Segunda Capa Oculta	tansig	tansig	tansig
Función de Transferencia de la Capa de Salida	purelin	purelin	purelin
Arquitectura de RNA	cascadeforward	cascadeforward	cascadeforward
Algoritmo de Entrenamiento	backpropagation	backpropagation	backpropagation
Algoritmo de Ajuste de Pesos	trainlm	trainlm	trainlm
Iteraciones	29	25	19
División de los Datos	dividerand	dividerand	dividerand
Función de Rendimiento	mse	mse	mse

A los valores de viscosidad que proporciona la RNA se determinó su factor de correlación (R) y su Desviación Absoluta Promedio (DAP), estos dos últimos están registrados en la tabla 7.

Tabla 7. Coeficiente de correlación y DAP con RNA CascadeForward con Dos Capas Ocultas.

No.Neuronas	ENTRENAMIENTO		SIMULACIÓN	
	R	%DAP	R	%DAP
10	0.9972	26.25	0.9907	27.16
15	0.9961	30.30	0.9781	30.74
20	0.9869	25.22	0.9877	25.58

Como se puede observar en la Tabla 7, los resultados de la DAP de las RNA con 20 neuronas es la que presenta una DAP de 25.22% siendo el valor más bajo comparada con 10 y 15 neuronas, pero comparado con la arquitectura FeedForward se obtiene una DAP mucho menor de 5.09%, por lo que esta arquitectura con 15 neuronas es la que se utilizó en la predicción de las RNA y se describe con todos los parámetros utilizados en la tabla 8.

Tabla 8. RNA FeedForward con Dos Capas Ocultas.

PARAMETRO	NEURONAS
	15
Capas:Entrada y salida	2
Capas ocultas	2
Capas totales: Entrada, salida, ocultas	4
Descriptores de entrada	64
neuronas en la primera capa	15
neuronas en la segunda capa	15
Función de Transferencia de la Primer Capa Oculta	tansig
Función de Transferencia de la Segunda Capa Oculta	tansig
Función de Transferencia de la Capa de Salida	purelin
Arquitectura de RNA	feedforward
Algoritmo de Entrenamiento	backpropagation
Algoritmo de Ajuste de Pesos	trainlm
Iteraciones	72
División de los Datos	dividerand
Función de Rendimiento	mse

Esta RNA consta de una capa de entrada, dos capas ocultas y una capa de salida, la función de transferencia que se empleó es la función TANSIG para las capas ocultas y para la capa de salida la función PURELINE ya que los descriptores de entrada y objetivos (salidas deseadas) de la RNA fueron pre-procesados y post-procesados de forma que estas funciones son las que presentaron mejores resultados.

La RNA tienen un excelente desempeño en su utilización para la predicción de la viscosidad de los líquidos iónicos en un intervalo amplio de temperatura y presión. En la tabla 9 se reporta las desviaciones absolutas promedio obtenidas para cada uno de los líquidos iónicos y la desviación absoluta promedio considerando todos los líquidos.

Tabla 9. Desviación absoluta promedio (DAP) de la viscosidad líquida para los 19 Líquidos Iónicos estudiados.

No.	LÍQUIDO IÓNICO	%DAP
1	[bmpy] [BF4]	3.08
2	[C10mim] [bti]	6.09
3	[C1mim] [MSO4]	3.52
4	[C2mim] [BF4]	7.61
5	[C2mim] [bti]	5.79
6	[C2mim] [C6SO4]	1.83
7	[C2mim] [ESO4]	7.95
8	[C4mim] [BF4]	7.91
9	[C4mim] [bti]	4.77
10	[C4mim] [PF6]	5.10
11	[C6mim] [BF4]	6.23
12	[C6mim] [bti]	5.23
13	[C6mim] [PF6]	1.21
14	[C8mim] [BF4]	4.00
15	[C8mim] [PF6]	1.61
16	[mbpy] [BF4]	3.81
17	[P14] [bti]	8.65
18	[P14] [TPTP]	2.09
19	[PY1,1O2] [bti]	8.82

Para visualizar la capacidad predictiva de la Red Neuronal Artificial se graficó las viscosidades experimentales obtenida por diferentes autores y las viscosidades predichas por la RNA.

En las gráficas 2, 3 y 4 se gráfica la viscosidad contra la temperatura, a diferentes presiones para los líquidos iónicos 1-3 dimetilimidazolio metilsulfato, 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida y 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato respectivamente, donde los símbolos representan los valores experimentales de la viscosidad y la línea continua los valores predichos por la RNA.

Se puede apreciar la excelente reproducibilidad obtenida del modelo de los datos experimentales de baja presión a una alta presión de 70 MPa.

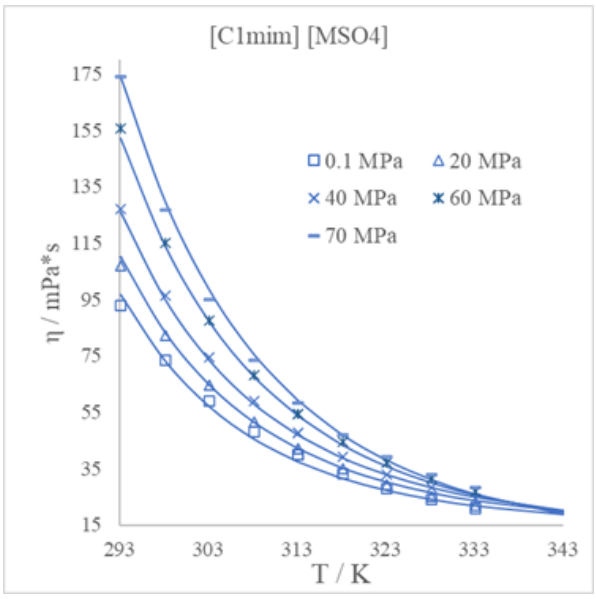


Figura 2. Variación de la viscosidad con la temperatura a diferentes presiones para el líquido iónico 1-3 dimetilimidazolio metilsulfato.

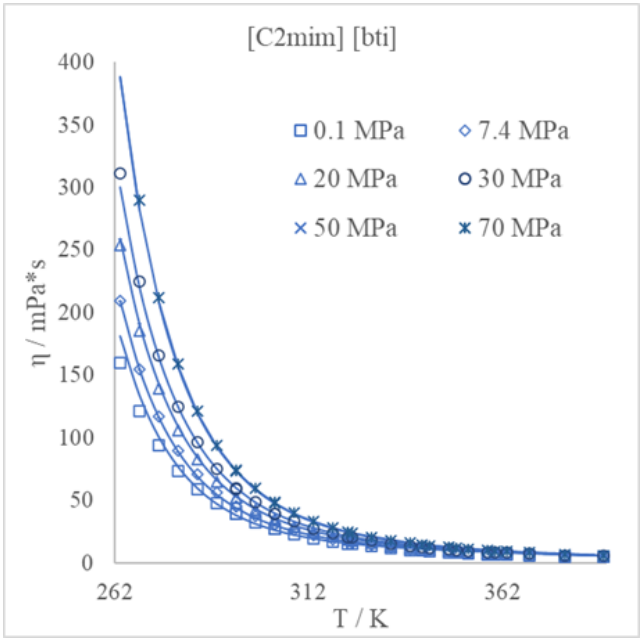


Figura 3. Variación de la viscosidad con la temperatura a diferentes presiones para el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida.

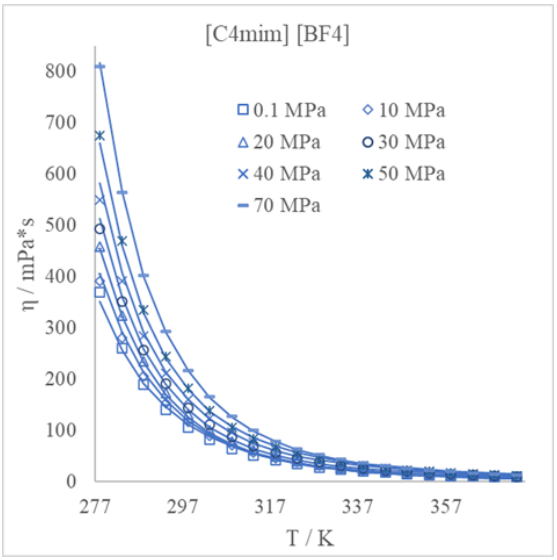


Figura 4. Variación de la viscosidad con la temperatura a diferentes presiones para el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.

En las figuras 5 y 6 se presenta la variación de la viscosidad contra la temperatura a diferentes presiones de los líquidos iónicos 1-butyl-1-metilpirrolidinio y 1-metoxietil-1-metilpirrolidinio con el anión bis[(trifluorometil)sulfonil]imida respectivamente, donde los símbolos representan los valores experimentales de la viscosidad y la línea continua los valores predichos por la RNA. En este caso se tiene un intervalo de presión mayor a los tres líquidos iónicos mostrados anteriormente, con un intervalo de 0.1 a 150 MPa, por lo que la reproducibilidad de la viscosidad disminuye.

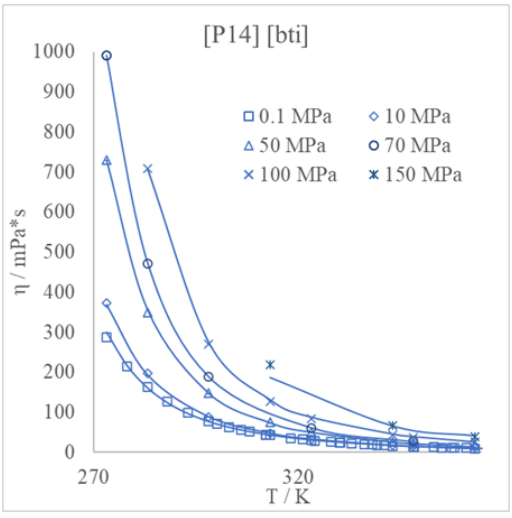


Figura 5. Variación de la viscosidad con la temperatura a diferentes presiones para el líquido iónico 1-butyl-1-metilpirrolidinio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida

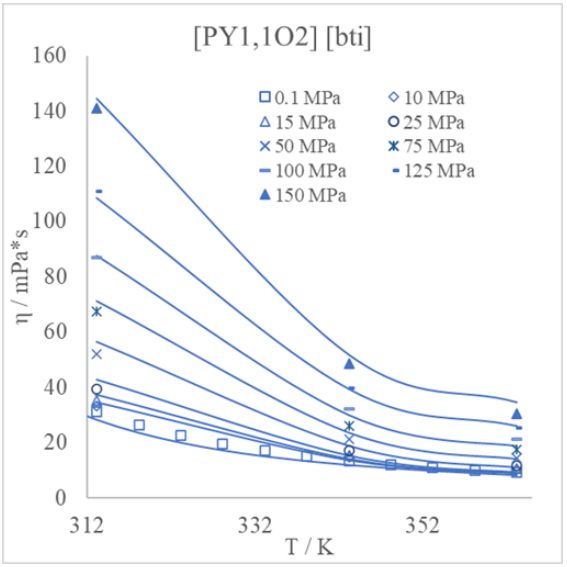


Figura 6. Variación de la viscosidad con la temperatura a diferentes presiones para el líquido iónico 1-metoxietil-1-metilpirrolidinio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida

Revisando la tabla 9, las desviaciones absolutas promedio obtenidas para cada uno de los líquidos iónicos que se presentan en las gráficas de la 1 a la 5 se obtuvo 3.5, 5.8, 7.9, 8.7 y 8.9% respectivamente.

Conclusiones

Al aplicar redes neuronales artificiales en la predicción de la viscosidad dinámica de diecinueve líquidos iónicos, donde dieciséis de ellos son base imidazolio, y tres con base pirrolidinio, combinados con seis diferentes aniones, en un intervalo de temperatura de 253.15 a 433.15 K y presión que va desde 0.1 MPa a 150 MPa, se obtuvo una desviación absoluta promedio de 5.02%. La aplicación de las redes neuronales artificiales empleó el software MATLAB, el cual resultó ser una herramienta útil para la predicción de la viscosidad dinámica de líquidos iónicos, utilizando el toolbox de Red Neuronal, que cuenta con diferentes algoritmos de entrenamiento, funciones de activación y arquitecturas que nos permiten seleccionar la arquitectura adecuada para la predicción de viscosidad dinámica de líquidos iónicos.

En el presente trabajo, de las diferentes configuraciones propuestas se seleccionó la RNA de arquitectura FeedForward con dos capas ocultas y 15 neuronas en cada capa oculta, una capa de entrada y una capa de salida, utilizando 64 descriptores de entrada, con algoritmo de entrenamiento backpropagation, además de utilizar la función de transferencia TANSIG en la primera y segunda capa oculta, mientras que en la capa de salida se utilizó la función de transferencia PURELIN, esta red usa un algoritmo de ajuste de pesos TRAINLM y MSE como función de rendimiento.

La RNA seleccionada se probó con un total de 1700 valores de viscosidad líquida en la base de datos, los parámetros anteriormente mencionados permitieron configurar una RNA capaz de predecir los valores de viscosidad dinámica de 19 líquidos iónicos en un intervalo amplio de temperatura de 298 K hasta 348 K y de presión que va desde 0.1 MPa a 150 MPa.

Referencias

Aguilar, Y. R. (2013). Líquidos iónicos, características, propiedades, usos y perspectivas, 1–66 [Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional].

Beale M.H., Hagan M.T., Demuth H.B. (2017). Neural Network Toolbox TM User 's Guide, Matlab.

Buendía Romero, I. E., (2015). Predicción de viscosidad dinámica de líquidos polares y no polares mediante una red neuronal artificial (RNA) [*Proyecto de integración en Ing. Química,* Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco].

Cárdenas Espinosa R. D., R. Giraldo Cárdenas (2017). "Identificación y control digital con redes neuronales para un sistema hidráulico", Revista *Vector*, Vol. 12, p. 32–39.

Cevallos Ampuero J. (2008). "Redes Neuronales de Base Radial aplicadas a la mejora de la calidad", *Industrial Data*, Vol. 11, p. 63-72.

Díaz Alvarez, J. C., Martínez Rey, R., Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. Revista *ION*, 25(1), 61-87.

Fulcher, G. S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc*., 8, 339-355.

Galindo Enciso R. F. (2011), Modelado de la tensión superficial de líquidos puros mediante una red neuronal artificial [Tesis Maestría en ciencias con especialidad en Ingeniería química, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas].

Garcia Bernal, E., De Los Rios A., P., Hernandez F., J., Larrosa-Guerrero, a, Ginestá, A., Sánchez, S., & Lozano L. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Jornadas de Introducción a La Investigación de La UPCT*, 66–68.

Greer, A. J., Jacquemin, J., & Hardacre, C. (2020). *Industrial aplications of Ionic liquids*. *Molecules* (Vol. 25).

Kashiwagi, H.; Makita, T. (1982). Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298-348 K at pressures up to 110 MPa, *International Journal of Thermophysics*, 3, 289-305.

Litovitz T. A. (1952). Temperature Dependence of the Viscosity of Associated Liquids *J. Chem. Phys.* 20,1088.

Paduszyński K., U. Domańska (2014). "Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network", *Journal of Chemical Information and Modeling*, Vol. 54, p. 1311−1324.

Perdomo, R. C., Manuel, T., & Hernández, R. (2017). Revisión del uso de líquidos iónicos en la industria de procesos: Aplicación a una biorrefinería [Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Madrid].

Ruiz Llamas A. (2009), Modelado de viscosidades dinámicas de líquidos iónicos [Tesis Maestría en ingeniería química, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas].

Tamman, G.; Hesse, W. (1926). The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids. *Anorg. Allg. Chem*., 156, 245-257.

Valderrama J. O., Cardona L. F., Rojas R. E. (2019). "Correlation and prediction of ionic liquid viscosity using Valderrama-Patel-Teja cubic equation of state and the geometric similitude concept. Part I: Pure ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 497, p.164-177,

Vogel, H. (1921). The low of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Phys. Z.*, 22, 645-646.

Welty J.R., (1994), Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa, Sexta Reimpresión, Ed. Limusa.

Zhao, H. (2006). Innovative application of ionic liquids as "green" engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*, 193, 1660-1677.

Simulación y análisis de sensibilidad de la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante Aspen Plus

Sánchez Orozco Raymundo*, Bernal Martínez Lina Agustina

Tecnológico Nacional de México TecNM, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, División de Ingeniería Química. Carretera Toluca – Atlacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín. Jocotitlán, Estado de México, C.P. 50700. México.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6570-8163

Recibido:
07/mayo/2023

Aceptado:
11/octubre/2023

Palabras clave:
Biodiésel, transesterificación homogénea, simulación

Keywords:
Biodiesel, homogeneous transesterification, simulation

RESUMEN

El biodiesel es un biocombustible producido a partir de grasas y aceites, constituye una alternativa viable y ecológica debido a la situación actual con los combustibles fósiles por sus elevados precios, inevitable agotamiento y nivel de contaminación. En este trabajo se estudió la producción de biodiésel a partir de trioleína vía catálisis ácida y básica. La relación aceite-metanol y concentración de catalizador fueron variadas para seleccionar las más favorables para el proceso. Se encontró que la variable con mayor efecto en el rendimiento de la reacción fue la relación aceite-metanol, favoreciéndose para bajas concentraciones de metanol, a las cuales se obtienen rendimientos superiores a 97%. La concentración y tipo de catalizador influyó de manera significativa en la eficiencia de la reacción. El biodiesel obtenido presentó una pureza de 99.73 y 99.35%p/p con el proceso de catálisis ácida y alcalina respectivamente.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel produced from fats and oils, and constitutes a viable and ecological alternative due to the current situation with fossil fuels because of their high prices, inevitable depletion and level of contamination. In this work, the production of biodiesel from triolein via acid and basic catalysis was studied. The conditions of oil-methanol ratio and catalyst concentration were varied to select the most favorable for the process. It was found that the variable with the greatest effect on the reaction yield was the oil-methanol ratio, being favored low methanol concentrations, at which yields higher than 97% were obtained. The concentration and type of catalyst had a significant influence the reaction efficiency. The biodiesel obtained presented a purity of 99.73 and 99.35%w/w with the acid and alkaline catalysis process, respectively.

Introducción

En los últimos años la producción y consumo de biodiesel a nivel internacional, ha adquirido mayor auge como resultado del encarecimiento del petróleo y sus derivados, los altos índices de emisiones contaminantes, así como la necesidad de impulsar el desarrollo sustentable (Schlosser et al., 2023; Ilknur et al., 2023; Khadijat et al., 2022). El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos que se obtiene de fuentes renovables, como aceites vegetales o grasas animales, a través de un proceso de transesterificación (Firoz, 2017). Esta reacción puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas. Se han realizado varios estudios utilizando diferentes aceites como materia prima, distintos alcoholes, al igual que una variedad de catalizadores, incluyendo catalizadores homogéneos como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y ácido sulfúrico, y catalizadores heterogéneos como las lipasas (Torkashvand et al., 2022). El biodiésel puede elaborarse a partir del aceite extraído de plantas oleaginosas como la colza, el girasol, la palma, la soja, y de plantas de origen marino como las algas (Postaue et al., 2022). También es posible fabricar biodiésel a partir de grasas animales, de las que se extraen los lípidos que después habrán de someterse a tratamiento (Menezes et al., 2022). El biodiésel extraído de aceites de cocina se trata de la opción más asequible y que más fomenta la economía circular y el reciclaje, pues consiste en utilizar aceite usado que proviene de los hogares, los negocios de hostelería o la industria agroalimentaria. El uso del biodiésel tiene como punto fuerte la reducción de elementos tóxicos emitidos hacia la atmósfera, lo que supone una mejora considerable del entorno social de las personas (Sousa Castro et al., 2022). La producción de biodiésel a nivel internacional se encuentra en distintas fases de desarrollo: en las primeras etapas de diseño, en los períodos finales de descripción del equipo o ya permanecen produciendo biodiésel. Las decisiones sobre el proceso específico que se utilizará, la materia prima que se emplea y la flexibilidad del proceso pueden influir en su eficiencia (Maestre Cambronel et al., 2022; Hernández y Díaz, 2018; Aiello Mazzarri et al., 2019). Por lo tanto, el modelado y la simulación del proceso de producción del biodiésel puede ser una vía para entender mejor cómo producir biodiésel en un contexto menos agresivo con el medioambiente. Lo anterior implica proponer un diagrama de flujo de procesos, asociado a un balance térmico y de materiales en simuladores que permitan un diseño eficiente de la transformación a cualquier nivel de optimización y fidelidad que se requiera.

En el presente trabajo se propone el uso del software ASPEN Plus para una mejor comprensión de los modelos y etapas asociados con la producción de biodiesel a nivel piloto. Por lo tanto, se evaluará la variación de parámetros operativos para averiguar cómo afectan en la separación a lo largo del proceso.

En este proyecto, se consideran dos modelos y configuraciones para producir biodiesel (catálisis ácida y catálisis básica). En cada caso, se diseña un modelo para el proceso de transesterificación, donde se realiza un estudio paramétrico para encontrar valores óptimos en los que se obtiene la máxima conversión. También se realiza un análisis de sensibilidad para analizar el comportamiento de las variables de mayor influencia involucradas en el proceso de síntesis y purificación del biodiésel.

Metodología

Modelo de simulación

Para simular las condiciones de operación del proceso de producción de biodiesel se utilizó el programa Aspen Plus v.11. El proceso de simulación comprende la selección de los componentes y el método de propiedades, la especificación de las reacciones, las condiciones de operación de los equipos involucrados y finalmente la determinación de la capacidad de producción de biodiésel (FAME). El modelo propuesto (figura 1) se evaluó en estado estacionario, por lo tanto, no se consideró la función de tiempo.

La selección del método de propiedades apropiado para efectuar la simulación se realizó considerando cuatro factores: la naturaleza de las propiedades de interés, la composición de las mezclas, rangos de presión y temperatura; así como la disponibilidad de parámetros. El método de propiedades elegido fue el no aleatorio de dos líquidos (NRTL), debido a que estudios previos presenta buenos resultados en las simulaciones de producción de biodiésel (Albuquerque et al., 2020).

Reacciones químicas

La reacción de transesterificación de la trioleína con metanol (Ec. 1) en presencia del catalizador (NaOH y H_2SO_4) ocurrió en un reactor estequiométrico. El flujo de alimentación de aceite (1000 kg/h) previamente calentado a 60 °C se mezcló con metanol y el catalizador correspondiente. Los productos de esta reacción son el éster metílico del ácido oleico (FAME o biodiésel) y el glicerol.

La cinética y la selectividad de la reacción de transesterificación se obtuvieron a partir de datos experimentales de la bibliografía (García Magallanes et al., 2019; Aiello Mazzarri et al., 2019). Para el sistema propuesto, se especificó un reactor continuo en ASPEN Plus® operado a 60 °C y 4 bar.

La conversión de trioleína en oleato de metilo se estableció para una conversión del 97%. Para mantener la relación molar adecuada, el metanol fresco se combinó en un mezclador con metanol reciclado. Los catalizadores NaOH y H_2SO_4 se añadieron de forma independiente y se mezclaron con el metanol fresco en un mezclador para posteriormente ingresar a un reactor estequiométrico. A continuación, el FAME (biodiésel), el glicerol y la materia prima sin reaccionar se dirigieron a la primera operación de separación en una torre de destilación.

$$C_{57}H_{104}O_6 + 3CH_3OH \rightarrow 3C_{19}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3 \quad \text{Ec. 1}$$
(Trioleína) (Metanol) (Biodiésel) (Glicerol)

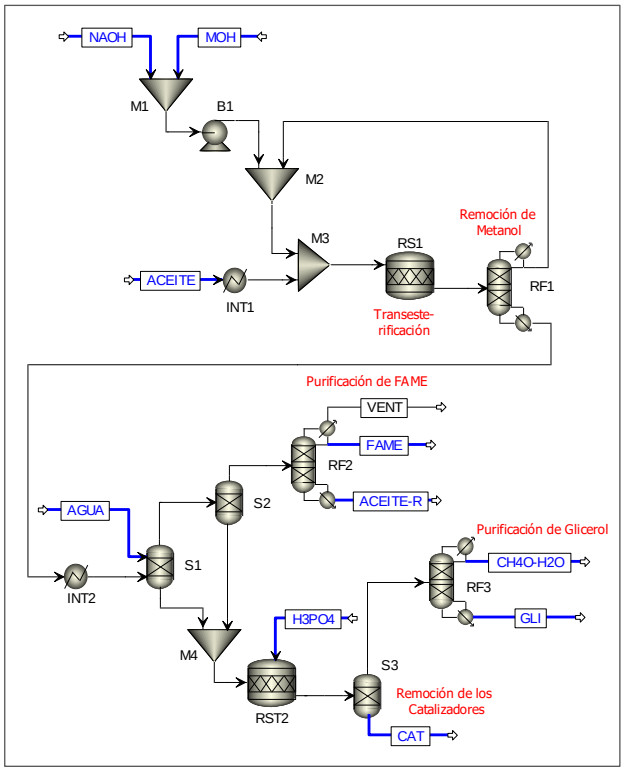


Figura 1. Modelo de simulación para la síntesis de biodiésel catalizado con NaOH.

Recuperación del metanol

Se utilizó una columna de destilación rigurosa en ASPEN Plus para modelar la separación del exceso de metanol de los productos FAME y glicerol.

Los parámetros de operación para esta columna fueron 2.0 bar de presión con 5 etapas teóricas para la separación y una relación de reflujo operativa equivalente a 2. La operación de la columna mantuvo el rehervidor operando por debajo de 115 °C. El metanol recuperado se recicló y mezcló con metanol fresco para utilizarlo de nuevo como materia prima para la reacción de transesterificación. El FAME concentrado y el glicerol de la corriente inferior ingresaron finalmente a la etapa de lavado con agua.

Separación del catalizador

La separación del hidróxido de sodio o ácido sulfúrico que sale en la mezcla del fondo de la columna de destilación se realizó en un reactor estequiométrico empleando ácido fosfórico y óxido de calcio para los procesos de catálisis alcalina y ácida respectivamente. Después se utilizó un separador que eliminó en la corriente líquida el fosfato de sodio o sulfato de calcio.

Lavado del biodiésel

El lavado con agua es bastante común en la industria para separar el FAME del subproducto glicerol, el catalizador y el exceso de metanol. Para esta unidad de separación, el agua se alimentó al separador con un caudal de aproximadamente 90 kg/h. La unidad de lavado fue capaz de eliminar todo el glicerol del producto FAME en la corriente inferior.

Separación del biodiésel

El FAME (biodiésel) después del lavado con agua es el producto de interés. Sin embargo, tras el lavado y la decantación, el agua residual y el metanol generaron el producto FAME con una pureza menor a 95%. Se utilizó una columna de destilación, que operó con 10 etapas teóricas y una relación de reflujo de 2, esto con el propósito de promover una pureza mayor de 99 %p/p del producto FAME.

El condensador de la columna de destilación operó como un condensador parcial, lo que significa que sólo se condensa una fracción del vapor generado en la columna. Esto permitió que los componentes metanol y agua permanecieran en la fase vapor, y que el producto FAME se condensara en la fase líquida. Idealmente, esto facilitó la extracción del biodiésel en la columna.

El producto FAME tiene un punto de ebullición más alto (asociado a su mayor peso molecular) y, por lo tanto, se condensó antes que los componentes metanol y agua (que tienen puntos de ebullición a temperaturas más bajas).

Recuperación de la glicerina

La etapa final de purificación del subproducto glicerol tuvo lugar en una unidad de separación. Toda el agua y el metanol se separaron del glicerol de la corriente de destilado superior. El producto de fondo de la columna de separación contiene glicerol puro, que puede venderse como subproducto de valor añadido. La columna operó con 5 etapas teóricas y 0.4 bar para lograr la separación del 100% de los componentes de glicerol y metanol/agua.

Resultados y discusión

Capacidad de la planta piloto y condicones de operación

El proceso fue diseñado recreando condiciones de operación a escala piloto, utilizando un flujo másico de 1000 kg/h de aceite. En el caso del catalizador alcalino se utilizó una mezcla de 92 %p/p metanol y 8.0 %p/p de hidróxido de sodio, mientras que para el catalizador ácido se empleó una mezcla de metanol y ácido sulfúrico de 57 y 43 %p/p respectivamente. Los principales equipos empleados y sus condiciones de operación se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Equipo de proceso y condiciones de operación.

Equipo	Función	Condiciones de operación
B1	Presurización de la mezcla MeOH/NaOH, MeOH /H_2SO_4	Presión de descarga, 4 bar
B2	Presurización del aceite	Presión de descarga, 4 bar
INT1	Calentamiento del aceite a la temperatura de reacción	60 °C, 4 bar
RSTOIC1	Reacción de transesterificación	80 °C, 4 bar
RADFRAC1	Remoción de metanol	5 etapas, condensador total, alim en etapa 4, presión de 2.0 bar, relación de reflujo 2
RADFRAC2	Purificación de biodiésel	10 etapas, alim en etapa 2, presión de 0.4 bar, relación de reflujo 4, condensador parcial V-L
RADFRAC2	Purificación de glicerol	6 etapas, alim en etapa 3, presión de 0.4 bar, relación de reflujo 2, condensador total
SEP3	Remoción de catalizador	1.1 bar

Composición, flujo y pureza de la corriente de productos

Para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) a partir de trioleína se llevó a cabo la reacción de transesterificación catalizada por un álcali y un ácido, respectivamente. Cada modelo se estableció para una capacidad de alimentación de 1000 kg/h de aceite. Con base en lo anterior, se modeló la planta de producción de biodiésel en Aspen Plus v.11 utilizando la metodología propuesta previamente. Los resultados generales de la simulación se presentan en la tabla 2, donde se muestran los flujos de productos clave que se obtienen de la planta de biodiésel, incluyendo flujos de catalizador removido, flujos másicos (glicerol y FAME) en las corrientes de salida de las columnas finales de separación, así como el porcentaje de pureza logrado en cada modelo. La simulación del proceso en presencia de metanol, así como hidróxido de sodio y ácido sulfúrico como catalizadores permitió obtener una pureza del biodiesel de 99.73% con H_2SO_4 y 99.35% con NaOH, aunque el procesamiento con este último necesitó más agua en el proceso de lavado.

Tabla 2. Resultados generales de los modelos propuestos.

Componente o variable	Modelo ácido	Modelo alcalino
FAME (biodiésel), kg/h	969.384	933.083
Glicerol, kg/h	100.514	98.808
Catalizador removido, kg/h	208.003	133.495
%Conversión del aceite	97.18	95.53
%Pureza FAME	99.73	99.35

Así, para reducir las reacciones de saponificación y aumentar el rendimiento del producto FAME, el lavado con agua y la neutralización ácida o básica del catalizador fueron esenciales para evitar reacciones secundarias indeseables. Desde el punto de vista del diseño, el lavado con agua y la purificación suplementaria del producto de biodiésel aumentan significativamente los costos de capital y operativos de una planta para sintetizar biodiésel.

En las figuras 2 y 3, se muestra el perfil de composiciones a través de la columna de purificación de FAME y puede evidenciarse que para ambos catalizadores la corriente superior corresponde fundamentalmente a biodiésel, mientras que la corriente de fondo es atribuida al biodiésel residual o sin reaccionar, así como una cantidad ínfima de agua.

Para los sistemas evaluados se consideraron 10 etapas teóricas, sin embargo, para efectos de optimización de parámetros y costos de operación, con cuatro etapas sería suficiente para alcanzar la pureza máxima, toda vez que posterior a la etapa 5 el cambio de concentración es despreciable.

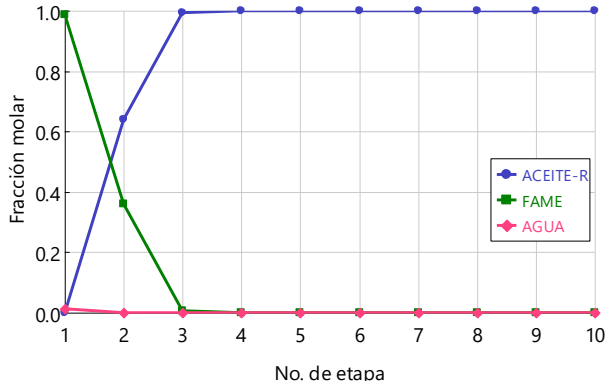


Figura 2. Perfil de composición en la columna de rectificación de FAME para el modelo ácido.

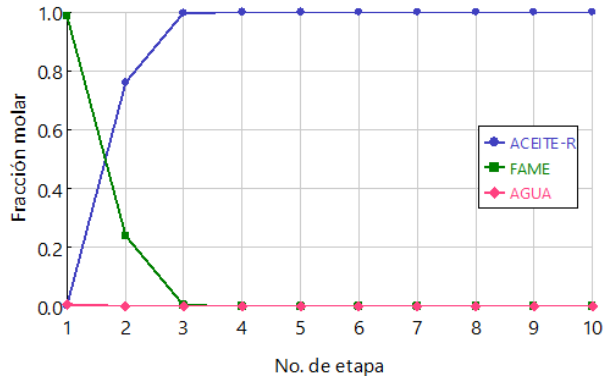


Figura 3. Perfil de composición en la columna de rectificación de FAME para el modelo alcalino.

Análisis de sensibilidad del proceso

Para poder maximizar el rendimiento de producción de FAME, se estudiaron parámetros que pueden ser determinantes para la calidad y cantidad del biodiesel producido.

Se evaluaron los siguientes parámetros por medio de un análisis de sensibilidad sobre la simulación realizada en Aspen Plus: fracción másica de FAME en la corriente de salida del reactor respecto a flujo másico de aceite, flujo de ácido sulfúrico y flujo de hidróxido de sodio que ingresan al sistema. En el modelo ácido, el estudio de sensibilidad se realizó en el intervalo de 500 a 1200 kg/h de aceite y de 100 a 200 kg/h de ácido sulfúrico en la corriente de alimentación del reactor.

En el análisis de sensibilidad se identificó, en primer lugar, que el aumento o la disminución del flujo de metanol no tiene un efecto significativo en la cantidad de biodiesel producido, motivo por el cual no se reporta información al respecto. Por otra parte, la composición de FAME varió prácticamente en forma lineal con el flujo de aceite ingresado (figura 4). Por lo tanto, considerando el análisis sobre la calidad del biodiesel, es notable la importancia de tener una relación másica que permita tener un biodiesel de alta calidad sin tener problemas de estabilidad sobre el proceso. Es evidente que la cantidad de catalizador H_2SO_4 no tiene una influencia significativa sobre la composición de FAME. Para este modelo, la fracción máxima alcanzada de biodiésel fue de 0.3694 para un flujo de 1200 Kg/h de aceite y 200 Kg/h de ácido sulfúrico.

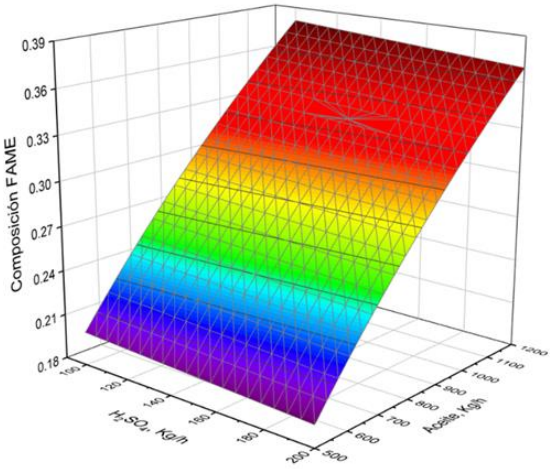


Figura 4. Efecto del flujo másico de aceite y catalizador en la composición de FAME con el modelo ácido.

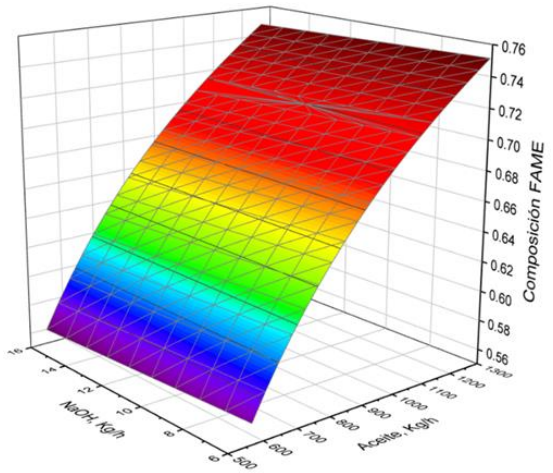


Figura 5. Efecto del flujo másico de aceite y catalizador en la composición de FAME con el modelo alcalino.

Así mismo, el análisis de sensibilidad mostrado en la figura 5 indicó que el desempeño del proceso a través de la manipulación del flujo de alimentación de aceite e hidróxido de sodio, así como su influencia en la fracción másica de biodiésel mostró que el incremento de hidróxido de sodio no influye de manera determinante en la fracción másica de biodiésel, mientras que el contenido de aceite alimentado promueve un incremento significativo de la composición de FAME. Cuando el análisis de sensibilidad se realizó en el intervalo de 500 a 1200 kg/h de aceite y de 5 a 15 kg/h de hidróxido de sodio en la corriente de alimentación del reactor, la fracción máxima alcanzada de FAME fue de 0.7573 para un flujo de 1200 Kg/h de aceite y 5.0 Kg/h de hidróxido de sodio.

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló y simuló un proceso de producción de biodiésel a partir de trioleína utilizando el software Aspen Plus. El efecto de cada parámetro asociado al proceso se evaluó de forma independiente mediante un análisis de sensibilidad. Dicho análisis permitió investigar la respuesta del rendimiento de biodiesel en factores como la temperatura del reactor, la relación metanol-aceite y la concentración de catalizador. La pureza del biodiesel con H_2SO_4 fue del 99.73% y con NaOH fue del 99.35%, aunque el procesamiento con ácido necesitó más agua en el proceso de lavado. También se demostró que la columna de purificación de FAME con una relación de reflujo de 4, 10 etapas teóricas y una presión de 0.4 bar daba lugar a purezas superiores a 99%. El simulador de procesos empleado demostró ser una herramienta versátil para modelar y simular la síntesis de biodiésel. Por lo tanto, esto abre oportunidades a la simulación de otras materias primas aún más interesantes, como el aceite de cocina usado, la grasa animal o los residuos sólidos urbanos que podrían mezclarse con aceites vegetales vírgenes para mejorar las propiedades del biodiésel.

Referencias

Aiello Mazzarri, C., Salazar Y., Urribarrí A., Arenas Dávila, E., Sánchez Fuentes J. & Ysambertt F. (2019). Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café: esterificación con H_2SO_4 y transesterificación con KOH, *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 29(1), 53-66.

Albuquerque A. A., Flora T.T., Danielski L., & Stragevitch (2020). Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation, *Fuel*, 271(2020), 1-15.

Firoz S. (2017). A review: Advantages and Disadvantages of Biodiesel, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(11), 530-535.

García Magallanes G., Herrera Lugo A. & Novelo Moo T. (2019). Propuesta de producción de biodiésel mediante aceite vegetal usado, *Revista de Energías Renovables*, 3(11), 23-28.

Hernández S. & Díaz Jiménez M.L.V. (2018). Evaluación de un proceso industrial de producción de biodiésel mediante análisis de ciclo de vida, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 453-465.

Ilknur A., Aslihan Y., Kamil A., Murat A., & Carner K. (2023). The effect of different drying methods and microalgae species on the quality parameters of biodiesel obtained by transesterification technique, *Biomass and Bioenergy*, 168(1), 1-11.

Khadijat A., Sunday Samuel O., Adeyinka Sikiru Y., Aris Mohammed I., Aderemi Olutoye M., & Aberuagba F. (2022). Optimization of biodiesel production from Allamanda seed oil using design of experiment, *Fuel Communications*, 14(1), 1-9.

Maestre Cambronel D., Orjuela Abril S. & Duarte Forero, J. (2022). Experimental assessment of the emissions characteristics of low-displacement diesel engines operating with biodiesel blends from algae oil, *Engineering Journal*, 27 (2), 2-17.

Menezes B., Suarez Z. & Ghesti, G. (2022). Diesel-like biofuels production using fatty waste, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 33(06), 550-555.

Postaue N., Marchini Fonseca J., Bergamasco R. & Silva C. (2022). Impact of biodiesel production on wastewater generation, *Environmental and Sanitary Engineering*, 27(2), 235-244.

Schlosser J., Bertollo G., Herzog, D., Bertinatto R. & Romano L. (2023). Performance of diesel engine using different biodiesel blends and injection configurations, *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering*, 27(1), 70-78.

Sousa Castro K., Morais Araujo A. M., Medeiros Batista A. C., Fernandes Junior V. J., Castella Pergher, S. B., & Duarte Gondim, A. (2022). K_2O supported on natural zeolite: synthesis, characterization and application of biodiesel production from sunflower oil, *Nova Chemistry*, 45(07), 807-815.

Torkashvand M., Hasan Zadeh A., & Torkashvand A. (2022). Mini review on importance, application, advantages and disadvantages of biofuels, *Journal of Materials and Environmental Science*, 13(6), 612-630.

Evaluación hidrodinámica de deflectores tubulares mediante el uso de herramientas numérica en el desempeño de tanques agitados

Lugo Hinojosa Jesús Eduardo[1]*, Yáñez Varela Juan Antonio[2], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[3], Mendoza Escamilla Víctor Xiunel[4], Iuga Cristina[5]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Ciencias Básicas. Posgrado en Ingeniería de Procesos. Av San Pablo 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores Tultitlán, San Antonio s/n, Villa Esmeralda, C.P. 54910 Tultitlán de Mariano Escobedo, Méx.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Ciencias Básicas
[4]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Depto. Electrónica
[5]Universidad Autónoma Metropolitana, Xochimilco, Depto. Sistemas Biológicos, Calz. Del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: jesedulugo@yahoo.com.mx ORCID *: 0000-0002-0427-2922

Recibido:
18/mayo/2023

Aceptado:
10/octubre/2023

Palabras clave:
Dinámica computacional de fluidos,
energía,
flujo axial

Keywords:
Computational fluid dynamics,
energy,
axial flow

RESUMEN

Para mejorar la eficiencia de un tanque agitado, se han propuesto diferentes disposiciones de impulsores, así como deflectores. En este trabajo se evaluó el efecto de los deflectores tubulares en el desempeño del tanque utilizando dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) ya que permite predecir el flujo generado en un tanque agitado. Este trabajo lleva a analizar la interacción de un impulsor (PBT) con dos arreglos diferentes de cuatro y ocho deflectores tubulares. Los resultados de los modelos CFD muestran que la interacción entre el impulsor y los deflectores tubulares modifica los patrones de flujo clásicos del PBT, ya que, a diferencia de los deflectores planos, los deflectores tubulares forman dos bucles. El bucle primario se genera en la zona inferior del tanque ($0<y/H<0.7$), en la que predominan las componentes de velocidad axial, mientras que en la zona superior predomina la componente de velocidad tangencial.

ABSTRACT

To improve the efficiency of a stirred tank, different arrangements of impellers, as well as baffles, have been proposed. In this work, the effect of tubular baffles on tank performance was evaluated using computational fluid dynamics (CFD) since it allows predicting the flow generated in a stirred tank. This work leads with the interaction of an impeller (PBT) with two different arrangements of four and eight tubular deflectors was analyzed. The results of the CFD models show that the interaction between the impeller and the tubular baffles modifies the classic flow patterns of the PBT, since unlike the flat baffles, the tubular baffles form two loops. The primary loop is generated in the lower zone of the tank ($0<y/H<0.7$), in which the axial velocity components predominate, while the tangential velocity component predominates in the upper zone loop.

Introducción

Los tanques agitados son dispositivos que proveen condiciones homogéneas en diversos procesos, por lo que son ampliamente utilizados en una amplia gama de condiciones de operación en la industria, así como una basta variedad de fluidos de trabajo, tanto newtonianos como no newtonianos. Un tanque de mezcla convencional consta de un cilindro vertical con fondo cóncavo o plano, equipado con uno o más agitadores que transfieren energía mecánica al sistema, la cual es suministrada por un motor. Cuando el proceso se lleva a cabo en un régimen transitorio o turbulento, se colocan cuatro deflectores dentro del tanque para mejorar la mezcla (Paul et al., 2004). Algunas aplicaciones de los tanques agitados pueden ser la síntesis de medicamentos a pequeña escala (Sirasitthichoke & Armenante, 2017), hasta procesos en la minería, como la lixiviación con volúmenes grandes (Juárez Mata, 2016).

La eficacia del mezclado depende de los componentes del tanque, así como la interacción entre ellos. Los deflectores convencionales son placas rectangulares que tienen la misma longitud que el tanque y un ancho que oscila entre el 8% y el 12% del diámetro del tanque (Paul et al., 2004). Estos deflectores tienen la función de cambiar la componente tangencial a una componente axial, fomentando así condiciones homogéneas en toda la altura del tanque y evitar la formación de un vórtice en la superficie del líquido. Si bien los deflectores promueven la circulación, también aumentan el consumo de energía del proceso. Ya que la eficiencia energética suele ser un factor importante al seleccionar un sistema de agitación se puede encontrar diversos trabajos centrados en la modificación de la forma de los deflectores con el objetivo de reducir el consumo de energía.

La principal estrategia para mejorar la eficiencia energética consiste en reducir el tamaño de los deflectores y colocarlos de manera estratégica cerca de la superficie del líquido para evitar la formación de vórtices en el tanque y mantener un nivel de mezcla similar al de los deflectores convencionales (Ammar et al., 2011). De manera similar, se pueden modificar la forma de los deflectores, utilizando una forma curva, lo cual resulta en una reducción del consumo energético en comparación con los deflectores convencionales, además de mantener unas buenas condiciones de mezcla, ya que aumentan el flujo en el impulsor y promueven la circulación del fluido en todo el tanque (Foukrach & Ameur, 2019; Kamla et al., 2016).

Otra estrategia para reducir el consumo energético se logra al reemplazar los deflectores convencionales por deflectores tubulares. Estos sistemas ofrecen condiciones de mezclado favorables y mejoran la eficiencia energética del tanque (Wan et al., 2016).En los deflectores tubulares se forman zonas altamente turbulentas, las cuales pueden ser aprovechadas para una segunda función, pues pueden facilitar los procesos de transferencia de masa y/o calor. En algunos casos, los intercambiadores de calor se diseñan con deflectores tubulares (Wang et al., 2020) con el objetivo de aprovechar el movimiento del fluido para aumentar la transferencia de calor y mantener una temperatura uniforme en el tanque. En procesos electroquímicos (Yàñez Varela et al., 2018), los electrodos pueden funcionar como deflectores, promoviendo condiciones turbulentas y mejorando los fenómenos de transferencia de masa.

En la literatura es posible encontrar una inmensa cantidad de artículos dedicados al estudio de tanques agitados empleando un enfoque CFD (dinámica computacional de fluidos) con el objetivo de analizar y estudiar el efecto que tiene modificar los componentes del sistema de agitación en el desempeño hidrodinámico del tanque. Al realizar diversas modificaciones físicas en los componentes implica un costo considerable para realizar dichas alteraciones, con el objetivo de reducir este costo se utilizan herramientas computacionales pues con este enfoque es posible proponer diversas modificaciones y de ellas determinar la alternativa que proporciona las mejores condiciones de mezclado buscadas (Zhou et al., 2022). Al emplearse herramientas numéricas (CFD), se pueden proponer una amplia variedad de modificaciones a la geometría del tanque, que pueden no ser factibles o costosas en un reactor real y cuando se utiliza un enfoque experimental, aunque arroja resultados interesantes y significativos no siempre es posible realizar mediciones pues hay áreas dentro del tanque que no se pueden analizar debido a limitaciones físicas o limitaciones en los instrumentos de medición. Sin embargo, cuando se obtienen resultados experimentales pueden ser empleados para la validación de los modelos numérico.

Metodología

Descripción del tanque y los deflectores

El tanque agitado empleado en este proyecto está constituido por un contenedor cilíndrico con un diámetro (T) de 25 cm con fondo plano con una altura de (H) de 25cm obteniendo con esto una capacidad de 12 L.

Para este trabajo se evaluó el remplazo de deflectores convencionales (DP) con una anchura de 1/10 T por 2 configuraciones de deflectores tubulares, la primera emplea 4 deflectores tubulares (4DT) y segunda emplea 8 deflectores tubulares (8DT).

Cada arreglo de deflectores tubulares está formado por 4 tubos con un diámetro de 1/4" con una separación de 0.5 mm entre cada tubo, las configuraciones probadas para este trabajo se muestran en la figura 1. El sistema de agitación consta de un impulsor de paletas inclinadas (PBT por sus siglas en inglés) con un diámetro (d) y una separación con el fondo del tanque (c) de 1/3 T. El impulsor se conectó a un motor de velocidad variable mediante un eje para transmitir la energía mecánica el fluido.

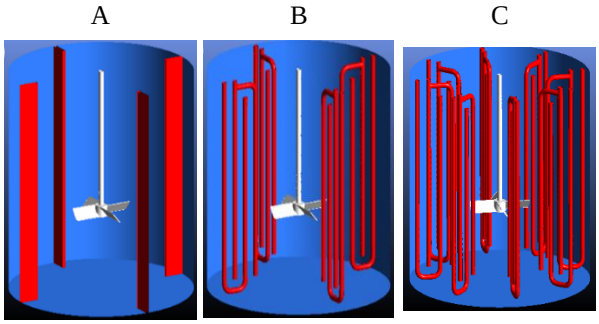


Figura 1. Diseños evaluados. **A**. Deflectores planos, **B**. 4 deflectores tubulares y **C**. 8 deflectores tubulares.

Eficiencia de bombeo

El número de bombeo (N_Q) es un parámetro adimensional que relaciona el caudal y la geometría del impulsor descrito por la ecuación (1) El N_Q se incrementa a medida que el número de Reynolds (Re) aumenta hasta alcanzar condiciones turbulentas y a partir de este valor el N_Q permanece constante.

Donde Q es el caudal que es descargado a través del área

$$N_Q = \frac{Q}{ND^3} \qquad (1)$$

efectiva de un impulsor generada al girar como se muestra en la figura 2 por el impulsor en m^3/s, N es la velocidad de rotación del impulsor en s^{-1} y D es el diámetro del impulsor en m.

Donde N_Q está limitado solo a la zona inmediata del impulsor no es capaz de describir de una manera adecuada el flujo que se desarrolla a lo largo del tanque.

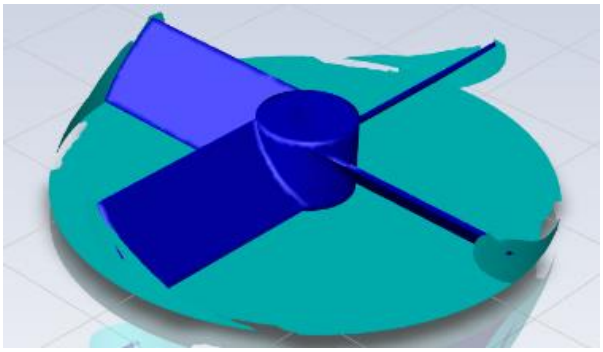


Figura 2. Zonas de descarga de un impulsor PBT.

Debido a lo anterior el flujo del tanque agitado se realizará mediante la cuantificación del flujo axial que se puede obtener aplicando la ecuación (2).

$$Q_{ax} = \int_0^{0.5T} \int_0^{2\pi} |V_{ax}^{+}| d\theta dr \qquad (2)$$

Donde Q_{ax} es el caudal en m^3/s obtenido al integrar la velocidad axial positiva que pasa a través de una superficie transversal del tanque en diferentes alturas mostradas en la figura 3.

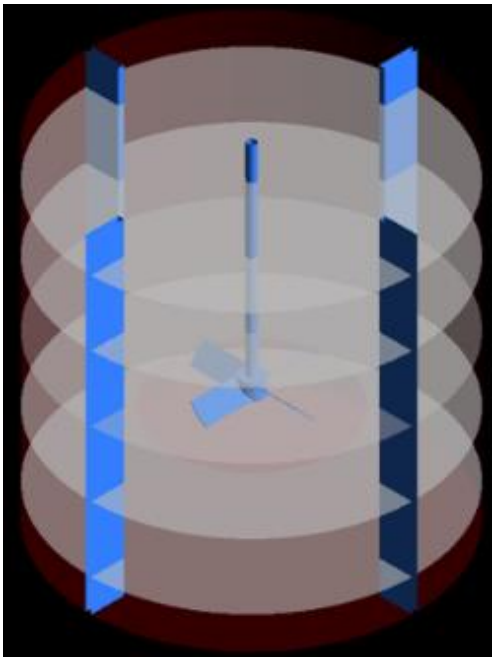


Figura 3. Superficies generadas para la evaluación del flujo axial.

El número de potencia (N_P) es un número adimensional que relaciona las fuerzas que se resiste al movimiento del fluido con las fuerzas inerciales. La ecuación (3) muestra el número de potencia.

$$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \tag{3}$$

Donde P es la potencia que se aplica a un impulsor en W. D es el diámetro del impulsor en m, ρ es la densidad del fluido en kg/m^{-3} y N es la velocidad de rotación del impulsor en s^{-1}. La ecuación (4) describe la potencia cedida al fluido, siendo el producto de la velocidad del impulsor y el torque (τ) en N·m.

$$P = 2\pi N\tau \tag{4}$$

Cuando se emplean varios impulsores en un mismo eje la combinación del N_P puede o no ser aditivo de los N_P individuales. Para evaluar la calidad del mezclado de un impulsor se emplea en diversas ocasiones la eficiencia de bombeo (η_E) que relaciona el bombeo con la potencia consumida, ecuación (5).

$$\eta_E = \frac{N_Q}{N_P} \tag{5}$$

Para realizar la medición experimental del torque se acopló un medidor de torque dinámico Futek® al eje de rotación. Las mediciones se obtienen en tiempo real mediante un transductor y enviadas a una computadora en la que son procesadas mediante el software SENSIT®. La medición del torque se realizó a diferentes velocidades de agitación de 500 rpm. Las mediciones de torque se tomaron durante 3 min, obteniendo más de 12000 datos. El torque experimental se obtuvo al promediar todos los datos del torque para los diferentes casos, estos datos se compararon con los datos obtenidos de las simulaciones numéricas.

Ecuaciones del modelo

Las principales ecuaciones que describen el flujo de fluidos son la ecuación de continuidad y las ecuaciones de Navier-Stokes. Debido a que el sistema se opera con una velocidad de agitación de 500 rpm ($N_{Re} > 10^4$) es necesario involucrar el efecto de la turbulencia. Para esto, en este trabajo se utilizará un enfoque RANS que son las ecuaciones de Navier-Stokes con los promedios de Reynolds, este enfoque logra describir el proceso de una manera adecuada (Mendoza-Escamilla et al., 2018), esto para aproximar el fenómeno turbulento. Además de lo anterior y al suponer un flujo incompresible las ecuaciones de continuidad y las ecuaciones de momento quedan como ecuaciones (6) y (7).

$$\frac{\partial U_j}{\partial x_j} = 0 \tag{6}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(U_i U_j) = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial U_i}{\partial x_i}\right)\right] + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(-\rho u'_i u'_j\right) \tag{7}$$

Donde U es el vector de velocidad promedio en las diferentes direcciones en m/s, x_i es el vector de posición en las diferentes direcciones en m y P es la presión en Pa. La ecuación de momento en la forma promediada (7) presenta el problema de cerradura debido al termino de los esfuerzos de Reynolds $\rho u'_i u'_j$. los modelos RANS emplean la hipótesis de Boussinesq para relacionar los esfuerzos de Reynolds con los gradientes de velocidad media, ver ecuación (8).

$$-\rho u'_i u'_j = \mu_t\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\left(\rho k + \mu_t\frac{\partial U_k}{\partial x_k}\right)\delta_{ij} \tag{8}$$

Donde μ_t es la viscosidad turbulenta, la hipótesis de Boussinesq introduce una nueva variable k, esta alude a la energía cinética turbulenta. Los modelos de familia "k-ε" son modelos basados en la hipótesis de Boussinesq, donde se introduce una nueva propiedad de flujo nombrada la viscosidad turbulenta μ_t, en el caso del modelo k-ε realizable este término es expresado como una ecuación (9), esta ecuación a su vez depende de la tasa de deformación S y la rotación del fluido Ω.

$$\mu_t = \frac{1}{A_0 + A_S\frac{kU^*}{\varepsilon}} \tag{9}$$

El modelo k-ε realizable introduce 2 ecuaciones (10) y (11) para el cálculo de la energía cinética turbulenta y la tasa de disipación de energía cinética turbulenta. El modelo se denomina realizable debido a que la formulación evita que los esfuerzos normales de Reynolds ($\overline{u^2}$) en flujos altamente turbulentos sean negativos, lo que no es posible o "no realizables". Este modelo es ampliamente usado debido a su robustez y estabilidad para el modelado de tanques agitados (Patil et al., 2021).

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_i} + G_k - \rho\varepsilon \tag{10}$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + \rho C_1 S_\varepsilon \rho C_2\left(\frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{v\varepsilon}}\right) \tag{11}$$

Donde G_k representa la generación de energía cinética turbulenta debido al gradiente de velocidad media,

$C_2 = 1.9, C_{1\varepsilon} = 1.44, \sigma_k = 1.0$ y $\sigma_\varepsilon = 1.2$. son constantes.

Detalles numéricos de la simulación

En esta sección se describen las consideraciones propuestas para la simulación. Para las paredes internas del tanque, como para las del electrodo se definió la condición de no deslizamiento ($u = 0$). Para la superficie libre del líquido, se aplicó la condición invicida ($\tau = 0$), esto se considera válido al utilizar deflectores pues evitan que la superficie se deforme. Para simular el movimiento rotacional del impulsor se utilizó el enfoque MRF, para ello se delimita una zona cilíndrica del dominio computacional circundante al impulsor, la cual se conoce como referencia rotatoria (RRF, por sus siglas en ingles). En esta zona las celdas adquieren la velocidad angular que se desea simular. El resto del dominio se considera como una referencia estática (SRF, por sus siglas en ingles), por lo que al inicio de la simulación se define que estas celdas no tienen velocidad de cero. La división del dominio computacional se muestra en la figura 4. El modelo MRF permite simular el movimiento rotatorio con un bajo coste computacional y con resultados bastante aceptables para aproximar el flujo promedio (Patil et al., 2021).

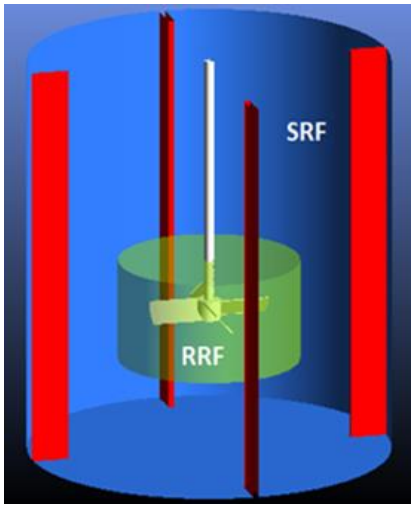


Figura 4. Esquema de simulación MRF.

Para generar el dominio computacional de las simulaciones CFD se emplean herramientas de dibujo asistido por computadora (CAD) y posteriormente exportado al módulo de ANSYS DesingModeler, una vez obtenido el dominio computacional se empleó el módulo meshing para poder realizar el mallado. Para resolver el conjunto de ecuaciones algebraicas concernientes solo a la solución del campo de flujo en el estado estacionario se utilizó el algoritmo Semi-Implcit Pressure Linked Equations (esquema SIMPLE). Para todas las variables se utilizaron esquemas de discretización de segundo orden.

Resultados y discusión

Independencia de malla

Al realizar simulaciones numéricas es necesario encontrar un equilibrio entre la densidad de la malla y el grado de precisión deseado pues mallas muy densas requieren un esfuerzo computacional muy elevado, por otro lado, mallas burdas no podrían describir de manera adecuada el fenómeno estudiado. En este trabajo se empleó un enfoque de índice de convergencia de malla (GCI por sus siglas en inglés) el cual permite analizar los resultados de la independencia de malla de manera ordenada y sistemática (Boache, 1994). Para empezar, se generan diferentes mallas duplicando el número de elementos entre cada una de ellas (r=2) como se muestra en la figura 5 centrándose en zonas de interés como lo es en la zona circundante al impulsor y los deflectores, así como en la descarga del impulsor.

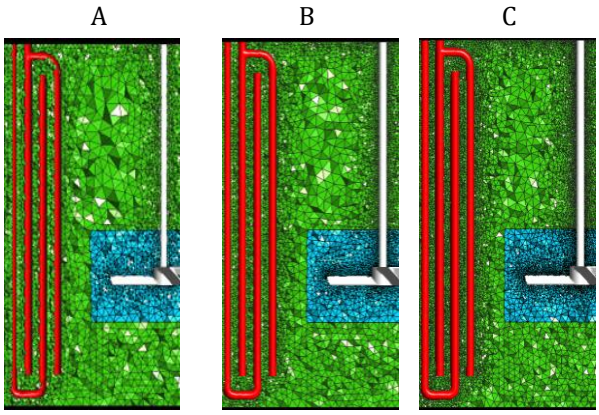


Figura 5. Independencia de malla (A) malla gruesa, (B) malla media y (C) malla fina.

Con cada una de estas mallas se programa la solución y se comparan los resultados obtenidos de varios parámetros globales como el torque el flujo masico y la presión dinámica mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Descripción de parámetros de diferentes mallas caso PBT con deflectores planos.

Malla	No. De elementos	Torque	Flujo masico	Pres. dinámica
M 1	751,702	0.0445	4.057	42.9768
M 2	1,540,380	0.0455	4.044	42.9623
M 3	3,021,570	0.0461	4.001	42.2291

El GCI empleado en este trabajo se describe en la ecuación (12) que indica el cambio de la solución obtenida por las diferentes mallas generadas.

$$GCI_{ij} = \frac{Fs}{r^m - 1}\left|\frac{f_i - f_j}{f_i}\right| \quad (12)$$

Donde f es un parámetro para analizar (torque), los índices *i* y *j* representa los valores obtenidos entre dos de las diferentes mallas. Fs es un factor de seguridad con un valor de 1.25 para tres tamaños de mallas diferentes, m es el orden de convergencia de la solución dada por la ecuación (13).

$$m = ln\ ln\left(\frac{f_3 - f_2}{f_2 - f_1}\right)\frac{1}{ln\ ln\,(r)} \quad (13)$$

Además, se analizó el rango asintótico de convergencia ($asyR$), con base en la ecuación (14) ya que este es un indicador de que la solución tiende a un valor constante, para esto se espera el valor del rango asintótico sea lo más cercano a 1. Si se logra esto se puede concluir que se tiene una malla independiente.

$$asyR = \frac{GCI_{23}}{r^m GCI_{12}} \approx 1 \quad (14)$$

Con el enfoque de GCI es posible identificar si las variables globales seleccionadas logan una independencia del tamaño de la malla en el caso de DP podemos observar que en la tabla 2 que el rango asintótico alcanzado para diferentes parámetros logra valores cercanos a 1 por lo que podemos concluir que la malla media es una malla independiente.

Tabla 2. Resultados obtenidos de GCI para el caso base.

Variable	m	GCI12	GCI23	asyR
Torque [N m]	1.872	0.0681	0.249	1.002
Flujo masico [kg/s]	-0.529	1.589	1.091	0.991
Pres. dinámica [Pa/m^3]	5.660	0.0008	0.0422	1.000

Esta metodología se repitió para todos los casos presentados obteniendo resultados similares con mallas independientes con más de 1 millón de elementos.

Validación experimental

La validación de las simulaciones se realizó con la medición del torque en un intervalo de velocidades de agitación. Estos resultados fueron comparados con valores extraídos de las simulaciones numéricas a las mismas velocidades de agitación. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 6.

Como se puede observar en la figura 6 los resultados obtenidos de la medición del torque pueden ser predichos por las simulaciones numéricas.

Para los casos se obtiene errores aceptables, en el caso de cuatro deflectores planos los errores no exceden el 6%, para 4 deflectores tubulares el error máximo fue del 8%, para 8 deflectores tubulares el error fue del 6%. Con estos resultados podemos tener certeza de los modelos numéricos son capaces de reproducir de una forma aceptable datos experimentales.

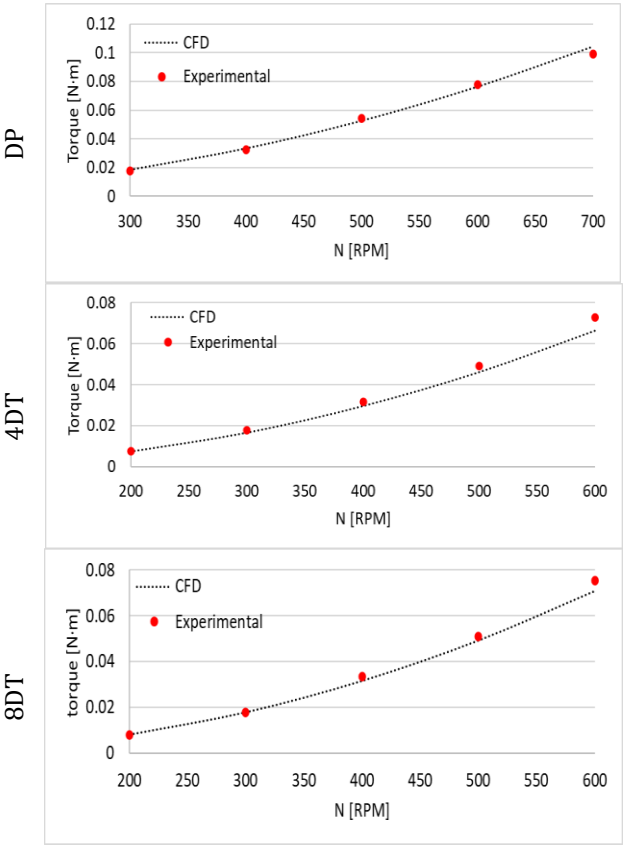


Figura 6. Comparación entre las mediciones experimentales del torque y los resultados generados con el modelo CFD.

Parámetros globales de energía y bombeo

En la tabla 3 se presentan los parámetros globales de potencia consumida por agitación, así como el flujo volumétrico calculado en las zonas de descarga del impulsor para los diferentes arreglos propuestos en este trabajo.

Tabla 3. Parámetros de potencia y bombeo para los diferentes casos estudiados.

Caso	N_P	Q [m3/s]	N_Q	$\eta_E = \frac{N_Q}{N_P}$
DP	1.19	0.00379	0.79	0.66
4 DT	1.04	0.00405	0.84	0.81
8 DT	1.11	0.00421	0.87	0.79

Como se muestra en la tabla 3 se encuentra el caso DP en la primera línea, esto es útil para determinar un límite de la potencia consumida y explorar el efecto de los deflectores tubulares. En los casos 4DT donde se intercambian los deflectores convencionales con 4 deflectores tubulares hay una reducción del N_P del 12%. Se observa que la potencia se incrementa a medida que se aumenta la cantidad de deflectores ya que en el caso de 8 deflectores tubulares presenta una reducción del consumo energético del 6%. Sin embargo, el bombeo con esta configuración se incrementa en un 3% por lo que al revisar la eficiencia de bombeo presenta valores muy parecidos por lo que es necesario analizar el flujo en diferentes zonas del tanque para discernir que configuración podría proporcionar las mejores condiciones de mezclado dentro del tanque. Además, debido a que los deflectores tubulares pueden ser empleados con una doble función es necesario analizar el efecto de incrementar el número de deflectores, así como el patrón de flujo que se genera con el impulsor PBT.

Flujo axial

En la figura 7 se muestran los perfiles de flujo axial para comparar los casos donde se emplean deflectores tubulares. La línea horizontal marca la parte baja del impulsor. Para todos los casos se observa una mejora en el flujo axial en comparación con los deflectores planos, pero solo en la parte inferior del tanque entre $0<y/H<0.6$ observando un valor máximo en y/H 0.3, por otra parte, en la zona superior del tanque ($0.65<y/H<0.95$), los deflectores convencionales superan en flujo a los deflectores tubulares. Se observa que al incrementar el número de deflectores el flujo axial se incrementa ligeramente en la parte alta del tanque. Los valores promedio del flujo axial de los deflectores tubulares se incrementa un 9% con respecto a los deflectores planos, estos valores reflejan un cambio en la interacción entre los deflectores y el impulsor, debido a esto es necesario analizar el comportamiento del flujo a mayor detalle más adelante.

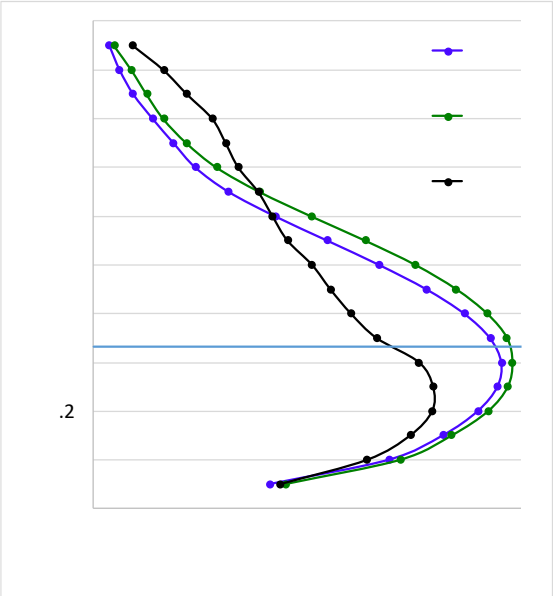


Figura 7. Número de bombeo axial en diferentes del tanque.

En la figura 8 se muestran iso-superficies de la velocidad axial en el caso de deflectores planos se observa que a medida que el fluido se acerca a la superficie la velocidad axial decrece y se concentra principalmente en la zona inmediata a los deflectores, por otro lado, en los casos que emplean los deflectores tubulares en la parte inferir el flujo axial es similar al de los deflectores planos sin embargo en la parte superior del tanque la velocidad axial es menor y se puede apreciar que los deflectores tubulares no logran modificar la componente tangencial de la velocidad en una axial pues esta se muestra dispersa en zonas cercanas a la superficie, los resultados son consistentes con los mostrados en la figura 7.

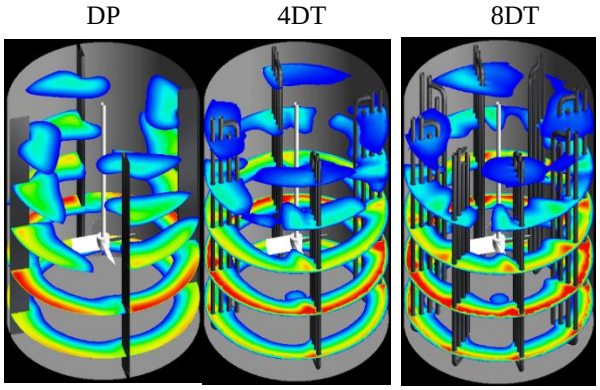


Figura 8. Iso superficies generadas de la velocidad axial en diferentes alturas del tanque.

Patrones de flujo

Con el propósito de visualizar y explicar el efecto de los deflectores en el flujo axial mostrados en la figura 9**Figura** se generaron líneas de corriente para los diferentes casos empleados en este trabajo. En la Figura se muestra el patrón de flujo generado para el caso DP, se observa que los lazos de circulación se concentran en la zona cercana al impulsor, pero presenta una circulación ascendente en las zonas inmediatas a de los deflectores promoviendo en mezclado uniforme en toda la altura del tanque ya que se ha demostrado que los deflectores planos cambian la componente tangencial de la velocidad en una axial. Por otro lado, los casos donde se emplean deflectores tubulares los lazos de circulación se concentran en la zona circundante del impulsor y son más intensas en la parte inferior del tanque sin que estos alcancen la parte superior del tanque. Por otra parte, con los deflectores tubulares, se observa que en la zona superior del tanque los lazos de circulación están atrapados en un bucle circular alrededor del eje lo que puede tener un efecto negativo en el desempeño del tanque ya que si se alimenta algún reactivo le tomara un tiempo difuminarse en todo el tanque. También en la figura 9, se pueden observar que al incrementar el número de deflectores tubulares el bucle circular en la parte superior se reduce, pero no desaparece por completo. De igual manera se observan zonas donde hay una baja circulación cerca de los deflectores en la parte alta del tanque lo que podría ser un indicador de zonas muertas lo que también podría afectar al desempeño del tanque agitado ya que prolonga el tiempo de mezclado y puede propiciar zonas estancadas.

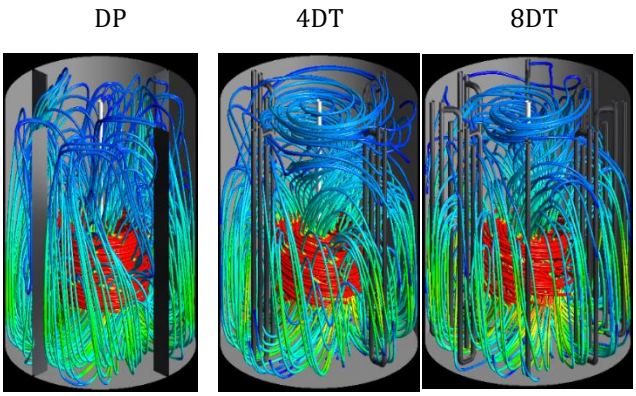


Figura 9. Líneas de corriente para diferentes casos.

En la figura 10 se presenta un plano de la velocidad axial en una zona donde se presentan los deflectores para poder observar la interacción de los deflectores con el impulsor, el caso DP la interacción con el impulsor provee un solo bucle de circulación en todo el tanque.

Por otro lado, los patrones formados por los deflectores tubulares presentan dos efectos principales: Primero, se genera una zona de baja velocidad en una gran parte superior del tanque, esto concuerda con el flujo axial mostrado en la figura 7. Segundo, los deflectores tubulares modifican los patrones de flujo mejorando la interacción impulsor deflector, esto permite que el PBT proporcione un mayor flujo de descarga, aunque este efecto está limitado a la zona inferior del tanque concordando con lo mostrado en la figura 10.

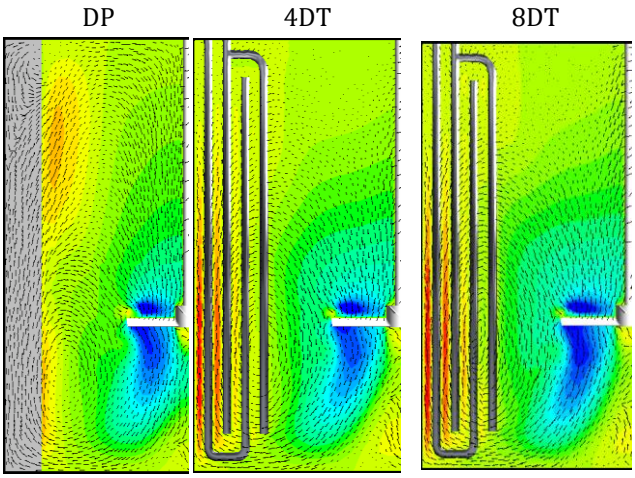


Figura 10. Planos de velocidad axial y patrón de velocidad generados.

Conclusiones

En este trabajo se caracterizó un tanque agitado equipado con deflectores planos y con dos arreglos diferentes con deflectores tubulares con el uso de la dinámica computacional de fluidos (CFD).

Los resultados muestran que la inclusión de deflectores tubulares conlleva una significativa reducción en el consumo de energía necesario para la agitación. Además, al modificar la interacción entre el impulsor y los deflectores, se observa una alteración en los patrones de flujo, lo que resulta en un aumento del caudal que atraviesa la zona de descarga del impulsor. Esta mejora incrementa la eficiencia de bombeo en al menos un 20%, especialmente notorio en el caso de 8 deflectores tubulares.

Se llevó a cabo una cuantificación del flujo en distintas áreas del tanque para analizar el efecto de la cantidad de deflectores en su rendimiento. Se observó que, al aumentar el número de deflectores, también aumenta el consumo de energía. Por ejemplo, el caso con 8 deflectores tubulares presenta una diferencia del 6% en comparación con el caso de 4 deflectores.

Sin embargo, este incremento en el área total de los deflectores también abre la posibilidad de utilizarlos para una segunda función, como en procesos de oxidación avanzada, donde la eficacia a menudo depende de la superficie disponible.

El trabajo experimental respaldó los resultados obtenidos a través de la simulación CFD, demostrando una precisa predicción del torque en los casos de deflectores planos y tubulares, con un error inferior al 8%. Esto confirma la eficacia de los modelos CFD en la caracterización de tanques agitados equipados con deflectores tubulares.

Para este proyecto, la configuración con 8 deflectores se considera óptima para mejorar el mezclado en la parte inferior del tanque. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la elección de la configuración debe alinearse con la aplicación específica, ya que esto puede influir en los resultados. Esta disposición permite una mayor interacción con el impulsor, como lo indica el incremento del 20% en la eficiencia hidráulica η_E.

Referencias

Ammar, M., Driss, Z., Chtourou, W., & Abid, M. S. (2011). Effects of baffle length on turbulent flows generated in stirred vessels. *Central European Journal of Engineering*, *1*(4), 401–412. https://doi.org/10.2478/s13531-011-0040-7

Boache, P. J. (1994). Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. *Journal of Fluids Engineering*, *116*, 405–413. http://fluidsengineering.asmedigitalcollection.asme.org/

Boache, P. J. (1994). Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. *Journal of Fluids Engineering*, *116*, 405–413. http://fluidsengineering.asmedigitalcollection.asme.org

Foukrach, M., & Ameur, H. (2019). Effect of baffles shape on the flow patterns and power consumption in stirred vessels. *SN Applied Sciences*, *1*(11), 1–11. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1550-9

Juárez Mata, R. (2016). Modelado de un reactor de lixiviación para el proceso de extracción de metales contenidos en minerales de baja ley. Universidad Autónoma Metropolitana.

Kamla, Y., Bouzit, M., Hadjeb, A., Arab, I. M., & Beloudane, M. (2016). CFD study of the effect of baffles on the energy consumption and the flow structure in a vessel stirred by a Rushton turbine. *Mechanika*, *22*(3), 190–197. https://doi.org/10.5755/j01.mech.22.3.12663

Mendoza-Escamilla, V. X., Alonzo-García, A., Mollinedo, H. R., González-Neria, I., Antonio Yáñez-Varela, J., & Martínez-Delgadillo, S. A. (2018). Assessment of k–ε models using tetrahedral grids to describe the turbulent flow field of a PBT impeller and validation through the PIV technique. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *26*(5), 942–956. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.012

Patil, H., Patel, A. K., Pant, H. J., & Venu Vinod, A. (2021). CFD simulation model for mixing tank using multiple reference frame (MRF) impeller rotation. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*, *27*(2), 200–209. https://doi.org/10.1080/09715010.2018.1535921

Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V., & Kresta, S. (2004). *Handbook of industrial mixing: Science and practice*. John Wiley & Sons.

Sirasitthichoke, C., & Armenante, P. M. (2017). Power Dissipation and Power Number Correlations for a Retreat-Blade Impeller under Different Baffling Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(36), 10123–10133. https://doi.org/10.1021 /acs.iecr.7b02634

Wan, X., Takahata, Y., & Takahashi, K. (2016). Power consumption and gas-liquid dispersion in turbulently agitated vessels with vertical dual-array tubular coil baffles. *Chemical Papers*, *70*(4), 445–453. https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0221

Wang, L., Zhou, Y., & Chen, Z. (2020). Investigation of Heat Transfer Efficiency of Improved Intermig Impellers in a Stirred Tank Equipped with Vertical Tubes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *18*(3). https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0196

Yàñez Varela, J. A., Mendoza-Escamilla, V. X., Alonzo-Garcia, A., Martinez-Delgadillo, S. A., Gonzalez-Neria, I., & Gutiérrez-Torres, C. (2018). CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, *349*(February), 119–128. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018 .05.067

Zhou, S., Yang, Q., Lu, L., Xia, D., Zhang, W., & Yan, H. (2022). CFD Analysis of Sine Baffles on Flow Mixing and Power Consumption in Stirred Tank. *Applied Sciences (Switzerland)*, *12*(11). https://doi.org/10.3390/app12115743

Metalurgía

Estudio microestructural de un acero AISI/SAE 1018 sometido a carburización sólida utilizando endocarpio de coco calcinado como carburante

Torres Hernández Yaret Gabriela, Beristain Trejo Carlos Eduardo, Sandoval Pérez Francisco, Altamirano Torres Alejandro*

Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Ciencia de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

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

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
12/octubre/2023

Palabras clave:
Carburado,
endocarpio de coco,
acero AISI/SAE 1018

Keywords:
Carburized,
coconut endocarp,
AISI/SAE 1018 steel

RESUMEN

En la presente investigación se muestran los resultados de un proceso de carburización sólida en dos etapas en un acero AISI/SAE 1018 a diferentes temperaturas (850 y 950 °C), y tiempos de tratamiento termoquímico (4, 6, 8 y 10 h), empleando endocarpio de coco calcinado como cementante. El endocarpio de coco calcinado resultó ser un cementante efectivo bajo las condiciones planteadas en este estudio. El tratamiento termoquímico realizado en dos etapas permitió tener un acero endurecido superficialmente (alcanzando una microdureza de 862 HV para 950 °C y 10 h), con un núcleo dúctil debido a la presencia de granos de ferrita y perlita fina en la microestructura, además de evitar la formación de ferrita tipo Widmanstatten, la cual confiere fragilidad a los aceros, y es común encontrarla al realizar carburización sólida en una sola etapa. En cuanto al tiempo de permanencia, es directamente proporcional al espesor de capa cementada y microdureza, a ambas temperaturas de trabajo.

ABSTRACT

In this study shows the results of a solid cementation process in two stages in a AISI/SAE 1018 steel at different temperatures (850 y 950 °C), and times (4, 6, 8 y 10h), of thermochemical treatment, using calcined coconut endocarp as a cementing agent. The calcined coconut endocarp demonstrated that is an effective cementing agent under the conditions proposed in this investigation. The thermochemical treatment in two stages present a surface hardening increases the hardness of the steel (862 HV para 950 °C and 10 h), with a ductile core due to the presence of fine lamellar pearlite mixed with acicular ferrite in the microestructure. The widmanstatten ferrite provides fragility steels, it is common to find this phase when performing solid cementation in one stage and with the treatment performed in this study is avoided. The thickness of cemented layer and microhardness are directly proportional to the residence time, at both work temperatures.

Introducción

Los procesos termoquímicos, son procesos de endurecimiento superficial por difusión, que modifican la composición química de un metal o aleación en estado sólido, a través de ciclos de calentamiento y enfriamiento; la difusión aumenta o reduce el contenido de algunos elementos en el metal, mediante la influencia de un medio exterior ya sea sólido, gaseoso o líquido. Existen diferentes métodos de endurecimiento, dependiendo del elemento difusor: nitruración, nitrocarburación, carbonitruracion y carburizacion (también llamado cementación).

El tratamiento termoquímico de carburización sólida, es un proceso muy importante y tiene como fin conseguir propiedades como dureza y buena resistencia al desgaste en la superficie, en combinación con tenacidad en el núcleo para soportar las cargas a las que estará sometida la pieza. La carburización solida de aceros es un proceso termoquímico que se realiza a temperaturas superiores a A_{c3} (900 a 950 °C) y se aplican diversas materias para suministrar el carbono, las más empleadas suelen ser carbón vegetal, negro animal, huesos calcinados, cuero, coque, etc. (Okwesileze, *et al.,* 2022), de modo que el carbono difunde en la red cristalina del hierro con la finalidad de modificar las propiedades mecánicas proporcionando una superficie resistente al desgaste y a la fatiga. Los aceros trabajados deben de cumplir un porcentaje de carbono menor de 0.35 %, para poder conservar la capacidad de absorción de energía de impacto en el núcleo. El proceso en general es económico, se aplica para engranes, piñones, cuñas o materiales expuestos a desgaste, se obtiene buena profundidad de cementado de hasta 3 mm. En los últimos años se han realizado estudios para encontrar nuevos agentes cementantes eficientes y económicos.

La creciente preocupación mundial sobre la conservación del medio ambiente y la necesidad de desarrollo de procesos industriales ambientalmente amigables, ha sido uno de los campos más importantes para los diferentes ámbitos de la investigación científica y tecnológica. Por lo que se han buscado alternativas en materia prima para desarrollar los mismos procesos industriales con materiales reciclables, tal es el caso de (Miranda y Laura, 2016), quienes realizaron una mezcla cementante conteniendo carbono vegetal proveniente de conchas marinas, en combinación con carbón vegetal. Un acero AISI/SAE 1020 bajo condiciones de carburización a 960 °C x 6 horas, se logró cementar, controlando adecuadamente la temperatura y tiempo del proceso. Logrando la adecuada difusión de los átomos de carbono en la superficie, la cual después de un temple en agua; mejoró su dureza superficial y mantuvo un núcleo tenaz.

Por otra parte, se ha realizado un tratamiento termoquímico de cementación solida con cáscara de huevo como fuente de carbonato de calcio, el cuál actúa como sal activadora durante el proceso de cementación (Huamani et al, 2016). Los autores lograron endurecer superficialmente un acero AISI/SAE 1020, aplicando el tratamiento termoquímico de carburización sólida empleando una mezcla óptima cementante constituida por 64% carbón vegetal, 36% cascara de huevo molida, a una temperatura de cementación de 950 °C, en un tiempo de carburización de 4 horas, se obtuvo una dureza superficial después del temple de 65.5 HRC y una tenacidad igual a 7.8 J. En cuanto a la capa cementada los espesores variaron desde 0.42 hasta 0.70 mm.

Por todo lo anterior, en el presente estudio se planteó un proceso de cementación sólida, en el cual se empleó endocarpio de coco calcinado como agente cementante y además el tratamiento termoquímico se llevó a cabo en dos etapas, con el fin de inhibir la formación de ferrita tipo Widmanstatten en el núcleo del acero, y logrando una superficie endurecida, lo cual conlleva una mejora en propiedades tales como resistencia al desgaste y tenacidad.

Metodología

Preparación del agente cementante

Obtención del endocarpio

El coco está constituido por una cáscara exterior gruesa (exocarpio), un mesocarpio fibroso y una capa dura, vellosa de color marrón (endocarpio) que tiene adherida la pulpa (endospermo). El endocarpio es la parte del coco que se utilizó como parte del agente cementante y éste se obtuvo por medios mecánicos.

Calcinación y trituración del endocarpio

Se introdujo a un horno tipo mufla el endocarpio de coco a una temperatura de 1000 °C durante una hora para su deshidratación y calcinación. Transcurrido el tiempo, se sacó del horno y se dejó enfriar. Una vez calcinado el endocarpio de coco éste fue pulverizado manualmente hasta obtener partículas de ± 2mm con el objetivo de maximizar su área superficial específica y se guardó en bolsas plásticas hasta el momento de su utilización.

Preparación y carburización de las probetas de acero AISI/SAE 1018

Las probetas a tratar se obtuvieron cortando una barra de sección transversal cuadrada de acero AISI/SAE 1018 de 1.5 x 1.5 cm en segmentos de 3 cm de largo, esto debido a que posteriormente serán cortadas para montarse en baquelita para su mejor manejo y facilitar el proceso metalográfico. En total se cortaron 9 probetas, una de ellas se conservó sin ningún tipo de tratamiento, para verificar las condiciones del material de partida. La mezcla cementante, consistió en 80 % en peso de polvo de endocarpio de coco, y 20 % de carbonato de calcio.

Dentro de un contenedor de acero inoxidable se colocó una parte de la mezcla cementante de aproximadamente 1.5 cm de espesor como se muestra en la figura 1 (a) posteriormente se colocaron cuatro muestras sobre la mezcla, cuidando que la separación entre cada una de ellas fuera de aproximadamente 1.5 cm, además de mantener una distancia de la pared del contenedor y la muestra de aproximadamente 1 cm. Finalmente se colocó una tapa de arcilla (figura 1 b), sobre el contenedor para sellar y evitar la salida de los gases durante el tratamiento termoquímico.

El tratamiento termoquímico consistió en dos etapas, en la primera se ingresó el contenedor con cuatro muestras en el interior de un horno tipo mufla y se procedió al calentamiento hasta una temperatura de 850 °C X 4, 6, 8 y 10 hrs, con posterior enfriamiento al aire.

Este proceso se repitió para cuatro probetas más, pero a una temperatura de 950 °C.

En la segunda etapa, se aplicó el tratamiento térmico de temple a todas las probetas (tanto de 900 como de 850°C). Para ello se colocaron en un horno tipo mufla y se procedió al calentamiento hasta una temperatura de 850 °C X 1 hora. Una vez transcurrido este tiempo se enfriaron bruscamente en agua con agitación. Después de templadas se aplicó un proceso de revenido a 250 °C por 1 hora, con enfriamiento dentro del horno.

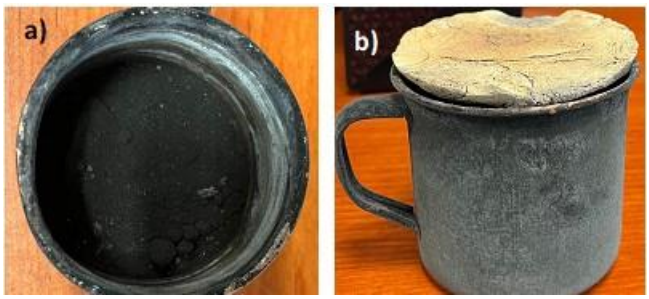


Figura 1. (a) Mezcla cementante dentro del recipiente de acero inoxidable. (b) recipiente cubierto con arcilla.

Análisis microestructural

Después de templar y revenir las muestras, se procedió a la preparación de las muestras del acero AISI/SAE 1018 para su análisis metalográfico. El cual consistió en el montaje en caliente, desbaste manual utilizando lijas de diferentes granulometrías (80, 180, 220, 400, 600, y 1500), pulido mecánico utilizando alúmina de 0.03 µm como abrasivo y posterior ataque químico, usando el reactivo Nital al 2 % (alcohól etílico y HNO_3), para revelar la microestructura. Finalmente, con ayuda de un Microscópio Óptico Metalográfico marca Olympus y una cámara digital conectada al mismo, se obtuvierón micrografías a 10X, 20X y 50X.

Mediciones de microdureza

En todas las muestras sometidas al proceso de cementación en dos etapas (cementación + temple y revenido), se realizaron perfiles de durezas en la escala Vickers. Se utilizó un Microdurometro marca Wilson TUKON 1102, mismo que se ilustra en la figura 2 a), aplicando una carga de 50 g_f, obteniendo el perfil de durezas de la superficie hasta el núcleo cada 6 µm, como se ejemplifica en la figura 2 b).

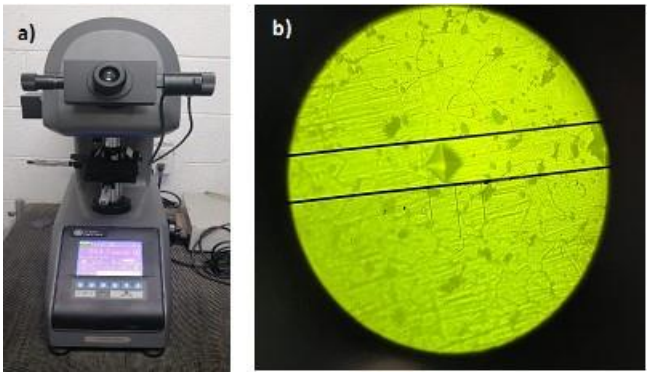


Figura 2. (a)Durómetro Vickers y (b) Indentación realizada.

Resultados y discusión

Microestructura inicial

En la figura 3 se presenta la microestructura del acero AISI/SAE 1018, formada por ferrita (color claro) en mayor proporción y el microconstituyente denominado perlita (color oscuro), por lo que se trata de un acero con bajo contenido de carbono.

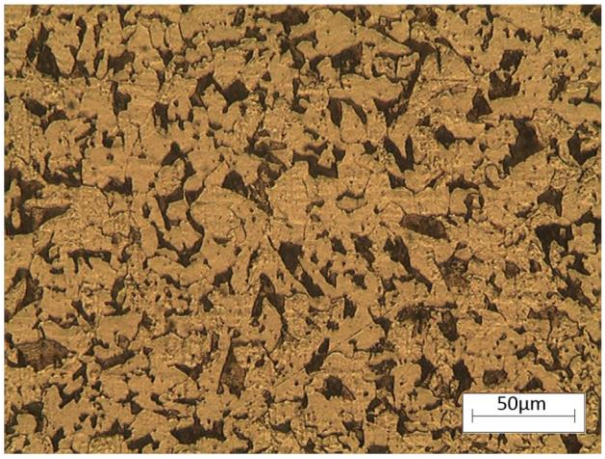


Figura 3. Microestructura de la probeta de partida a 20X.

Microestructura de las probetas carburadas y con tratamiento térmico

En la figura 4 se muestran las micrografías de las probetas sometidas al tratamiento de cementación por tiempos de 4, 6, 8 y 10 horas de permanencia a 850 °C. En general la microestructura presenta la capa cementada, y se observa cementita precipitada en los límites de grano de la perlita, en tanto que cerca del núcleo podemos ver una microestructura de ferrita acicular. Es posible observar el cambio microestructural de la superficie del acero comparada con el núcleo, lo que indica buena difusión de carbono hacia el acero, con esto podemos asegurar que el proceso de cementación con endocarpio de coco calcinado como cementante se realizó de manera efectiva.

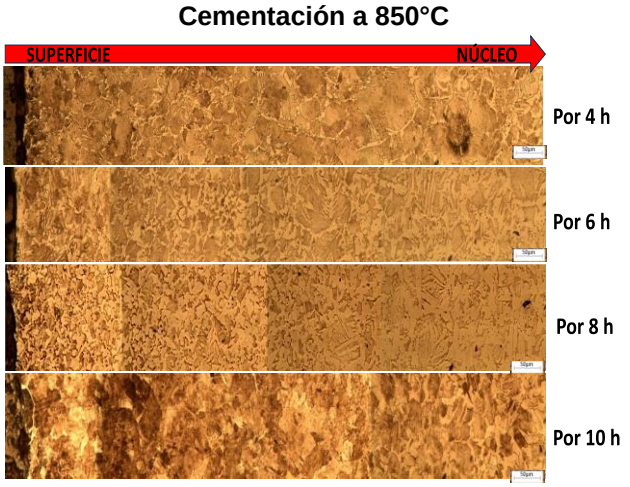


Figura 4. Microestructuras de las probetas cementadas por 4, 6 , 8 y 10 horas a 850 °C a 20x.

En la figura 5 se muestran las micrografías de las probetas tratadas después de 4, 6, 8 y 10 horas de permanencia a 850 °C y tratamientos posteriores de temple y revenido.

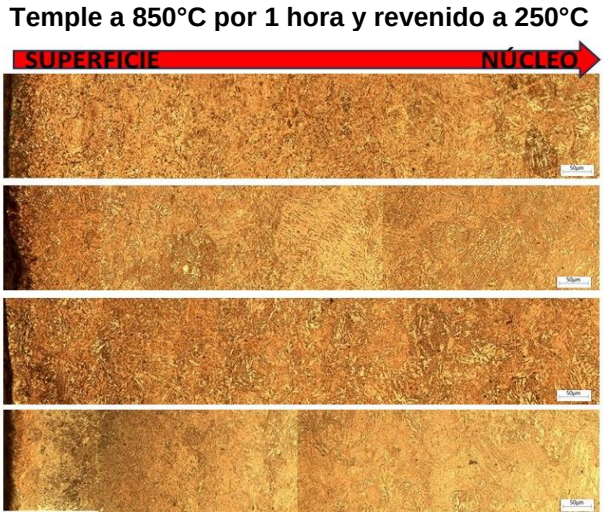


Figura 5. Microestructuras de las probetas cementadas a 850°C, templadas y revenidas a 20x.

En general la microestructura presenta una matriz martensítica con austenita retenida, en la superficie de la probeta. En la zona cerca del núcleo se observa que la microestructura es mayormente perlita fina.

En la figura 6 se muestran las micrografías de las probetas sometidas al tratamiento de cementación por tiempos de 4, 6, 8 y 10 horas de permanencia a 950 °C.

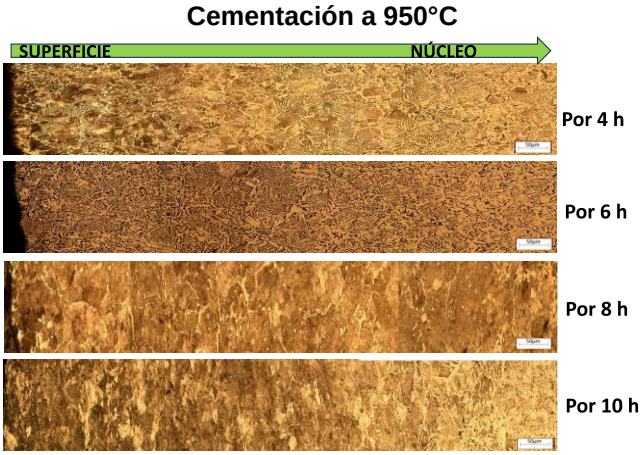


Figura 6. Microestructuras de las probetas cementadas por 4, 6, 8 y 10 horas a 950 °C a 20x.

La microestructura presenta la capa cementada, y se observa cementita precipitada en los límites de grano de la perlita, en tanto que cerca del núcleo a diferencia de las probetas tratadas a 850 °C, no presentan un cambio significativo en la microestructura del material.

En la figura 7 se muestran las micrografías de las probetas tratadas después de 4, 6, 8 y 10 horas de permanencia a 950 °C y tratamientos posteriores de temple y revenido.

Es posible observar la presencia de martensita acicular lo único que cambia es el espesor de la capa cementada.

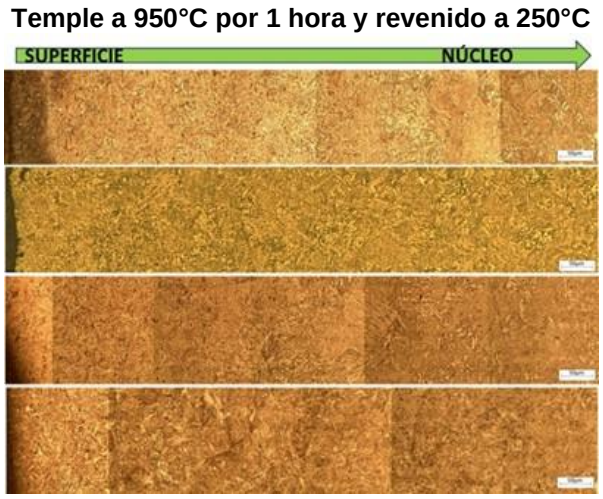


Figura 7. Microestructuras de las probetas cementadas a 950°C, con posterior temple y revenido a 20x.

Mediciones de microdureza

En las figuras 8 y 9, se muestran las gráficas de los perfiles de dureza obtenidas en relación al tiempo de permanencia y profundidad de capa. El comportamiento en general, es que la dureza disminuye de la superficie hacia el centro del acero.

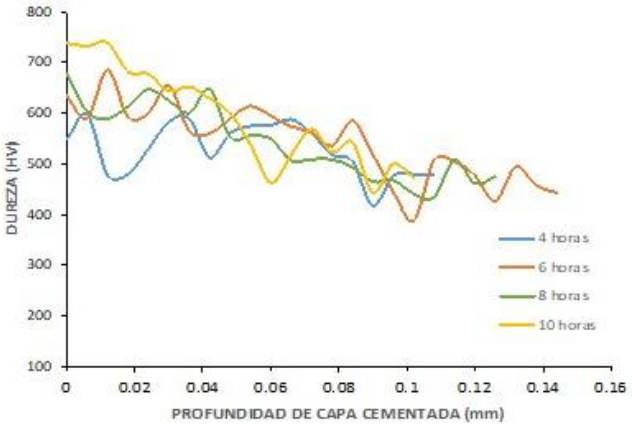


Figura 8. Efecto del tiempo de permanencia sobre la dureza y profundidad de capa carburada a la temperatura de 850 °C.

Al comparar las figuras 8 y 9, se observa que las microdurezas del acero carburado a 850 °C tanto como las de 950 °C, presentan el mismo comportamiento, en donde el tiempo de cementación es directamente proporcional a la microdureza de la superficie.

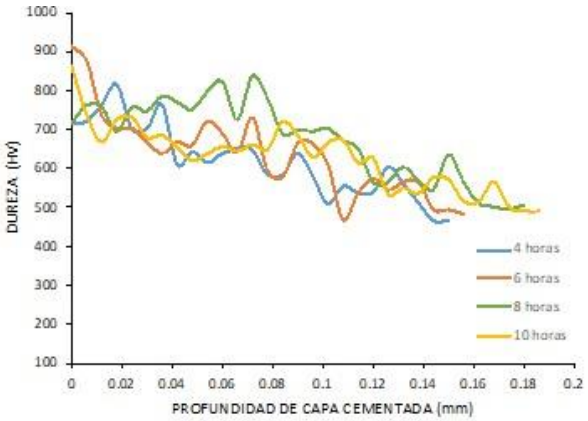


Figura 9. Efecto del tiempo de permanencia sobre la dureza y profundidad de capa carburada a la temperatura de 950 °C.

Mediante el perfil de microdurezas del acero para cada temperatura, se logró obtener un aproximado de la profundidad de la capa carburada para cada tiempo, las cuales se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Registro de la capa efectiva de los aceros carburados, templados y revenidos.

Acero carburado	Capa endurecida efectiva (mm)
850 °C, 4 horas	0.072
850 °C, 6 horas	0.09
850 °C, 8 horas	0.06
850° C, 10 horas	0.096
950 °C, 4 horas	0.132
950 °C, 6 horas	0.138
950 °C, 8 horas	0.156
950° C, 10 horas	0.168

Los altos valores de microdureza obtenidos en las capas cementadas con posterior tratamiento de temple y revenido, se relacionan con la presencia de la fase martensita, la cual requiere altas concentraciones de carbono, lo que determina que los contenidos de éste en la capa son iguales o superiores al 0.8 % C, de acuerdo con (Cárdena, 2011).

El tratamiento térmico aplicado mejora la dureza en la capa superficial de este material y el espesor de la capa es mayor a temperaturas más elevadas y tiempos de permanencia mayores.

Conclusiones

El endocarpio de coco calcinado resulta ser un cementante barato y eficaz, ya que demostró tener grandes cantidades de carbono para llevar a cabo el proceso de difusión durante el tratamiento termoquímico de cementación sólida en dos etapas en un acero AISI/SAE 1018.

La carburación sólida en dos etapas, es un método que nos permite obtener un acero endurecido superficialmente debido a la presencia de martensita acicular, con un núcleo dúctil y tenaz gracias a la presencia de ferrita en el núcleo.

En cuanto a las condiciones de carburización sólida planteadas en esta investigación, dependerá del espesor de capa deseado, las condiciones óptimas son; tiempos de 10 horas, tanto a 850 como a 950°C, proveen la mayor dureza, pero es a 950°C, donde se consiguen mayores espesores de capa

Referencias

Cárdena, A., C., C.A., (2011). Dureza efectiva de una capa cementada en una atmósfera endotérmica a partir de metano, en aceros de bajo carbono. *Scientia Et Technica.* XVI. 189-192.

Huamani F., E. W., Vizcardo Huayna, M. A. (2016). Composicin óptima de un activador natural para mejorar el endurecimiento superficial de un acero SAE 1020. [Tesis para optar el título profesional de Ingeniero de Materiales por la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa Perú]. http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/1911

Miranda, Q. G., Laura, C. R. (2016). cementación solida de un acero de bajo carbono empleando carbón vegetal y conchas marinas como activador ecológico. [Tesis para optar el título profesional de Ingeniero de Materiales Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa Perú]. http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/1912.

Okwesileze I. A., Okafor O. C., Atanmo P. N., Ekengwu I. E., Uyaelumuo E. I. (2022). Carburization-based optimization of AISI 8620 steel using rice husks and charcoal as carburizers. *Journal of Engineering Sciences,* Vol. 9(2), C9-C16, doi:10.21272/jes.2022.9(2).c2

Microscopía

Formación de alótropos de carbono mediante descomposición térmica de acetil acetonato de Níquel: Efecto del fenómeno de cavitación

Garibay Febles Vicente[1], Suárez Parra Raúl[3], Díaz-Barriga Arceo Lucia[4], Espinoza-Tapia Julio César[5], González-Reyes Leonardo[2]*

[1]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02128. México.
[3]Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM. Priv. Xochicalco S/N, Temixco 62580, México.
[4]Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Instituto Politécnico Nacional (UPALM-ESIQIE-IPN), Ciudad de México C. P. 07738, México.
[5]Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07360, México.

*Autor para correspondencia: lgr@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-3190-8911

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
17/octubre/2023

Palabras clave:
Alótropos de carbón,
Ni-Co Acac,
cavitación

Keywords:
Carbon allotropes,
Ni-Co Acac,
cavitation

RESUMEN

El presente trabajo se muestra la evidencia experimental de la formación de nanoestructuras de carbono a partir de la descomposición térmica de acetil acetonato de níquel (Ni) mediante pulsos de ultrasonido (US) a 20 kHz. El fenómeno de cavitación, asociado a los pulsos de ultrasonido, produce nanopartículas (NPs) de Ni recubiertos con Carbono. Los productos de síntesis fueron analizados mediante microscopias y espectroscopias de alta resolución. Se propuso un mecanismo de formación de los tipos de alótropos de carbono.

ABSTRACT

The present work shows experimental evidence of formation of carbon nanostructures from the thermal decomposition of Nickel (Ni) acetyl acetonate by pulsed ultrasound (US) at 20 kHz. The cavitation phenomenon, associated with the ultrasound pulses, produces Ni nanoparticles (NPs) coated with carbon. The synthesis products were analyzed using high-resolution microscopies and spectroscopies. A mechanism for the formation of allotrope carbon types is proposed.

Introducción

La síntesis sonoquímica ha surgido como un área de investigación prometedora que utiliza los efectos químicos de las ondas de ultrasonido para obtener nanoestructuras con orden y propiedades únicas. Esta técnica ha despertado un gran interés en el campo científico y tecnológico debido a su capacidad para manipular sistemáticamente materiales a escala nanométrica con potenciales aplicaciones en diversas áreas (Mason, & Lorimer 2018).

La síntesis sonoquímica se basa en el fenómeno de cavitación, el cual ocurre cuando las ondas de ultrasonido generan burbujas en una solución y estas implosionan de manera violenta. Durante la implosión de las burbujas, se generan temperaturas muy altas, de hasta 5000 Kelvin, y presiones cercanas a 100 bar. Estas condiciones extremas son resultado de los ciclos de compresión y expansión de las ondas de ultrasonido (Suslick, 1990; Chatel, 2019). La cavitación provoca efectos mecánicos, térmicos y químicos en la solución, lo que puede conducir a reacciones químicas y a la formación de nanoestructuras (Chatel, 2019).

Uno de los materiales más utilizados en la síntesis sonoquímica es el níquel (Ni), un elemento químico ampliamente disponible en la Tierra, de bajo costo y alta estabilidad química. El Ni puede ser utilizado en forma de acetil acetonato, hidróxido o sulfuro como co-catalizador en fenómenos de foto-electrocatálisis (Zhang et al., 2015). La síntesis sonoquímica permite obtener nanoestructuras de carbono alotrópicas mediante la descomposición térmica de acetil acetonato de Ni. Estas nanoestructuras presentan una excelente transferencia de electrones, alta área superficial y bajo costo, lo que las hace atractivas para diversas aplicaciones (Xie et al., 2022).

En un reciente estudio de investigación, se exploró la formación de alótropos de carbono mediante la descomposición térmica de acetil acetonato de Ni mediante síntesis sonoquímica (Kumar et al., 2021). Se realizaron diversas caracterizaciones espectroscópicas y microscópicas de alta resolución para analizar la estructura y propiedades de los materiales obtenidos. Los resultados revelaron la formación exitosa de alótropos de carbono con hibridación sp^2, lo que abre nuevas perspectivas en la síntesis de materiales con aplicaciones foto-electrocatálicas (Xie et al., 2022).

La síntesis sonoquímica ofrece varias ventajas en comparación con otros métodos de síntesis convencionales.

En primer lugar, la cavitación generada por las ondas de ultrasonido permite obtener nanoestructuras con un alto grado de orden y control sobre su morfología y tamaño. Además, este enfoque ofrece una mayor eficiencia energética y un menor tiempo de reacción en comparación con otros métodos de síntesis (Neppolian et al., 2016; Senthilkumar & Panda, 2017). La síntesis sonoquímica también se ha utilizado con éxito para la síntesis de una amplia variedad de materiales nanoestructurados, como óxidos metálicos, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas y materiales compuestos (Wu et al., 2017; Fan & Zhang, 2018).

Además de su aplicación en la síntesis de materiales nanoestructurados, la síntesis sonoquímica también ha demostrado ser eficaz en la degradación de contaminantes orgánicos y en la mejora de las propiedades de adsorción de materiales porosos (Guo et al., 2019; Priya & Ashokkumar, 2019). El uso de ultrasonido para la descomposición de contaminantes orgánicos ha demostrado ser una alternativa prometedora a los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. La cavitación generada durante la síntesis sonoquímica puede generar radicales libres y especies reactivas que promueven la degradación de los contaminantes (Chen et al., 2021).

Por lo cual la síntesis sonoquímica ha emergido como una técnica poderosa para la obtención de nanoestructuras con propiedades únicas y controladas. La manipulación de las condiciones de cavitación permite la síntesis de materiales nanoestructurados con alta eficiencia energética y control sobre su morfología y tamaño (Shen et al., 2020; García-Betancourt et al., 2020). Además, la síntesis sonoquímica ofrece un gran potencial en aplicaciones como la foto-electrocatálisis, la degradación de contaminantes y la mejora de las propiedades de adsorción. Continuar explorando los mecanismos involucrados en la síntesis sonoquímica y su aplicación en la obtención de nuevos materiales nanoestructurados seguirá impulsando la innovación en diversos campos científicos y tecnológicos.

Metodología

Síntesis de nanoestructuras de Ni-C

Para la síntesis de las nanoestructuras se empleó Acetil acetonato de níquel grado analítico, Aldrich, $C_5H_7O_2$-Ni(II) como precursor de Ni. Para la síntesis sonoquímica se utilizaron 10 g del precursor de Ni que fue mezclado con acetona (50 mL) y metanol (50 mL). La mezcla fue agitada durante 15 minutos a temperatura ambiente. La agitación se detuvo cuando que se formó una suspensión.

La suspensión formada fue tratada mediante ondas de ultrasonido a 20 kHz por un periodo de 50 min. Posteriormente, al tiempo de síntesis mediante ultrasonido, el precipitado fue lavado con etanol, grado analítico, y agua desionizada 5 veces. Una vez lavado el producto de síntesis fue secado a 60 ° C aplicando agitación magnética hasta su completo secado.

Técnicas de caracterización

El análisis cristalográfico de la muestra de síntesis fue realizado mediante microscopia electrónica de transmisión de ultra alta resolución (HRTEM, FEI-Titan, 300 KeV y C_s=1.2 nm). Las muestras de HRTEM fueron preparadas en una rejilla de Cu recubiertas con carbono a temperatura ambiente. El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se realizaron a alto vacío (2 x 10^{-19} mbar) en un equipo Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 equipado con una fuente monocromática de AlKα ($h\nu$=1486.6 eV, ángulo de 37 °). La energía de enlace fue referidas a 285 eV, que corresponde a la señal de C 1s.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la micrografía de área selecta obtenida por HRTEM de la muestra obtenida por síntesis sonoquímica. Se observa con claridad la formación de capas de carbono, marcado con flechas, que envuelven a las partículas cristalinas de Ni. La distancia interplanar de las estructuras de carbono es 0.3125 nm, que es menor al valor estándar de 0.34 nm, esto puede ser atribuido a la compresión debida a las nanopartículas de níquel. Asimismo, la distancia interplanar de las nanopartículas de níquel es 0.1704 nm, que es comparada con las Tablas cristalográficas, PDF No. 4-850, corresponde al plano cristalográfico (200).

La formación de estructuras alótropos de carbono (Fullerenos) se obtuvo debido a la descomposición térmica de $C_5H_7O_2$ de Ni(II) que puede ser atribuido a un proceso de difusión, nucleación y crecimiento alrededor de los átomos de níquel.

La evidencia de alótropos de carbono observada por HRTEM muestra la formación de fullerenos, Figura 2, observándose estructuras de carbono semiesféricas. La simulación de patrones de difracción (FFT) son mostrados en la figura 2, parte superior e inferior derecha, en donde se confirma la formación de estructuras de carbono y sus distancias interplanares que coinciden con las correspondientes a fullereno. La diferencia en el cálculo de distancia interplanar es menor al 2% lo que puede ser atribuido a un error sistemático.

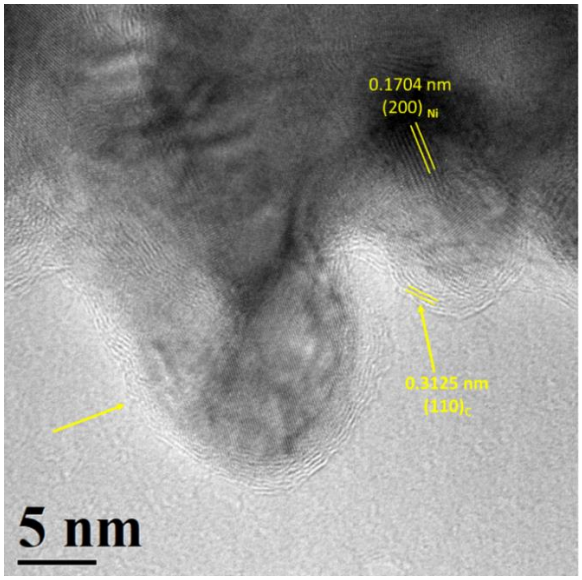


Figura 1. HRTEM de la muestra obtenida por síntesis sonoquímica.

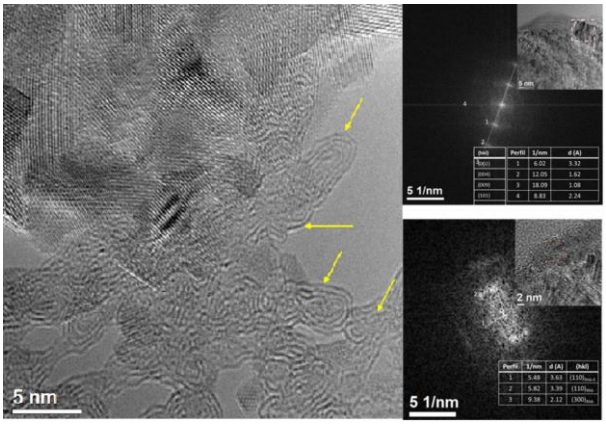


Figura 2. Micrografía de HRTEM. Se observa la formación de Fullerenos, marcado con flechas.

Los resultados mostrados en las figuras 1 y 2, confirman la evidencia experimental de la formación de estructuras de carbono a partir de la descomposición térmica de $C_5H_7O_2$ de Ni(II) mediante ondas de ultrasonido de baja intensidad (20 kHz). Entonces, las condiciones del fenómeno de cavitación durante la síntesis sonoquímica pueden promover la disociación térmica de $C_5H_7O_2$ de Ni(II) y la formación de estructuras de carbono como grafeno y fullereno. El análisis por HRTEM muestran que el ferromagnetismo de níquel funciona como un catalizador para el crecimiento de estructuras de carbono alrededor de éste. Estos resultados confirman la teoría propuesta por Flahaut, (Flahaut, et al. 1999) de que los correspondientes a materiales con características ferromagnéticas.

Estos pueden atraer los átomos de carbono formando capas que tienden a alinearse sobre sus planos basales que son paralelos a la superficie del material ferromagnético.

La composición química de la muestra de síntesis sonoquímica fue evaluado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). El espectro de XPS mostrado en la figura 3 corresponden a la región C1s y Ni2p. Mediante funciones Gaussianas los espectros fueron deconvolucionados para obtener las señales correspondientes a las diferentes energías de enlace. La figura 3 muestra el espectro XPS de alta resolución de C 1s para la muestra de obtenida de síntesis sonoquímica, y se puede observar que únicamente 2 picos característicos con energía de enlace a 288.4 y 284.7 eV son obtenidos.

La señal correspondiente a 284.7 eV es atribuido al carbono Sp^2 (enlace C-C). Confirmando la formación de estructuras de carbono correspondientes a la formación de fullereno C_{60}. La señal a 288.4 eV es asignada al doble enlace C=O y a la formación de carbono, O=C=O. El espectro correspondiente a Ni 2p mostrado en la figura 3 es caracterizado por una señal de enlace principal alrededor de 855.2 eV, así como otras señales satélite correspondientes a mayores energías de enlace, estos son denotados como característicos del ion Ni^{2+}, (Hall, et al. 2015). Asimismo, se observa que una gran cantidad de especies de Ni^{2+} son obtenidos alrededor del valor de 855.2 eV, los cuales son señalados en el espectro.

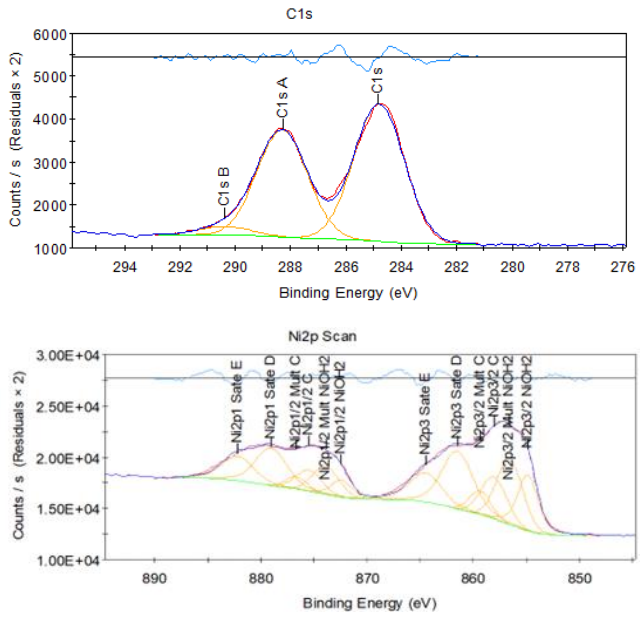


Figura 3. Espectro XPS de alta resolución de C 1s y Ni 2p.

Conclusiones

El fenómeno de cavitación en sonoquímica, permitió la disociación térmica de acetil acetatos de níquel y la formación de alótropos de carbono. El mecanismo de formación y crecimiento de las estructuras de carbono se lleva a través de un proceso de difusión, nucleación y crecimiento alrededor de los átomos de carbono. Es posible establecer que los cristales del del Níquel funcionan como centros de nucleación y crecimiento de estructuras de carbono.

Los resultados mostrados en el presente trabajo abren nuevas perspectivas en fenómenos dependientes de la superficie ya que las estructuras de carbono pueden funcionar como un co-catalizador y mejorar la eficiencia foto-electrocatalítica.

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado con apoyo del 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

Chatel G. (2019). Sonochemistry: Science and engineering. *Royal Society of Chemistry*, 29, 104-128.

Chen W., Li Q., Zheng Y., Qiao Y., Wang, D. (2021). Recent advances in the sonochemical synthesis of nanomaterials for catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131662.

Fan Y., Zhang D. (2018). Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 338, 133-155.

Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent Ch., Rouusset A., Rao C. N. R. (1999). Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by reduction of oxide solid solutions. 300, 236-242.

García-Betancourt M. L., Esquivel D., Manzo-Robledo A. (2020). Recent advances in the synthesis of nanostructured materials using sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 105011.

Guo Y., Guo L., Xie Z., Zhou H., Zhang Y., Yang W. (2019). Sonochemical synthesis of nanostructured materials for energy storage and conversion. *Chemical Engineering Journal, 356*, 630-652.

Hall D. S., Lockwood D. J., Bock C., MacDougall B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc*. A 471, 1-65.

Kumar S., Malyala P. K., Satyanarayana N. (2021). Advances in sonochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy storage and conversion. *Nano Energy*, 80, 105519.

Mason T. J., Lorimer J. P. (2018). Applied sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing. Wiley.

Neppolian B., Wang Q., Jung J. H., Choi H. C., Ashokkumar M. (2016). Ultrasound-induced formation of nano structures: an overview. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(1), 12-35.

Priya M., Ashokkumar M. (2019). Ultrasound-assisted synthesis of nanomaterials. *Green Chemistry, 21*(3), 454-488.

Senthilkumar K., Panda A. B. (2017). Sonochemical synthesis of nanomaterials: an overview. *RSC Advances*, 7(46), 28876-28895.

Shen X., Duan X., Huang H., Zhang,Y. (2020). Ultrasound-assisted synthesis of nanostructured materials for energy applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(39), 20629-20651.

Suslick K. S. (1990). Sonochemistry. *Science*, 247(4949), 1439-1445.

Wu,Y., Luo J., Tse S. D. (2017). Sonochemical synthesis and applications of nanoporous materials: a review. *Ultrasonics Sonochemistry, 39*, 720-738.

Xie S., Xiong M., Yin Y., Yang J., Wang Y. (2022). Recent advances in sonochemical synthesis of nanostructured materials. *Nano Today*, 42, 101275.

Zhang L., Li Y., Wang H., Li Y., Wang X. (2015). Ultrasound-assisted synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 6993-7018.

Mineralogía

Identificación de minerales fibrosos en residuos sólidos de una cantera en Mineral del Monte, Hidalgo

Cruz Sánchez Misael[1]*, Girón García María Patricia[2], Ángeles García Sonia[2], Baños López Esperanza[1], Esquivel Macías Carlos[1]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Dinámica Terrestre Superficial, LANGEM, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

Autor para correspondencia: mcruz@uaeh.edu.mx ORCID: 0000-0001-8574-5690

Recibido:
21/mayo/2023

Aceptado:
26/septiembre/2023

Palabras clave:
Illita,
mordenita,
erionita

Keywords:
Illite,
mordenite,
erionite

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se ha realizado el análisis mineralógico de una serie de muestras correspondientes a residuos sólidos procedentes de una cantera en el Estado de Hidalgo. Las muestras de naturaleza riolítica presentan cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas como minerales primarios, así como vidrio volcánico y vidrio volcánico alterado. Los principales minerales autigénicos identificados son illita con hábito de listones y fibras, mordenita con hábito de agujas o fibras y erionita con hábito de fibras prismáticas. Illita se ha desarrollado a partir de la disolución de feldespatos alcalinos, mordenita y erionita a partir de la disolución del vidrio volcanoclástico, siendo estos minerales secundarios de naturaleza diagenética. Destaca la presencia de fibras prismáticas de erionita que por su naturaleza friable constituyen un riesgo a la salud.

ABSTRACT

In the present research work, the mineralogical analysis of a series of samples corresponding to solid waste from a quarry in the State of Hidalgo has been carried out. The samples of rhyolitic nature present quartz, alkaline feldspars, and plagioclase as primary minerals, as well as volcanic glass and altered volcanic glass. The main authigenic minerals identified are illite with a lath and fiber habit, mordenite with a needle or fiber habit, and erionite with a prismatic fiber habit. Illite has developed from the dissolution of alkali feldspars, mordenite and erionite from the dissolution of volcanoclastic glass, these secondary minerals being diagenetic in nature. The presence of erionite prismatic fibers stands out, which due to their friable nature constitute a health risk.

Introducción

Las operaciones de minería constituyen una actividad que durante muchos años se han mantenido bajo la atención social, política y ambientalista, debido a que originan diversos tipos de impacto ambiental, tales como la destrucción del paisaje, degradación visual del ambiente, perturbación de los cursos de agua, destrucción de las tierras de cultivo y forestales, daño a los sitios de recreación, contaminación por ruido, producción de polvo y sedimentos, erosión, subsidencia, tráfico pesado, vibración por explosiones, etc. (Sengupta, 1993).

Otro aspecto negativo lo representa la afectación a la salud bajo la explotación, procesamiento y embalaje de los minerales, constituyendo un riesgo laboral (Segarra, 1985; International Agency for Research on Cancer, 2012). Al respecto, ha merecido especial atención la exposición a minerales con hábito fibroso como los asbestos o amiantos, debido a que se han asociado al desarrollo de mesotelioma pleural maligno (Abú-Shams y Pascal, 2005; Aguilar-Madrid *et al*., 2009; Escobar *et al*., 2012; Echegoyen-Carmona y Rivera-Rosales, 2013; Gopar-Nieto *et al*., 2016; Norma Oficial Mexicana NOM-125 SSA1, 2016).

Entre los asbestos se encuentran minerales del grupo de las serpentinas como el crisotilo $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, que presenta un hábito masivo fibroso o fibras flexibles curveadas, el cual se origina por la alteración hidrotermal de rocas ultra básicas, siendo esta variedad la más empleada en la industria. Otras variedades de asbestos lo constituyen minerales del grupo de los anfíboles, por ejemplo: antofilita $(Mg,Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$, actinolita, tremolita $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH,F)_2$, amosita $(Mg,Fe^{2+},Mn)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ y crocidolita $Na_2(Mg,Fe^{2+})_3Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$, que se caracterizan por presentar un hábito masivo de fibras rectas o agujas y que ocurren en rocas ígneas intrusivas y metamórficas, principalmente (Deer *et al*., 2013).

Existen otros minerales que también desarrollan hábito fibroso y que corresponden al grupo de las zeolitas, entre las cuales se distinguen natrolita, mesolita, escolecita, gonnardita, roggianita, mazzita, erionita, mordenita y ferrierita (Gottardi y Galli, 1985), siendo las más reconocidas erionita $K_2(Na,Ca_{0.5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}]\cdot 30H_2O$ y mordenita $(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 28H_2O$ por encontrarse, de manera común, en rocas sedimentarias (Mumpton y Orsmby, 1976).

Cabe resaltar que la erionita ha sido considerada de mayor toxicidad carcinogénica respecto de los asbestos, particularmente por el aumento de casos de mesotelioma pleural en la región de Capadocia, Turquía (Baris y Grandjean, 2006) y en la región de Kandovan en Irán (Ilgren *et al*., 2015), así como en otros países, incluyendo México (Carbone *et al*., 2011; Van Gosen *et al*., 2013; Ortega-Guerrero y Carrasco-Núñez, 2014; Giordani, 2016; Oczypoc *et al*., 2016; Berry *et al*., 2022). De hecho, esta zeolita ha sido clasificada como carcinogénica (grupo 1) para los seres humanos y animales (International Agency for Research on Cancer, 2012), donde el hierro juega un rol importante en su toxicidad ya sea como Fe^{3+} a nivel de impurezas en la superficie de las fibras (Gualtieri *et al*., 2016) o como Fe^{2+} formando parte de su estructura (Pacella *et al*., 2018).

Al respecto, se han identificado diversos factores que influyen en la toxicidad de los minerales fibrosos, entre ellos, los de carácter físico (dimensiones de las fibras, relación diámetro-longitud, dureza, densidad y área superficial), los de naturaleza química (composición química, hidrofobicidad, velocidad de disolución y contenido de hierro) y los inherentes a la fisiología de los órganos receptores (generalmente los pulmones). Sin embargo, se debe considerar que la problemática en torno al desarrollo de mesotelioma pleural y otros tipos de cáncer relacionados con estos minerales es sumamente compleja (Gualtieri, 2018; Gualtieri, 2023).

La actual definición de fibras respirables, con una morfología alargada, relación longitud-diámetro 3:1 y diámetro aproximado de 3.5 μm (como límite respirable), no solo incluiría a minerales como los asbestos y algunas variedades de zeolitas, sino también a materiales no asbestiformes que se incluyen en la categoría de Partículas Materiales Elongadas (EMP por sus siglas en inglés), por ejemplo: fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras poliméricas orgánicas (Goodman *et al*., 2023). En este sentido, la exposición a los agentes promotores del mesotelioma pleural maligno se traduce en un problema a considerar en el futuro inmediato, sobre todo porque el periodo de latencia de las fibras en el cuerpo humano es de 20 a 40 años.

El objetivo del presente trabajo de investigación fue identificar minerales con hábito fibroso en residuos sólidos de una cantera en el municipio de Mineral del Monte en el Estado de Hidalgo, para establecer un antecedente que conduzca a la prevención de las posibles afectaciones a la salud generadas por la exposición a estas fibras inorgánicas.

Descripción del área de estudio

Localización

Los residuos sólidos utilizados en el presente trabajo de investigación provienen de una cantera ubicada en el Cerro El Picacho, cerca del poblado de Santa Rosalía, Municipio de Mineral del Monte, Hidalgo, entre las coordenadas geográficas 20° 07´ 05" latitud norte - 98°38´ 30" longitud oeste y 20° 06´ 43" latitud norte - 98° 38´ 17" longitud oeste, a una altura aproximada de 2930 msnm (figura 1).

La cantera se encuentra en operación desde hace más de 60 años produciendo rocas dimensionales (cimientos, losetas, láminas para fachadas, etc.) para la industria de la construcción (figura 2), caracterizándose por una explotación del tipo "artesanal", siendo una importante fuente de ingreso para los pobladores de las zonas aledañas. Actualmente el área bajo explotación es de 11 hectáreas aproximadamente.

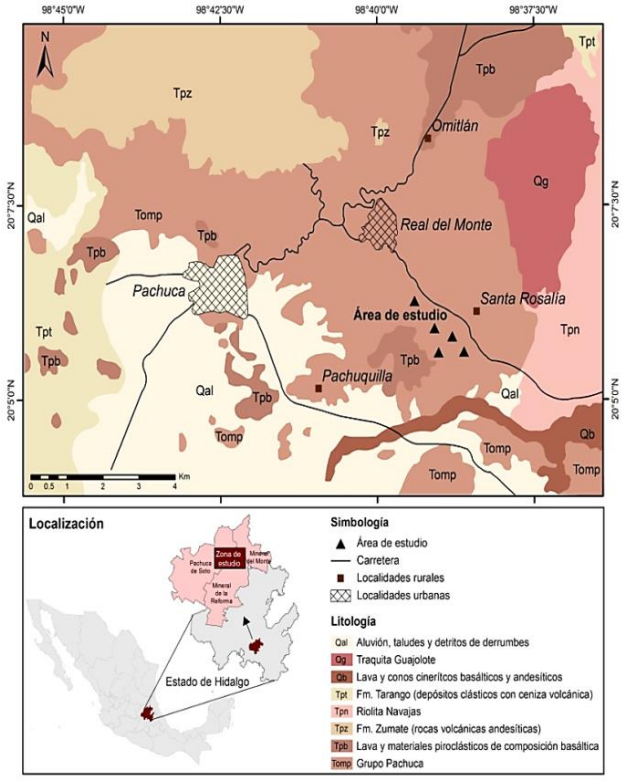


Figura 1. Ubicación del área de estudio, indicando las unidades litológicas superficiales (Geyne *et al.*, 1963; Yta *et al.*, 1999) y la zona de muestreo.

Clima y vegetación

En la región prevalece el clima frío, se nubla con facilidad y llueve con frecuencia. La precipitación pluvial anual es de 951 mm con una temperatura media anual de 12.1 °C, registrándose hasta 42 heladas al año. La vegetación dominante en la región corresponde a coníferas como el avellano, el encino, el ocote, el oyamel, el ciprés y el pino (Gobierno del Estado de Hidalgo, 2016). De acuerdo con la clasificación climática de Köppen (1936) modificada por García (1989) en la Sierra de Pachuca y en Mineral del Monte prevalece un clima templado subhúmedo tipo Cb(w2) ´´ i´.

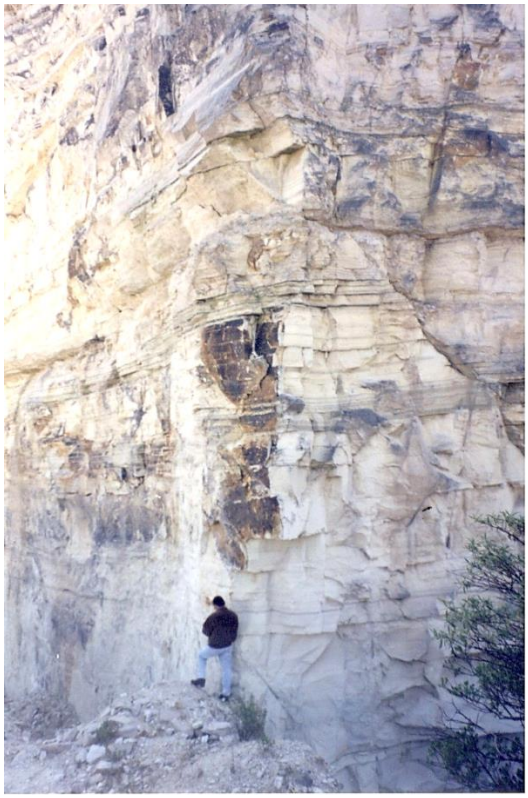


Figura 2. Aspecto del tipo de roca bajo explotación en la cantera.

Geología

La cantera bajo estudio se encuentra en una pequeña región dentro de la Faja Volcánica Transmexicana, constituyendo parte de la Sierra de Pachuca y en particular del Grupo Pachuca, el cual descansa sobre el fanglomerado El Morro con aparente concordancia y aflora en un área considerable al este, norte y noreste de la ciudad de Pachuca. Su afloramiento más extenso es hacia Pachuca – Mineral del Monte (figura 1).

Esta formación corresponde a un paquete de rocas volcánicas de composición andesítica, basáltica y riolitas (Yta *et al*., 1999). Comprende una secuencia de lava masiva formada por una serie de corrientes intercaladas con tobas y brechas de derrame. Las corrientes son de color gris con tinte morado o rojizo oscuro y de estructura laminar, siendo abundantes los fenocristales de plagioclasa, feldespatos alcalinos, anfíboles, piroxenos y cuarzo. Además, se observan horizontes poco consolidados y cuerpos andesíticos-latíticos en forma de diques (figura 2). Este paquete volcánico es del tipo Sierra Madre Occidental, con una edad aproximada de 38 a 27 millones de años (Geyne *et al.*, 1963).

Metodología

Descripción de las muestras

Para el presente trabajo de investigación, se recolectaron 10 muestras de residuos sólidos en la periferia de la cantera ubicada en el cerro El Picacho, los residuos son generados por la fragmentación mecánica de las rocas (figuras 3 y 4). Las muestras fueron colocadas en bolsas de polietileno y etiquetadas para su transporte y análisis en el laboratorio.

Figura 3. Acumulación de residuos sólidos en los límites de la cantera.

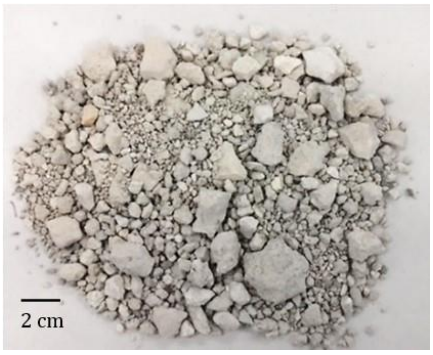


Figura 4. Apariencia de los residuos sólidos recolectados.

Clasificación textural

Previo al análisis de textura, las muestras se secaron a 60°C durante 12 h o hasta lograr una masa constante en una estufa de secado marca Riossa. Posteriormente, mediante tamizado, se separaron los fragmentos de roca, grava y arena gruesa (mayores a 2 mm) para determinar la textura de las partículas inferiores a 2 mm mediante el método de Bouyoucos (Licón-Trillo *et al.*, 2001) y la clasificación de Shephard (1954).

Caracterización química

La composición química total de las muestras se estableció mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro marca Rigaku, modelo ZSX Primus II, equipado con una lámpara de Rh como fuente primaria de rayos X y ventana de Be. El análisis cuantitativo de los elementos se determinó mediante curvas de calibración estándar usando como muestras de control referencias geoquímicas internacionales.

Para el análisis de los elementos mayores se prepararon perlas de vidrio mediante la fusión de 0.8 g de muestra y 7.2 g de fundente ($Li_2B_4O_7$ y $LiBO_2$ en relación 1:1) en crisoles de aleación Pt-Au (95-5) y LiBr (250 g/L) como antiadherente, evaluando las pérdidas por calcinación a 950 °C. Para cuantificar los elementos traza se aplicó el método de prensado en cera.

Clasificación geoquímica e intemperismo

La clasificación geoquímica de los residuos sólidos se llevó a cabo mediante la relación entre el %(Na_2O+K_2O) y el %SiO_2 empleando el diagrama de TAS (Total Alkali-Silica) (Le Bas y Streckeisen, 1991) y la relación entre el %K y %SiO_2 (Ewart, 1982).

El grado de alteración de los residuos se estimó mediante tres índices: el índice de alteración química CIA (Nesbitt y Young, 1982), el índice de alteración de plagioclasas PIA (Fedo *et al*., 1995) y el índice de intemperismo CIW (Harnois y Moore, 1988), definidos a través de las siguientes ecuaciones, considerando las concentraciones molares de cada óxido:

$$CIA=Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)]x100 \quad (1)$$

$$PIA=[(Al_2O_3-K_2O)/(Al_2O_3+CaO+Na_2O-K_2O)]x100 \quad (2)$$

$$CIW=[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)]x100 \quad (3)$$

Mineralogía

Norma CIPW

La abundancia relativa de los minerales primarios que constituyen las muestras se determinó a través de la Norma CIPW (Hollocher, 2004; Gill, 2010), empleando las concentraciones de los óxidos mayores y Zr, establecidos mediante el análisis de fluorescencia de rayos X.

Microscopía óptica

La identificación de minerales pirogénicos y vidrio se llevó a cabo en muestras preparadas en láminas delgadas, realizando amplificaciones de 40X, empleando un microscopio óptico marca Olympus, modelo BHSP equipado con polarizadores de luz.

Difracción de rayos X (polvos)

Las principales fases cristalinas presentes en las muestras se identificaron mediante difracción de rayos X (método de polvos), empleando un difractómetro marca Siemens, modelo D5000, equipado con un goniómetro vertical Bragg-Brentano y detector de centelleo, así como un monocromador secundario de grafito en la entrada del detector y un tubo de rayos X con ánodo de Cu tipo FK60-04x12.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $4°\leq 2\theta \leq 80°$, empleando radiación Cu Kα 1.5406 Å, tamaño de paso de 0.020° y una velocidad angular de 15 rpm. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 30 kV y 20 mA. La identificación de las fases cristalinas se realizó empleando el método Hanawalt y el programa MATCH! versión 1.11j, comparando los datos experimentales con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para facilitar la identificación de las fases cristalinas autigénicas o secundarias fue necesario preparar muestras orientadas mediante la técnica de la pipeta, utilizando dispersiones de las muestras pulverizadas en proporción 1g:25 mL en agua y en etilenglicol, respectivamente. En este caso, las muestras se describen como orientada (cuando se dispersó en agua), glicolada (cuando se dispersó en etilenglicol y posteriormente se orientó) y calcinada (tratada a una temperatura de 300°C y orientada).

Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

La micromorfología y la composición química puntual de cristales seleccionados se determinó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X operado a 15 kV y 25 mA. Las muestras se depositaron en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y recubiertas con grafito para su observación y análisis.

Resultados y discusión

Análisis de la textura de los residuos sólidos

Los residuos sólidos recolectados en la cantera presentaron una granulometría heterogénea que incluye gravas y arenas gruesas con un porcentaje comprendido entre 36 a 40% en peso, con un valor promedio de 37% en peso. Las partículas con dimensiones inferiores a 2 mm correspondieron a un porcentaje comprendido entre el 60 a 64% de los residuos con un promedio de 63% en peso. De acuerdo con la clasificación textural de las partículas inferiores a 2 mm (figura 5), estas se clasificaron como arenas (80% de las muestras) y arenas limosas (20% de las muestras). En este caso particular, los residuos sólidos se pueden clasificar como arenas-gravosas (incluyendo el contenido de gravas).

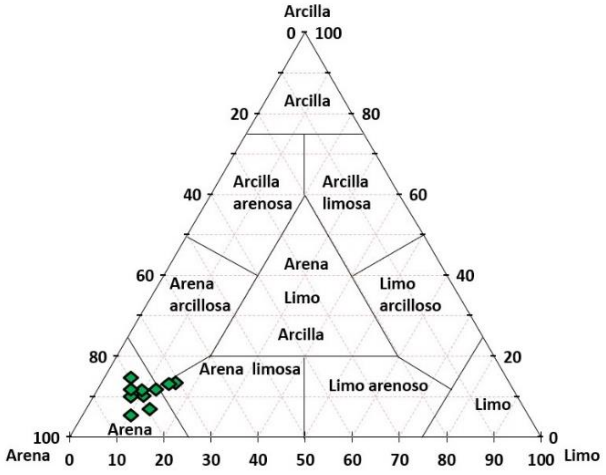


Figura 5. Clasificación textural de los residuos sólidos inferiores a 2 mm (Shephard, 1954).

Caracterización química

La composición química de los residuos sólidos establecida mediante fluorescencia de rayos X se indica en la tabla 1.

Destaca el elevado contenido de SiO_2 con un valor promedio de 74.706%, Al_2O_3 con un promedio de 13.353% y K_2O con un promedio de 3.382%, siendo estos componentes los de mayor concentración. En los elementos traza, los metales alcalinotérreos como Ba (promedio de 749.20 mg/Kg) y Sr (promedio de 77.30 mg/kg), así como el metal alcalino Rb (promedio 94.90 mg/Kg) se encuentran en mayor concentración junto con el elemento Zr. Algunos metales de transición como V, Cr, Co, Cu, Ni, Zn, Nb y Pb presentan valores promedio inferiores a 30 mg/kg.

Tabla 1. Composición química de los residuos sólidos: valores mínimos (Min), máximos (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv). PPC* pérdidas por calcinación.

Óxidos mayores (%peso)	Min	Max	Prom	Desv
SiO_2	73.513	76.000	74.706	0.902
TiO_2	0.090	0.213	0.133	0.048
Al_2O_3	12.522	14.630	13.353	0.699
Fe_2O_3	0.987	1.961	1.455	0.376
MnO	0.012	0.120	0.048	0.031
MgO	0.205	0.680	0.334	0.130
CaO	0.450	2.123	1.112	0.598
Na_2O	0.620	2.688	1.839	0.673
K_2O	2.514	3.980	3.382	0.483
P_2O_5	0.010	0.028	0.020	0.007
PPC*	3.160	5.760	4.005	0.828
Elementos traza (mg/Kg)				
Rb	61	117	94.90	19.145
Sr	21	106	77.30	31.269
Ba	620	1024	749.20	110.023
Y	14	31	22.40	4.903
Zr	44	114	71.00	21.535
Nb	8	14	11.00	1.943
V	10	14	10.60	1.349
Cr	10	58	21.00	16.397
Co	4	4	4.00	0
Ni	7	9	7.70	0.675
Cu	3	52	11.15	17.348
Zn	6	43	26.90	13.658
Th	7	81	23.20	25.707
Pb	2	103	26.30	34.403

Clasificación geoquímica e intemperismo

La clasificación geoquímica de los residuos sólidos en función del $\%(Na_2O+K_2O)$ y $\%SiO_2$ en el diagrama de TAS (figura 6), permitió definir su naturaleza riolítica, en tanto que su clasificación en términos del $\%K_2O$ y $\%SiO_2$ (figura 7) varía desde riolita (dentro de la serie calcoalcalina) hasta riolita con alto contenido de potasio (serie calcoalcalina con alto contenido de potasio).

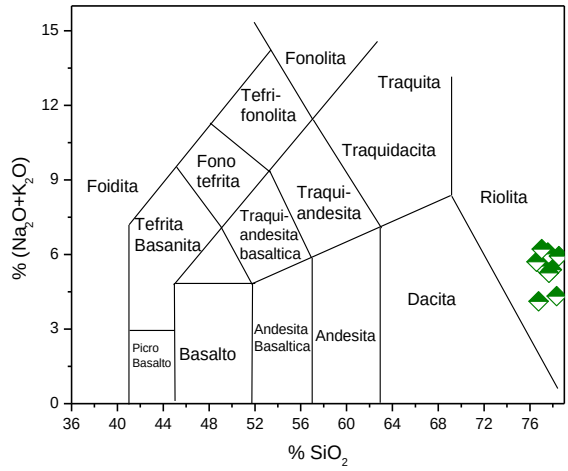


Figura 6. Clasificación de las muestras en función de $\%(Na_2O+K_2O)$ y $\%SiO_2$ en el diagrama de TAS (Le Bas y Streckeisen, 1991).

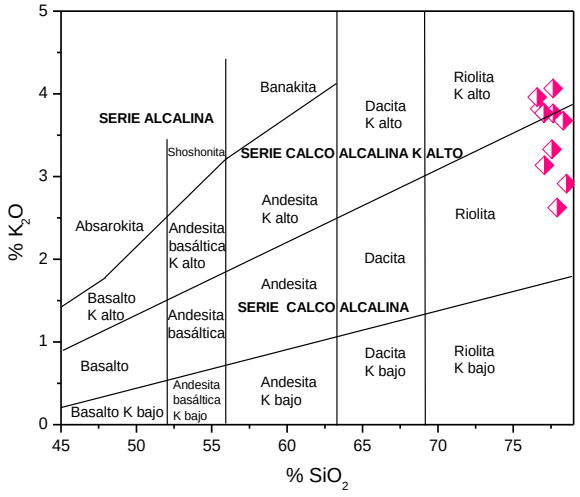


Figura 7. Clasificación de las muestras de acuerdo con el $\%K_2O$ y $\%SiO_2$ (Ewart, 1982).

Los valores de los índices de intemperismo evaluados para la serie de muestras analizadas se indican en la tabla 2. El índice de alteración química (CIA), que se relaciona con la disolución de los minerales primarios varía desde 53.6 a 72.4%, indicando que los residuos sólidos presentan un intemperismo químico bajo a intermedio.

El índice de alteración de plagioclasas (PIA), que estima el grado de transformación de los minerales más reactivos bajo condiciones ambientales, se encuentra entre 55 y 85.9% clasificándose con un PIA de moderado a intermedio. En tanto que el índice de intemperismo (CIW), que considera la transformación colectiva de las muestras, presentó valores desde 62.1 hasta 88.8%, siendo clasificado como moderado a intermedio. De manera general, las muestras se encuentran alteradas por intemperismo en un grado intermedio.

Tabla 2. Índices de alteración de los residuos sólidos (%) CIA, PIA y CIW, valores mínimos (Min), máximos (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv).

Índice	Mín	Max	Prom	Desv
CIA	53.6	72.4	60.83	5.42
PIA	55.0	85.9	66.79	9.32
CIW	62.1	88.8	73.00	8.35

Mineralogía

Norma CIPW

La composición mineralógica de las muestras definida mediante la norma CIPW para los minerales primarios refleja una abundancia de cuarzo (promedio 49.007%), plagioclasas como albita (promedio 16.144%) y anortita (promedio 5.631%), así como feldespatos alcalinos como ortoclasa (21.043%), siendo corindón, hiperstena, ilmenita, magnetita, apatita y zircón minerales que se encuentran en concentraciones inferiores al 5% en peso (tabla 3).

Microscopia óptica

La observación de las muestras en el microscopio óptico, permitió apreciar una textura vitroclástica (luz directa y amplificaciones de 40X), además fue posible identificar algunos minerales piroclásticos (luz polarizada) que se encuentran en mayor proporción relativa, tales como: cristales anhedrales y subhedrales de cuarzo, feldespatos alcalinos subhedrales y cristales anhedrales de plagioclasa, mientras que, en menores concentraciones, se han identificado fragmentos de hematita, zircón y apatita. Destacando que todos los minerales están asociados a una matriz vítrea que en algunas zonas presenta una alteración significativa (figura 8).

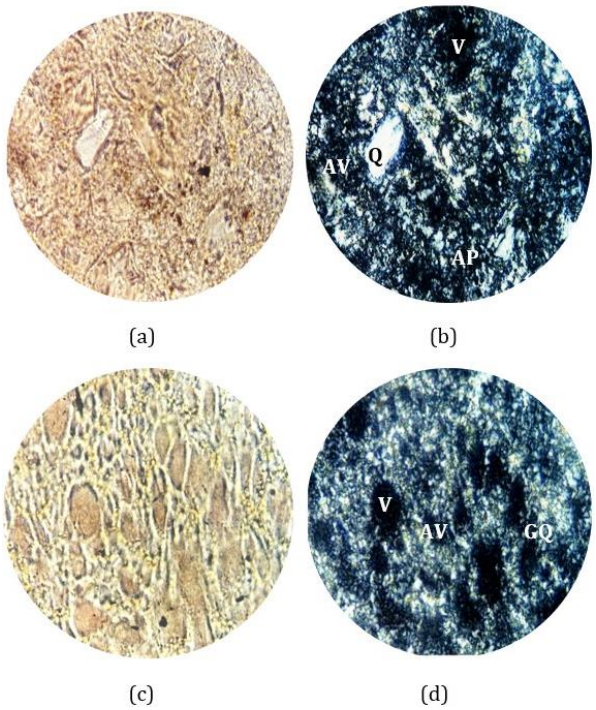


Figura 8. Imágenes del microscopio petrográfico (40X): (a) y (c) textura vitroclástica (luz directa); (b) y (d) cristalitos y globulitos de cuarzo (Q, GQ) dispersos en la matriz vítrea no alterada (V), zonas de vidrio alterado a minerales autigénicos (AV) y posibles zonas de plagioclasas alteradas a minerales autigénicos (AP) (luz polarizada).

La abundancia relativa de minerales como cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas, observada en el microscopio óptico, es congruente con las estimaciones realizadas mediante la norma CIPW. Es importante mencionar que la presencia de vidrio no alterado y vidrio alterado a minerales secundarios no ha sido cuantificada de manera precisa, estimándose entre 10 y 20% de abundancia relativa.

Difracción de rayos X (polvos)

El patrón de difracción de rayos X característico de los residuos sólidos se aprecia en la figura 9, siendo las principales fases cristalinas identificadas minerales primarios como cuarzo SiO_2 (JCPDF 78-1252), albita $NaAlSi_3O_8$ (JCPDF 9-0466) y sanidina $KAlSi_3O_8$ (JCPDF 80-2109), además ha sido posible observar débiles reflexiones asociadas a minerales secundarios como illita $2M_1$ (perteneciente al grupo de las arcillas y en particular a las micas) $K_{0.7}Al_{2.1}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ (JCPDF 24-0495) y mordenita (una zeolita fibrosa) $(Na_2,Ca,K_2)Al_2Si_{10}O_{24}7H_2O$ (JCPDF 29-1257).

Tabla 3. Minerales normativos CIPW (%Peso): concentraciones mínimas (Min), máximas (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv). **Q** cuarzo (SiO_2), **Ab** albita ($NaAlSi_3O_8$), **An** anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), **Or** ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), **Cor** corindón (Al_2O_3), **Hyp** hiperstena ($(Fe, Mg)_2Si_2O_6$), **Ilm** ilmenita ($FeTiO_3$), **Mag** magnetita (Fe_3O_4), **Ap** apatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$) y **Zir** zircón ($ZrSiO_4$).

Mineral	Min	Max	Prom	Desv
Q	44.51	58.36	49.007	4.328
Ab	5.48	23.41	16.144	5.882
An	2.17	10.91	5.631	3.132
Or	15.81	24.38	21.043	2.825
Cor	1.72	9.39	4.796	2.218
Hyp	1.74	3.45	2.782	0.549
Ilm	0.18	0.42	0.262	0.097
Mag	0.18	0.36	0.263	0.068
Ap	0.02	0.07	0.052	0.018
Zir	0.01	0.02	0.014	0.005

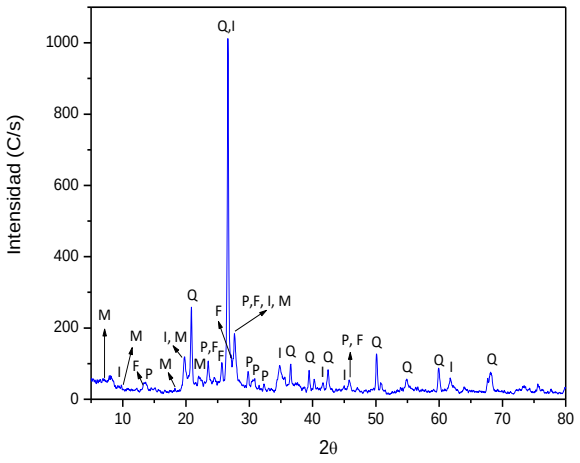


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X característico de los residuos sólidos y fases cristalinas identificadas: cuarzo (Q), albita (P), sanidina (F), illita $2M_1$ (I) y mordenita (M).

Para definir de manera objetiva la presencia de minerales autigénicos como illita y mordenita, se analizaron muestras dispersadas en agua (para separar por sedimentación los minerales más densos como cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas) y posteriormente orientadas. El patrón de difracción de rayos X característico se aprecia en la figura 10, siendo Illita $2M_1$ $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ (JCPDF 26-0911), mordenita $(Na_2, Ca, K_2)Al_2Si_{10}O_{24}7H_2O$ (JCPDF 29-1257) y anortoclasa desordenada $(Na,K)AlSi_3O_8$ (JCPDF 9-0478) las principales fases cristalinas identificadas.

En este caso, aunque ha sido posible separar algunos minerales primarios, aún prevalecen débiles reflexiones de feldespatos alcalinos como anortoclasa, que se traslapan con algunas de las reflexiones de illita.

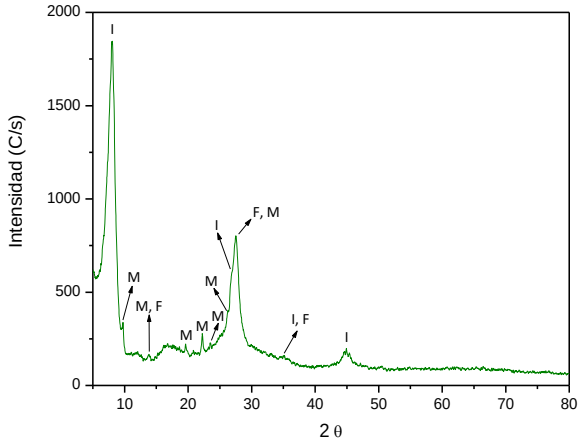


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X para la fracción dispersa en agua y orientada, se indican las principales fases cristalinas identificadas: illita $2M_1$ (I), mordenita (M) y anortoclasa desordenada (F).

El patrón de difracción de rayos X característico para la muestra saturada con etilenglicol y posteriormente orientada se aprecia en la figura 11, destacan las principales reflexiones asociadas a illita $2M_1$ $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ (JCPDF 26-0911) y mordenita (Na_2, Ca, K_2) $Al_2Si_{10}O_{24}$ $7H_2O$ (JCPDF 29-1257). Debido al tratamiento se presentó un reordenamiento de los minerales autigénicos, facilitando su identificación.

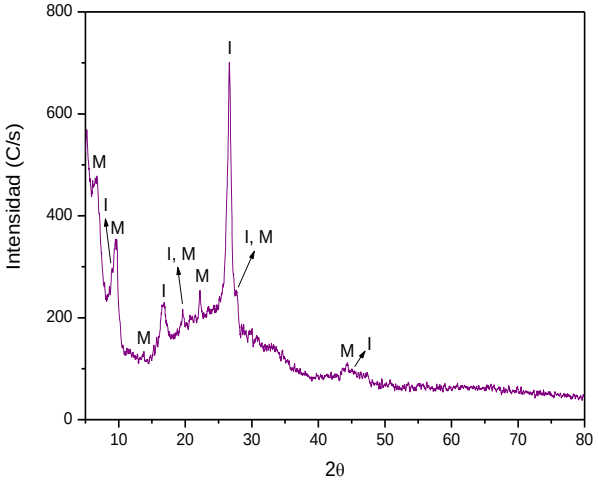


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X para la muestra dispersa en etilenglicol y orientada. Se indican las principales reflexiones asociadas a illita $2M_1$ (I) y mordenita (M).

Después del tratamiento a 300 °C y posterior orientación de la muestra representativa, se ha corroborado la presencia de illita $2M_1$ y mordenita (figura 12), así como débiles reflexiones asociadas a un feldespato alcalino como sanidina $(K_{0.831}Na_{0.169})AlSi_3O_8$ (JCPDF 86-0683). Cabe mencionar que, debido al tratamiento térmico, algunas reflexiones de illita disminuyeron de intensidad, particularmente la reflexión en 10 Å (002), respecto de la muestra orientada en agua.

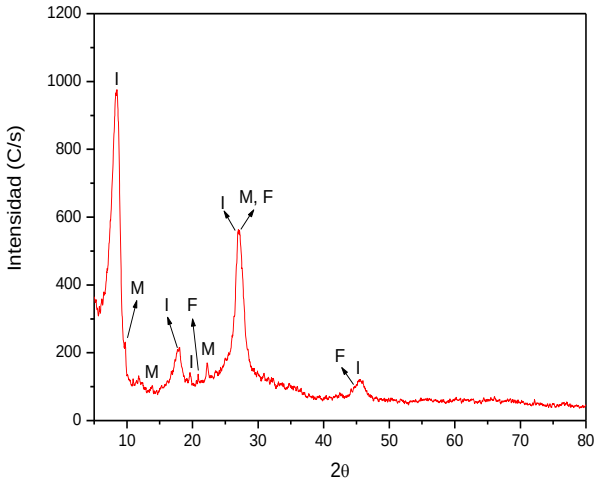


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente a 300 °C, se observan las reflexiones asociadas a illita $2M_1$ (I), mordenita (M) y sanidina (F).

Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

La observación de los residuos sólidos en el microscopio electrónico de barrido ha permitido identificar el origen de illita como parte del proceso de transformación por intemperismo de los feldespatos alcalinos (figura 13), desarrollando un hábito de listones agrupados (figuras 14 y 15) o tubos radiales con puntas agudas a manera de agujas (figura 16).

Las dimensiones de los cristales de illita son variables, encontrándose en el intervalo comprendido entre 1 a 10 µm de longitud y 0.3 a 0.5 µm de diámetro. Por lo general se encuentran depositados sobre los feldespatos, sin que exista evidencia de su coexistencia con otras arcillas precursoras o algún otro mineral primario. Este análisis es consistente con los patrones de difracción de rayos X de las figuras 10 y 12, donde las fases cristalinas de illita y feldespatos se encuentran íntimamente ligadas, dificultando su separación y purificación.

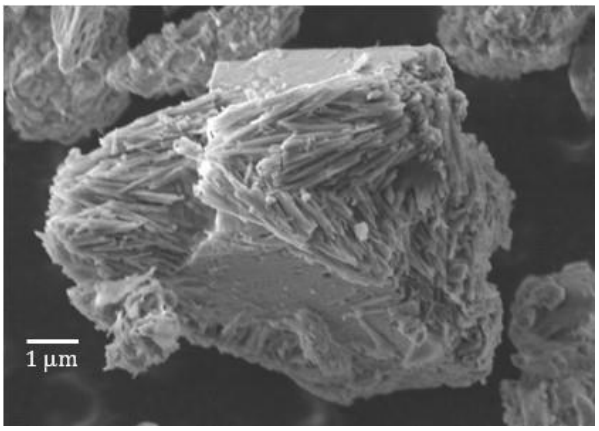


Figura 13. Micrografía de un feldespato alcalino subhedral en proceso de illitización.

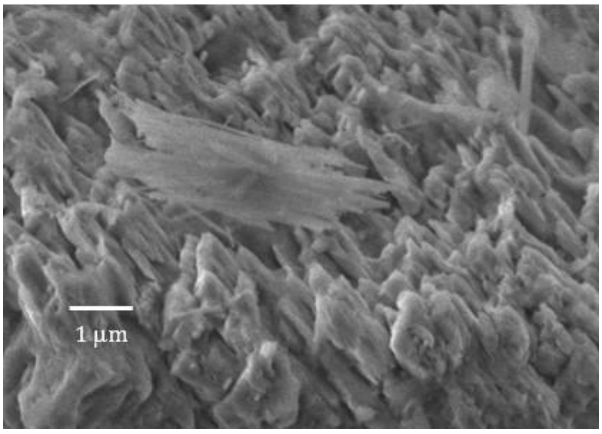


Figura 14. Detalle del proceso de transformación de un feldespato por disolución e incipiente cristalización de illita.

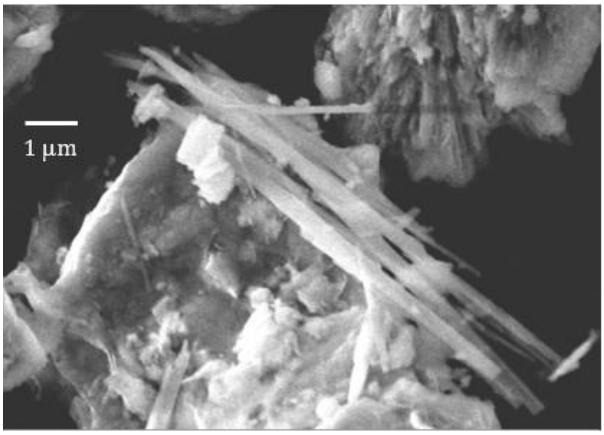


Figura 15. Listones de illita depositados sobre un fragmento de feldespato anhedral.

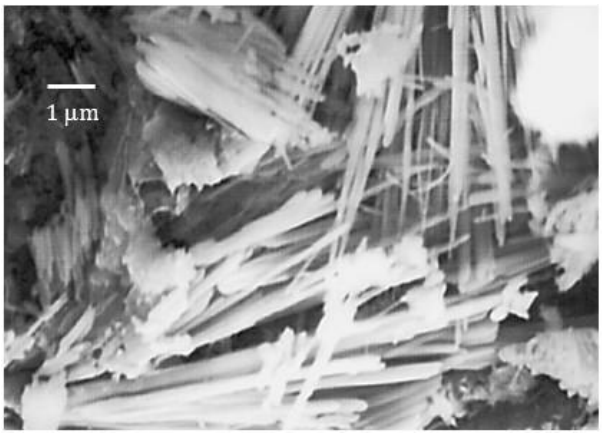


Figura 16. Detalle de listones y agujas de illita coexistiendo con material amorfo.

El análisis químico puntual de diferentes cristales asociados a las morfologías de feldespatos alcalinos permitió definir el intervalo de composición química para sus elementos a través de la siguiente expresión: $Na_{0.045\text{-}0.595}K_{0.12\text{-}0.497}Ca_{0.025\text{-}0.50}Al_{0.739\text{-}0.986}Si_{3.129\text{-}3.358}O_8$ siendo la composición química, en la mayoría de los casos, una solución sólida, considerando en los extremos a anortoclasa $Na_{0.595}K_{0.29}Ca_{0.099}Al_{0.839}Si_{3.177}O_8$ y sanidina $Na_{0.193}K_{0.497}Ca_{0.12}Al_{0.986}Si_{3.204}O_8$. La representación de la composición química de los diferentes cristales de feldespatos analizados se aprecia en la figura 17, donde se manifiesta un predominio de feldespatos alcalinos sobre las plagioclasas.

La composición química de los cristales de illita (con morfología de listones) analizados se indica en la tabla 4. En este caso la composición química se encuentra entre los intervalos definidos por la expresión: $K_{0.34\text{-}0.57}Na_{0.03\text{-}0.33}Ca_{0.05\text{-}0.09}(Al_{1.46\text{-}1.68}Fe_{0.11\text{-}0.15}Ti_{0.006\text{-}0.01}\ Mg_{0.09\text{-}0.37})\ (Si_{3.61\text{-}3.99}Al_{0.01\text{-}0.39})O_{10}(OH)_2$, con una composición química representativa: $K_{0.57}Na_{0.19}Ca_{0.09}\ (Al_{1.58}Fe_{0.13}Ti_{0.01}Mg_{0.2})\ [Si_{3.61}Al_{0.39}]O_{10}(OH)_2$, donde se representa la composición de los tetraedros estructurales entre corchetes y la de los octaedros entre paréntesis, con K, Na y Ca como iones interlaminares.

La fórmula química experimental de illita difiere de la fase cristalina illita $2M_1$ asociada a través del análisis de difracción de rayos X (figuras 9 a 12). De hecho, illita corresponde a un grupo mineral con diferentes politipos, los cuales varían en composición química y en el orden estructural, incluso en los casos extremos de la evolución cristalina, la forma más estable es la de prismas hexagonales, siendo las fibras o listones una fase metaestable asociada al politipo 1M dioctahedral (Bauer *et al.*, 2000).

El politipo de illita $2M_1$ de naturaleza detrítica es común en sedimentos y en ocasiones se combina con los politipos 1M y 1Md de carácter diagenético (Aldega y Eberl, 2005), siendo en los tres casos de estructura dioctahédrica. El desarrollo inicial de cristales de illita sobre los feldespatos alterados o parcialmente disueltos conduce al politipo 1Md que posteriormente crece y se desarrolla en forma de listones o fibras, dependiendo de la naturaleza de las soluciones circundantes, en particular de la actividad y sobresaturación con el ion potasio (Peltz *et al.*, 2022).

Tabla 4. Composición química de celda unitaria para cristales seleccionados de illita. Los cálculos de la celda unitaria se basan en 11 átomos de oxígeno, considerando una celda anhidra. Todo el hierro se consideró como Fe^{2+} y junto con Mg y Ti se asignó a sitios octaédricos. Al se asignó a sitios tetraédricos (Al^{IV}) donde Si+A l= 4, el excedente de Al se asignó a sitios octaédricos (Al^{VI}).

Óxidos (%Peso)	1	2	3	4	5
SiO_2	59.09	61.27	64.48	66.01	58.06
TiO_2	0.13	--	--	0.17	0.21
Al_2O_3	27.21	27.24	21.11	21.37	26.82
FeO	2.80	2.20	2.43	2.57	2.53
MgO	1.94	1.02	4.06	3.26	2.23
CaO	0.81	1.05	0.97	1.08	1.36
Na_2O	0.77	2.77	1.03	0.28	1.58
K_2O	7.25	4.45	5.92	5.26	7.21
Total	100	100	100	100	100
Celda Unitaria					
Si	3.65	3.73	3.94	3.99	3.61
Al (IV)	0.35	0.27	0.06	0.01	0.39
Suma (T)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al (VI)	1.63	1.68	1.46	1.51	1.58
Fe	0.15	0.11	0.13	0.13	0.13
Ti	0.006	--	--	0.008	0.01
Mg	0.18	0.09	0.37	0.29	0.20
Suma (O)	1.966	1.88	1.96	1.938	1.92
Ca	0.05	0.07	0.06	0.07	0.09
Na	0.09	0.33	0.12	0.03	0.19
K	0.57	0.34	0.41	0.41	0.57
Na+K+Ca	0.71	0.74	0.59	0.51	0.85

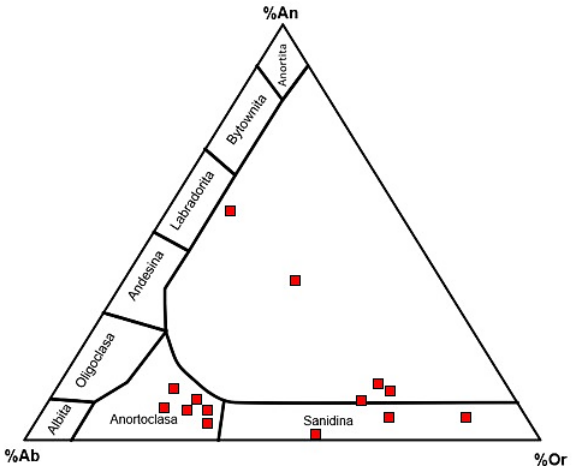


Figura 17. Representación de la composición química de los feldespatos alcalinos y plagioclasas en el diagrama ternario de compatibilidad de soluciones sólidas en términos del %anortita (%An), %albita (%Ab) y %ortoclasa (%Or) (Gill, 2010; Marshall, 1996).

En las muestras analizadas, el desarrollo de mordenita con hábito de agujas radiales (figura 18) o fibras (figuras 19 y 20) generalmente se lleva a cabo sobre fragmentos de vidrio alterado o parcialmente disuelto, coexistiendo con material amorfo o gel. Las dimensiones de las agujas varían desde 1 a 20 μm de longitud y de 0.5 a 1 μm de diámetro en la sección más aguda, presentándose siempre agrupadas o en estructuras con tendencia globular. En el caso de las fibras, que son similares a cabellos, sus dimensiones varían desde 10 hasta más de 100 μm de longitud y de 0.1 hasta 1 μm de diámetro. Las características morfológicas de mordenita son congruentes con las reportadas en otros lugares de México (Mumpton, 1973; De Pablo-Galán, 1986; De Pablo *et al.*, 1996).

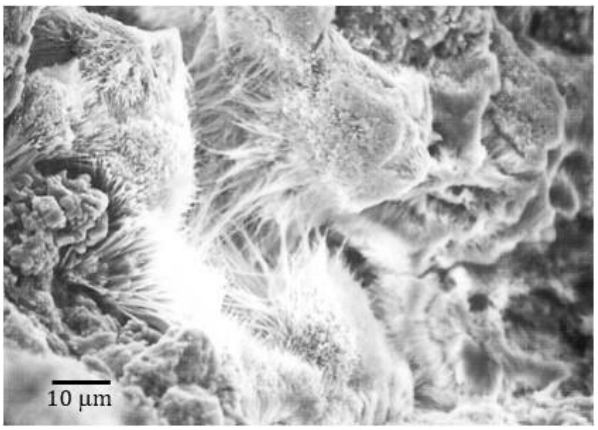


Figura 18. Agujas radiales de mordenita desarrolladas a partir de fragmentos vítreos parcialmente disueltos.

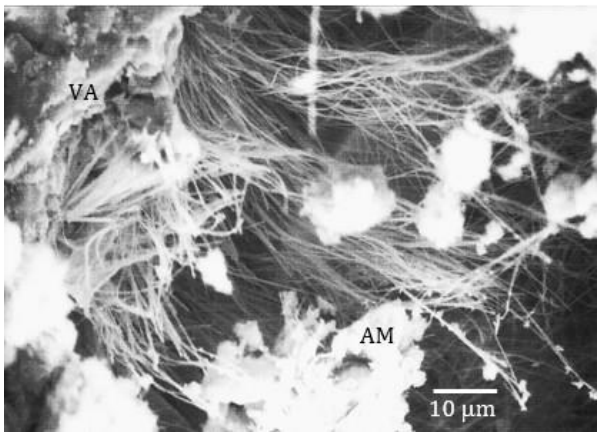


Figura 19. Fibras de mordenita desarrolladas a partir de vidrio parcialmente disuelto (VA) coexistiendo con fragmentos de gel o material amorfo (AM).

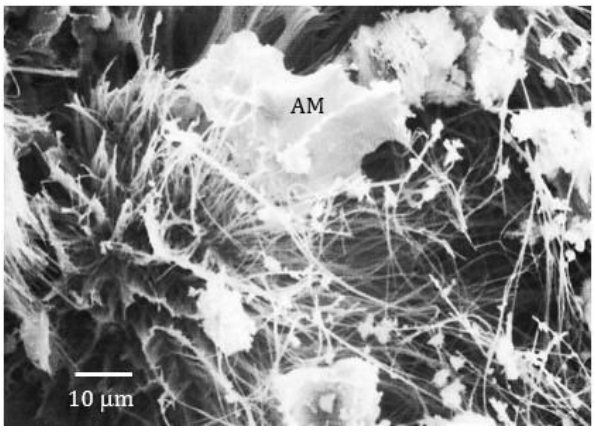


Figura 20. Agujas radiales y fibras de mordenita coexistiendo con fragmentos de material amorfo (AM).

De acuerdo con los resultados del análisis químico puntual de fragmentos de vidrio y de vidrio alterado a mordenita, se calcularon las fórmulas químicas representativas considerándolos como vidrio de sílice (De Pablo *et al.*, 2014), observándose una mayor concentración de Al en los fragmentos vítreos no alterados o ligeramente alterados por disolución $(Si_{0.66}Al_{0.36})Fe_{0.031}Mg_{0.016}Na_{0.056}K_{0.085}O_2$ en relación con el vidrio alterado a mordenita $(Si_{0.8}Al_{0.19})Fe_{0.027}Mn_{0.002}Ca_{0.004}Na_{0.084}K_{0.027}O_2$. De esta manera, se puede establecer que la ocurrencia de mordenita tiene su origen en la disolución del vidrio volcanoclástico, donde los fluidos generados actúan como precursores para su cristalización, siendo por tanto su origen diagenético.

La composición de mordenita, determinada mediante el análisis químico puntual, se puede representar entre los intervalos definidos por la expresión:

$Na_{2.82\text{-}7.76}K_{0.27\text{-}3.89}$ $Ca_{0.16\text{-}2.21}Fe_{0.17\text{-}0.78}Al_{7.93\text{-}8.19}Si_{39.27\text{-}39.98}O_{96}$, siendo la variedad sódica la que prevalece, con la composición $Na_{7.76}K_{0.27}Ca_{0.16}Fe_{0.17}Al_{8.07}Si_{39.74}O_{96}$ en el caso extremo y la variedad más potásica $Na_{2.82}K_{3.89}Ca_{0.77}Al_{7.93}Si_{39.98}O_{96}$ (tabla 5).

Tabla 5. Composición química de celda unitaria para fibras de mordenita seleccionadas. Celdas unitarias ajustadas a 96 átomos de oxígeno en condiciones anhidras (%E, error de balance).

Óxidos (%Peso)	1	2	3	4	5
SiO_2	76.98	77.66	76.66	76.11	75.94
Al_2O_3	12.95	13.37	13.53	13.40	13.23
Fe_2O_3	-----	0.44	1.03	1.70	2.02
CaO	1.39	0.29	4.02	2.88	2.23
Na_2O	2.80	7.82	3.66	3.94	4.49
K_2O	5.88	0.42	1.10	1.97	2.09
Total	100	100	100	100	100
Celda Unitaria					
Si	39.98	39.74	39.36	39.28	39.27
Al	7.93	8.07	8.19	8.15	8.06
Fe	----	0.17	0.39	0.66	0.78
Na	2.82	7.76	3.64	3.94	4.50
K	3.89	0.27	0.72	1.30	1.38
Ca	0.77	0.16	2.21	1.59	1.23
O	96	96	96	96	96
%E	-3.87	-1.31	-2.27	4.63	5.99
Si/Al	5.04	4.92	4.80	4.82	4.87
Si/(Al+Fe)	----	4.82	4.58	4.45	4.44

Además de los minerales autigénicos como illita y mordenita presentes en las muestras de residuos sólidos, se ha identificado erionita coexistiendo con mordenita (figura 21). Debido a la similitud del hábito entre illita, mordenita y erionita, resulta difícil definir su abundancia relativa mediante microscopía electrónica.

Es importante mencionar que erionita no se ha identificado en los análisis de difracción de rayos X previos, dado que algunas de sus principales reflexiones se traslapan con el resto de los minerales o bien porque se encuentra en bajas concentraciones.

La Erionita se distingue por un hábito de fibras con tendencia prismática, que inicialmente se aprecia en conjuntos de agregados masivos, pero que, dada su friabilidad.

Algunas fibras tienden a separarse para constituir fibras prismáticas individuales (figuras 22 y 23). Las dimensiones de las fibras varían desde 1 hasta 20 µm de longitud y de 0.1 a 0.3 µm de diámetro, aproximadamente. Las características de los cristales individuales de erionita, fibras con tendencia prismática, son similares a las reportadas por Harper *et al.* (2017).

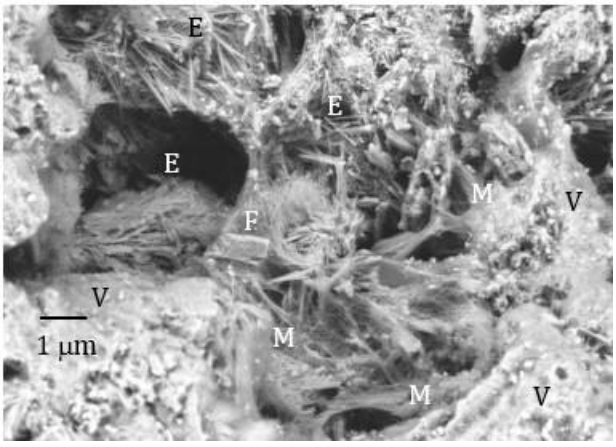


Figura 21. Fragmento de vidrio (V) parcialmente disuelto a partir del cual se desarrollan fibras de mordenita (M) y fibras prismáticas de erionita (E). En el centro de la imagen se aprecia un fragmento de sanidina parcialmente alterado (F).

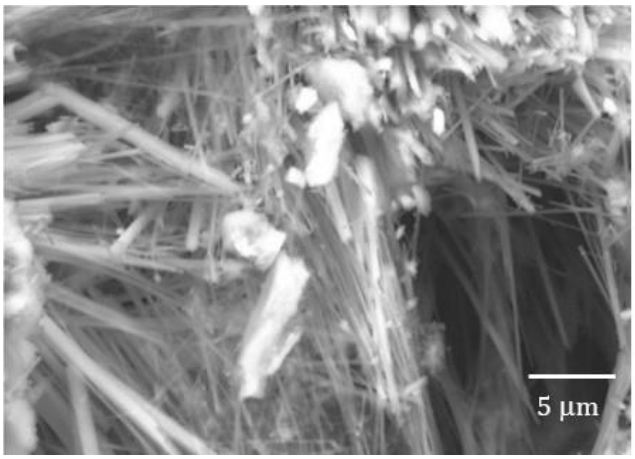


Figura 22. Detalle de un conjunto de fibras prismáticas de erionita coexistiendo con material amorfo.

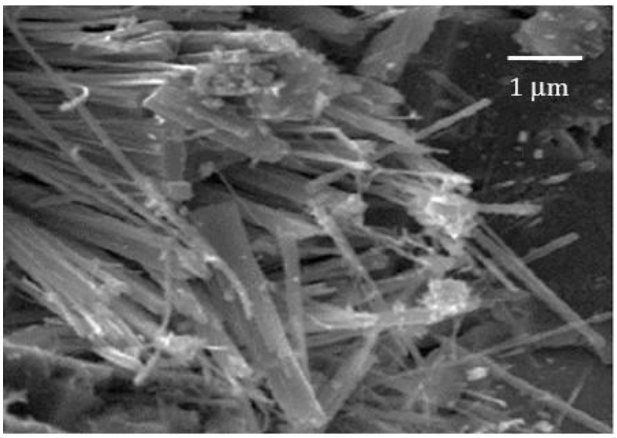


Figura 23. Conjunto de fibras prismáticas de erionita, se aprecia la friabilidad de estas, generando fibras individuales.

De acuerdo con el análisis puntual de fibras de erionita, se ha definido la fórmula química representativa de la celda unitaria como: $Na_{3.108}K_{0.427}Fe_{0.49}Al_{6.917}Si_{29.683}O_{72}$ en su forma anhidra. La variedad de erionita corresponde a la forma sódica, que al igual que la composición química de mordenita, presenta hierro ya sea como impureza o en la estructura de su celda unitaria. De manera similar al caso de mordenita, erionita se desarrolla a partir de los fragmentos de vidrio parcialmente disuelto, cristalizando a partir de las soluciones, con ello, su origen es también diagenético.

Conclusiones

El análisis mineralógico de una serie de muestras de residuos sólidos procedentes de una cantera en el Estado de Hidalgo ha permitido identificar minerales autigénicos con hábitos fibrosos: illita, mordenita y erionita. Illita es una mica con hábito de listones y agujas desarrollada a partir de la alteración de los feldespatos alcalinos, en tanto que mordenita y erionita son dos zeolitas con hábitos de agujas o fibras que se desarrollan a partir de la disolución del vidrio volcánico.

Desde la perspectiva de riesgos a la salud por exposición y en particular por inhalación de fibras respirables, es de especial atención considerar a los cristales de erionita, que a diferencia de illita y mordenita, tienden a separarse formando fibras individuales.

Debido a la dificultad para estimar la abundancia relativa de los minerales autigénicos, así como su distribución en los residuos sólidos colectados, se considera establecer las estrategias analíticas para atender estas limitaciones en el futuro inmediato y con ello, mejorar el trabajo realizado.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la IGA A. Ávila Ortiz por la elaboración del mapa y al IGA P. Salinas Téllez por su apoyo en la recolección de las muestras.

Referencias

Abú-Shams K., Pascal I. (2005). Características, propiedades, patogenia y fuentes de exposición del asbesto. In *Anales del Sistema Sanitario de Navarra* (Vol. 28, pp. 7-11). Gobierno de Navarra. Departamento de Salud.

Aldega L., Eberl D. D. (2005). Detrital illite crystals identified from crystallite thickness measurements in siliciclastic sediments. *Am. Mineral., 90*(10), 1587-1596.

Aguilar-Madrid G., Robles-Pérez E., Juárez-Pérez C. A., Alvarado-Cabrero I., Rico-Méndez F. G., Javier K. G. (2009). Case–control study of pleural mesothelioma in workers with social security in Mexico. *American journal of industrial medicine*, *53*(3), 241-251.

Baris Y.I., Grandjean P. (2006). Prospective study of mesothelioma mortality in Turkish villages with exposure to fibrous zeolite. *J. Natl. Cancer. Inst.*, *98*(6), 414-417.

Bauer A., Velde B., Gaupp R. (2000). Experimental constraints on illite crystal morphology. *Clay Minerals, 35*(3), 587-597.

Berry T. A., Belluso E., Vigliaturo R., Gieré R., Emmett E. A., Testa J. R., Steinhorn G., Wallis S. L. (2022). Asbestos and other hazardous fibrous minerals: potential exposure pathways and associated health risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, *19*, 1-17.

Carbone M., Baris Y. I., Bertino P., Brass B., Comertpay S., Dogan A.U., Gaudino G., Jube S., Kanodia S., Partridge C.R., Pass H.I., Rivera Z.S., Steele I., Tuncer M., Way M., Yang H., Miller A. (2011). Erionite exposure in North Dakota and Turkish villages with mesothelioma. *Proc. Natl. Acad. Sci., 108*(33), 13618-13623.

De Pablo L., Doval M., La Iglesia A., Soriano J. (2014). CaK-clinoptilolite, KNa-chabazite, KNa-heulandite, KNa-erionite and Na-phillipsite from tuffaceous rocks, Province of the Mesa Central, México. *Rev. Mex. de Cienc. Geol.*, *31*(1), 116-126.

De Pablo-Galán L. (1986). Geochemical trends in the alteration of Miocene vitric tuffs to economic zeolite deposits, Oaxaca, Mexico. *Appl. Geochemistry*, *1*(2), 273-285.

De Pablo-Galán L., Chávez-García M.L., Cruz-Sánchez M. (1996). Sedimentary zeolites in the Sierra Madre del Sur and Sierra Madre Occidental, México. *Rev. Mex. de Cienc. Geol.*, *13*(2), 188-200.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (2013). *An introduction to the rock-forming minerals*. 3rd Ed. The Mineralogical Society, pp. 137-171, 216-223.

Echegoyen-Carmona R., Rivera-Rosales R. M. (2013). Asbestosis y mesotelioma pleural maligno. *Revista de la Facultad de Medicina (México)*, *56*(2), 5-17.

Escobar S.P., de la Cuesta S., Gómez N., Gómez M.C., Maya J., Ramos S., Vásquez E.M. (2012). Asbestosis: epidemiología, prevención y tratamiento. *Rev. CES Salud Pública*, *3*(2), 251-258.

Ewart A. (1982). The mineralogy and petrology of Tertiary-Recent orogenic volcanic rocks: with special reference to the andesitic-basaltic compositional range. *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks,*7, 25-98.

Fedo C.M., Nesbitt W.H., Young G.M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology, 23*(10), 921-924.

García M.E. (1989). *Apuntes de climatología*. Offset Larios, México, D.F., Vol. 1-6, pp. 117-130.

Geyne A.R., Fries C., Segerstrom K., Black R.F., Wilson I.F. (1963). *Geology and mineral deposits of the Pachuca-Real del Monte district, State of Hidalgo, México*. Consejo de Recursos Naturales, Pub. 5E.

Gill R. (2010). *Igneous rocks and processes: a practical guide*. 1st Ed., John Wiley & Sons, pp. 164-165, 358-362.

Giordani M. (2016). *Mineralogical study of the fibrous zeolites erionite and offretite and hazard assessment*. [Ph.D. Thesis in Basic Sciences and Applications. Università degli Studi di Urbino Carlo Bo].

Gobierno del Estado de Hidalgo. (2016). *Enciclopedia de los municipios del Estado de Hidalgo, Mineral del Monte*. Sistema Integral de Información del Estado de Hidalgo. Recuperado el 12 de Febrero de 2023 en http://docencia.uaeh.edu.mx/estudios-pertinencia/docs/hidalgo-municipios/Mineral-Del-Monte-Aspectos-Generales.pdf

Goodman J. E., Becich M. J., Bernstein D. M., Case B. W., Mandel J. H., Nel A. E., Nolan R., Odo N.U., Smith S.R., Taioli E., Gibbs G. (2023). Non-asbestiform elongate mineral particles and mesothelioma risk: Human and experimental evidence. *Environ. Res.*, 114578, 1-12.

Gopar-Nieto R., Cabello-López A., Juárez-Pérez C.A., Haro-García L.C., Jiménez-Ramírez C., Aguilar-Madrid G. (2016). Actualización sobre la epidemiología, fisiopatología, diagnóstico y tratamiento del mesotelioma maligno pleural. *Rev. Med. Inst. Mex. Seg. Soc.*, *54*(6), 770-776.

Gualtieri A. F., Gandolfi N. B., Pollastri S., Pollok K., Langenhorst F. (2016). Where is iron in erionite? A multidisciplinary study on fibrous erionite-Na from Jersey (Nevada, USA). *Sci. Rep.*, *6*(1), 1-11.

Gualtieri A. F. (2018). Towards a quantitative model to predict the toxicity/pathogenicity potential of mineral fibers. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, *361*, 89-98.

Gualtieri A. F. (2023). Journey to the centre of the lung. The perspective of a mineralogist on the carcinogenic effects of mineral fibres in the lungs. *J. Hazard. Mat., 442*, 1-22.

Gottardi G., Galli E. (1985). *Natural zeolites*. 1st Ed., Springer.

Harnois L., Moore J.M. (1988). Geochemistry and origin of the Ore Chimney Formation, a transported paleoregolith in the Grenville Province of southeastern Ontario, Canada. *Chemical Geology*, *69*(3-4), 267-289.

Harper M., Dozier A., Chouinard J., Ray R. (2017). Analysis of erionites from volcaniclastic sedimentary rocks and possible implications for toxicological research. *Am. Mineral.*, *102*(8), 1718-1726.

Hollocher K. (2004). CIPW Norm Calculation Program. Geology Department, Union College.

Ilgren E. B., Kazemain H., Hoskins J. A. (2015). Kandovan the next 'Capadoccia'? – A potential public health issue for erionite related mesothelioma risk. *Epidemiol. Biostatistics Public Health*, *12*(1), 1-12.

International Agency for Research on Cancer. (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100 C: A review of human carcinogens. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer, Arsenic, and Arsenic Compounds*, 41-94.

Köppen W. (1936). *Das geographische system der klimate*, Gebrüder Borntraeger: Berlin, Germany, pp. 1-44.

Le Bas M.J., Streckeisen A.L. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society*, *148*(5), 825-833.

Licón-Trillo L. P., Lee-Rodríguez V., Lerma-Molina J.N. (2001). *Manual de análisis de suelo-agua-planta: diagnóstico, interpretación y recomendaciones.* Universidad Autónoma de Chiapas, México, pp. 32-33.

Marshall D. (1996). Ternplot: An excel spreadsheet for ternary diagrams. *Computers and Geosciences*, *22*(6), 697-699.

MATCH!® (2011). Phase identification from powder diffraction. Crystal Impact V1.11j

Mumpton F. A. (1973). First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico. *Am. Mineral., 58*, 287-290.

Mumpton F.A., Ormsby W.C. (1976). Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clays Clay Miner*., 24, 1-23.

Nesbitt H., Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, *299*(5885), 715-717.

Norma Oficial Mexicana. (2016). NOM-125-SSA1-2016, Que establece los requisitos sanitarios para el proceso y uso de asbesto. Diario Oficial de la Federación. Disponible en https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/6456/salud11_C/salud11_C.html

Ortega-Guerrero M.A., Carrasco-Núñez G. (2014). Environmental occurrence, origin, physical and geochemical properties, and carcinogenic potential of erionite near San Miguel de Allende, Mexico. *Environ. Geochem. Health*, *36*(3), 517-529.

Oczypok E. A., Sanchez M. S., Van Orden D. R., Berry G. J., Pourtabib K., Gunter M. E., Roggli V.L., Kraynie A.M, Oury T. D. (2016). Case report: erionite-associated malignant pleural mesothelioma in Mexico. *Int. J. Clin. Exp. Pathol.*, *9*(5), 5722-5732.

Pacella A., Cremisini C., Nardi E., Montereali M. R., Pettiti I., Giordani M., Mattioli M., Ballirano P. (2018). Different erionite species bind iron into the structure: A potential explanation for fibrous erionite toxicity. *Minerals*, *8*(36), 1-16.

Peltz M., Jacob A., Grathoff G. H., Enzmann F., Kersten M., Warr L. N. (2022). A FIB-SEM study of illite morphology in aeolian Rotliegend sandstones: implications for understanding the petrophysical properties of reservoir rocks. *Clays Clay Miner., 70*(1), 84-105.

Segarra F. (1985). Asbestosis, talcosis y otras silicatosis. En *Enfermedades broncopulmonares de origen ocupacional (*pp. 293-350). Editorial Labor.

Sengupta M. (1993). *Environmental impacts of mining: monitoring, restoration, and control*. 1st Ed., Lewis Publishers, pp. 1-33.

Shephard F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *J. Sed. Pet.*, *24*, 151-158.

Van Gosen B. S., Blitz T. A., Plumlee G. S., Meeker G. P., Pierson M. P. (2013). Geologic occurrences of erionite in the United States: an emerging national public health concern for respiratory disease. *Environ. Geochem. Health*, *35*, 419-430.

Yta M., Moreno T.R., Galván Ch. J., Esparza C.R. (1999). Carta Metalogenética del Estado de Hidalgo. Consejo de Recursos Minerales y Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Nanoquímica

Nuevas nanoestructuras de mínimo potencial de Lennard Jones y Morse

Barrón Romero Carlos

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Colonia Nueva El Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: cbarron@azc.uam.mx ORCID *:0000-0003-2435-6645

Recibido:
05/mayo/2023

Aceptado:
23/septiembre/2023

Palabras clave:
Química de materiales,
Nanoquímica,
Dinámica molecular

Keywords:
Materials chemistry,
Nanochemistry,
Molecular dynamic

RESUMEN

El diseño molecular y el estudio de las nanoestructuras por Química Computacional, por ejemplo, bajo un mínimo potencial de tipo Van Der Waals, como lo son los potenciales de Morse y Lennard Jones es una forma de modelar y predecir nuevas estructuras de nano moléculas de partículas complementaria a las costosas investigaciones experimentales. Este trabajo presenta novedosas nanoestructuras estables a pequeños cambios de potencial, denominados nano vehículos que posiblemente se pueden crear experimentalmente. Los nano vehículos predichos son estables por ser de mínimo potencial y consisten de una envoltura de capas de partículas capaces de contener en su centro de masa a distintos, centrados y separados núcleos de pocas partículas. La estabilidad a variaciones de potencial se comprueba mediante una novedosa comparación entre potenciales de Morse similares al potencial de Lennard Jones. Los resultados muestran las novedosas formas geométricas que se obtienen entre distintas capas de envolturas y distintos tipos de núcleo, incluyendo nanoestructuras de una capa esférica con núcleo vacío, similares a los fullerenos.

ABSTRACT

Molecular design and the study of nanostructures by Computational Chemistry, for example, under a minimal Van Der Waals-type potential, such as the Morse and Lennard Jones potentials, is a way of modeling and predicting new structures of nano molecules of complementary particles. to costly experimental research. This work presents novel nanostructures stable to small potential changes, called nano vehicles that can possibly be created experimentally. The predicted nano vehicles are stable because they are potential minimum and consist of an envelope of layers of particles capable of containing different, centered, and separated cores of few particles in their center of mass. Stability to potential variations is verified by a novel comparison between Morse potentials like the Lennard Jones potential. The results depict the novel geometric shapes that are obtained between different shell layers and different cores, including nanostructures of one spherical shell with an empty core, similar to fullerenes.

Introducción

"Richard Feynman (1919-1988) fue un físico al que se le considera el primer teórico de la nanotecnología" (Gonzalo y Rodrigo, 2020). La Química Computacional ha predicho y permitido crear nuevos nano materiales como los famosos fullerenos y su importancia es trascendental para el desarrollo de los países. La parte experimental es extremadamente costosa, sin embargo, México contribuye con aportaciones de simulaciones que pueden orientar la creación de nuevas nano estructuras. Trabajos previos del autor han ayudado al encuentro de los núcleos icosaédricos con ausencia de partícula central (aquí se nombra N12IC) reportados en nanomateriales de oro (Saho, et al., 2004b) y en los clústeres de sodio que coinciden con la secuencia de números mágicos (Haberland et al., 2005). Impresionantes lo que se reporta en la revista *Nature* sobre el diseño de cuasi cristales icosaédricos reales (Noya et al., 2021) y las aplicaciones computacionales con moléculas reales (Niroomand, Wales, et al., 2023).

De los potenciales de Morse y Lennard Jones y sus clústeres de mínimo potencial existe una amplia literatura (Hartke, 2002; Morse, 1929; Hoare y McInnes, 1983; Northby, 1987; Gómez y Barrón, 1991; Maier et al., 1992; Maranas y Floudas, 1994; Deaven y Ho, 1995; Barrón et al., 1997; Leary, 1997; Wales y Doye, 1997; Doye, 1998; Doye, et al. 1999; Wolf & Landman, 1998; Leary, 1999; Hartke, 1999; Barrón 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, 2005; Shao et al., 2005; Doye, 2006; Dittner & Hartke, 2016; Barrón, 2022a, 2022b, Kiessling 2023, Niroomand et al. 2023). Se ha demostrado que los potenciales de Morse y Lennard Jones tienen un gran poder predictivo para ayudar a las investigaciones experimentales en la creación de nuevas formas geométricas de nanomateriales. Los clústeres de los potenciales de Lennard Jones y Morse han sido usados como modelos predictivos (ver *Cambridge Cluster Database* (CCD), Wales et al., 1995).

En este trabajo se presentan dos tipos de nano estructuras: de una capa o lamina esférica o de dos o más capas esféricas con un núcleo. Los casos de una capa o lamina esférica pueden tener puntas o no. Estas estructuras de una capa constan de una envoltura esférica que es una lámina de partículas, similares a los fullerenos de base carbono descubiertos en 1985 por Richard Smalley, Robert Curl y Harlod Kroto (Gonzalo y Rodrigo, 2020).

Las nano estructuras, que presentamos por primera vez, como nano vehículos se forman de envolturas esféricas de dos o más capas de radio mayor a uno en cuyo centro se coloca un núcleo (un clúster de pocas partículas).

El objetivo del trabajo es presentar las formas geométricas de nano estructuras estables, i.e., dada una nano estructura se le aplica una prueba de estabilidad que consiste en minimizar las nano estructuras con tres potenciales similares para estudiar si su estructura geométrica resiste a los cambios preservando su forma para considerarla estable, o bien cambia o se colapsa y por tanto se le considera inestable. Mayores detalles de la interpretación de estabilidad se dan en la Metodología.

Metodología

La experimentación numérica en este trabajo utiliza dos funciones de potencial de Van Der Waals que cumplen las propiedades de un pozo potencial a pares (Pardalos et al., 1994):

$$\mathrm{LJ(d)} = \frac{1}{d^{12}} - \frac{2}{d^{6}} \text{ y}$$

$$\mathrm{Morse}\ (\delta, \mathrm{d}) = e^{\delta(1-\mathrm{d})}(e^{\delta(1-\mathrm{d})-2})$$

donde d es la distancia entre partículas. La selección del parámetro de Morse es para tener dos aproximaciones cercanas al potencial de Lennard Jones, MR(d)=Morse (6, d) y MO(d) = Morse (5.3554, d) (ver Barrón, 2022b).

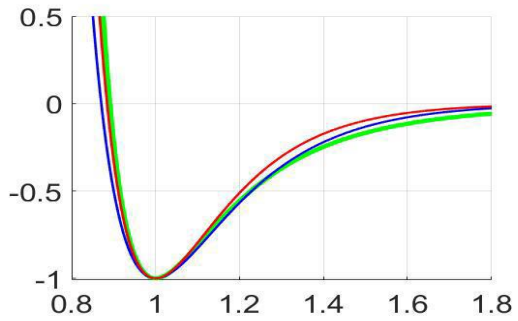


Figura 1. Potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

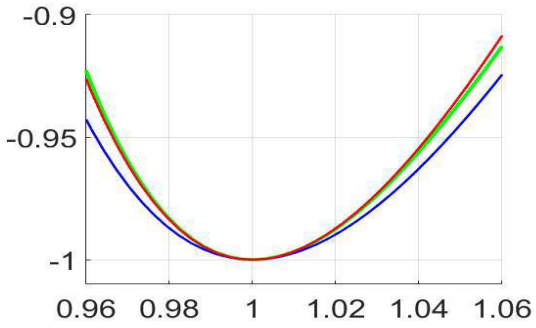


Figura 2. Valle de atracción de los potenciales de MR (rojo, angosto), LJ (verde, referencia) y MO (azul, ancho).

Por medio de un desarrollo de Taylor de segundo orden alrededor de la distancia optima 1, las funciones de potencial de LJ, MR y MO satisfacen:

$$LJ(1+h) \approx -1 + 36h^2, \qquad MR(1+h) \approx -1 + 36h^2 \qquad \text{y}$$
$$MO(1+h) \approx -1 + \frac{57.361}{2}h^2$$

donde h es un valor pequeño. Tal propiedad indica que las partículas están fuertemente ligadas alrededor de la distancia optima 1 y junto con la baja fuerza de las interacciones en la zona asintótica (d>1.4) se predice la existencia de láminas de partículas con retícula alrededor de la distancia 1. Lo que da pie a la creación de envolturas sencillas de una capa esférica para radios pequeños (como los fullerenos) o de envolturas de varias capas esféricas, pero para radios mayores que brinden un mayor espacio interior.

En este trabajo se crearon dos tipos de envolturas: a) de una capa con su centro vacío y b) de más de dos capas esféricas. Las de dos o más capas, que tienen un espacio interior mayor, se les combino con un pequeño núcleo o cúmulo en su interior para crear las estructuras que se nombran nano vehículos.

Estabilidad

En este trabajo se postula que las nano estructuras forman una estructura estable cuando se cumplen las condiciones siguientes (ver figuras 1, 2 y 3):

1) Corresponden con mínimos locales de tres funciones de potencial similares.
2) No cambian su estructura con las variaciones de los potenciales de LJ, MR y MO al minimizar de uno a otro potencial.

Para la minimización local se usa el algoritmo de memoria limitada (L-BFGS-B) de la distribución libre en lenguaje FORTRAN que ofrecen (Morales y Nocedal, 2011). El inciso 1) se refiere a mantener las condiciones experimentales, como por ejemplo la refrigeración y la presión constantes de forma que la función de potencial permanece constante durante la refrigeración para buscar un estado de mínimo potencial (Haberland et al., 2005), i.e., la minimización sin cambiar la función de potencial. Mientras que el inciso 2) se refiere al cambio de las condiciones experimentales, por ejemplo, para transporte o almacenamiento con el fin verificar que la estructura no cambie por la variación de la función de potencial, i.e., corresponde a minimizar cambiando de una función de potencial a otra función de potencial (ver figura 3).

En este trabajo todas las estructuras, envolturas de una capa, núcleos y nano vehículos reportados fueron construidos mediante su información geométrica y luego minimizados por el algoritmo L-BFGS-B.

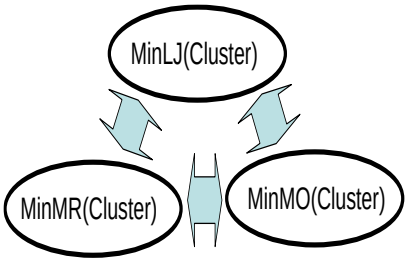


Figura 3. Estabilidad a los cambios de potencial significa minimizar un clúster con los diferentes potenciales sin que cambie su forma.

Diseño de los experimentos

Para las nanoestructuras de una sola capa esférica se consideraron formas geométricas de estrella y se transformaron quitando las puntas y secciones de partículas respecto del centro de masa. Para los nano vehículos, donde se requiere mayor espacio interior para albergar un núcleo, se construyeron envolturas esféricas multicapa que tuvieran suficiente espacio interior. Las simulaciones para determinar nano vehículos en este trabajo se basan en una selección de núcleos y de envolturas construidas a partir de la red cristalina basada en el icosaedro.

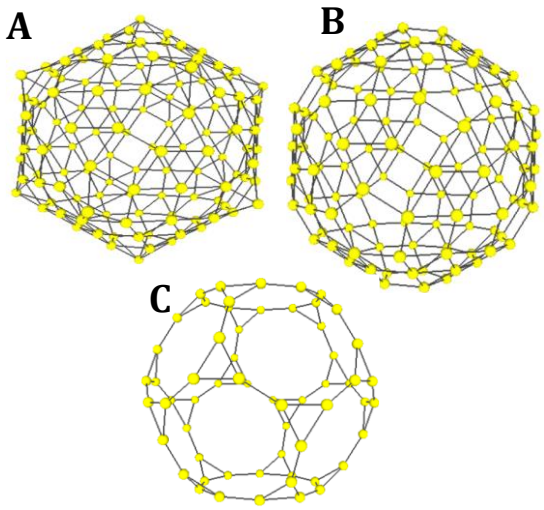


Figura 4. (**A**) Estrella de 132 partículas, E132 (estable). (**B**) Base de 120 partículas de E132 (inestable). (**C**) Base de 60 partículas de E132 (estable).

Envolturas de una capa

Las estructuras de una capa esférica que se presentan se caracterizan por ser construidas por su forma geométrica con puntas y se les nombran estrellas (E) y bases.

La figura 4. A) muestra la estrella 132, la figura 4. B) muestra la base 120 que se obtiene de 132 quitando sus 12 puntas y la figura 4. C) muestra la base de 60 de E132 que se obtiene de E132 quitando todas las partículas de las puntas de las formas hexagonales. La estrella de 90 partículas, E90 se muestra en la figura 5. A), removiendo sus 30 puntas se obtiene la base de 60 de E90 de la figura 5. B). Finalmente, se tiene la estrella de 32 partículas de la figura 6. F), quitando sus 12 puntas se obtiene la base de 20 partículas de E32 de la figura 6. E).

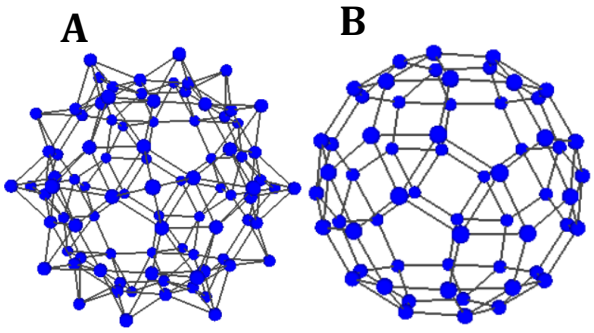


Figura 5. (**A**) Estrella de 90 partículas, E90 (estable). (**B**) Base de 60 partículas de E90 (estable).

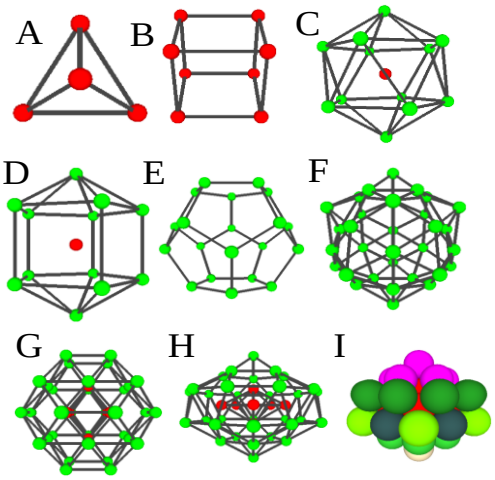


Figura 6. Núcleos **(A**) oLJ4 (oLJ4__N4T)**, (B)** N8CB, (**C)** oLJ13 (oLJ13_N13IC), (**D**) N13IR, (**E**) N20BalP es la base 20 de E32 (Balón Pentagonal o dodecaedro), (**F**) E32 (Estrella Pentagonal), (**G**) oLJ38 (oLJ38_N6OC), (**H)** oLJ39 (oLJ39_N7PBP), (**I)** OLj39_N7PBP con esferas de radio mínimo de interacción para orientación.

Núcleos

Los núcleos seleccionados se muestran en la figura 6. Todos son estables y son el tetraedro (oLJ4_N4T es el mayor clúster mínimo global por condiciones de optimalidad clásicas de primer y segundo orden), el cubo (N8CB), el icosaedro con partícula central (oLJ13_n13IC, ver Barrón, 2022a), prisma pentagonal con tapas de pirámides pentagonales (N13IR) , el balón pentagonal de 20 partículas es un mínimo local (base 20 de E32), la estrella pentagonal de 32 partículas es un mínimo local (E32), el octaedro truncado cúbico centrado en las caras de 38 partículas (Doye et al. 1999) que es un posible óptimo global para LJ y MO, pero, no para MR (aquí lo denominamos oLJ38_N6OC) y el posible clúster mínimo global de núcleo bipirámide pentagonal (lo llamamos, oLJ39_N7PBP). La figura 3. I) muestra el posible clúster mínimo global de LJ para 39 partículas que se ha coloreado con esferas de la mitad del radio mínimo de interacción, de tal coloración se desprende la propiedad de que este núcleo es orientable, distingue las direcciones superior e inferior en la orientación que se muestra en la figura 3.I).

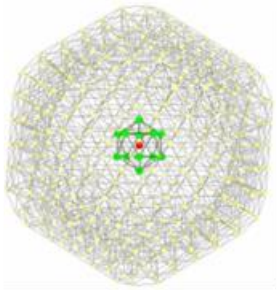


Figura 7. Nano vehículo estable de 627 partículas con oLJ13_N13IC al centro de la envoltura IC de 614 partículas.

Envolturas de dos o más capas

La latice o red cristalina de Bravias IC minimizada que se usa en este trabajo para la construcción de las envolturas de varias capas (parte del icosaedro y se conoce como IC o N13IC, ya que se construye a partir de un icosaedro con una partícula de núcleo, figura 6 C). Las envolturas esféricas se construyeron geométricamente de la red cristalina y seleccionando un gran número de vértices a partir de un centro apropiado. La selección se minimiza. Posteriormente se procede a quitar las capas interiores y a seleccionar capas exteriores para un radio apropiado o bien, se amplifican radialmente para aumentar su cavidad interior. Las envolturas de 614, 2654 y 3656 partículas se muestran en la figura 8. Un ejemplo de un nano vehículo estable de 627 partículas se muestra en la figura 7.

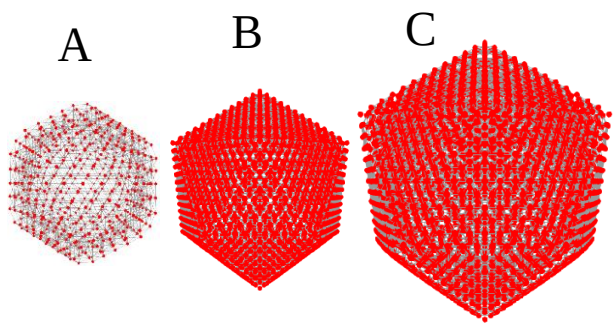


Figura 8. Envolturas de la latice IC de (**A**) 614, (**B**) 2654 y (**C**) 3656 partículas.

Resultados y discusión

Se tienen experimentos con la variedad de estructuras descritas en la sección anterior. Los espacios vacíos en todas las tablas indican que no se logró la minimización. El "No" en la columna estable indica que al minimizar con diferente función de potencial la nano estructura cambio.

Para las estructuras de una capa esférica, similares a los fullerenos, la tabla 1 muestra los resultados de estabilidad, donde la base de 120 partículas de E132 es inestable, mientras que las otras estructuras con puntas o sin ellas resultaron ser estables.

Tabla 1. Estructuras de una capa esferica sin nucleo, similares a los fullerenos (Ver figuras 4, 5, 6. F) y 6. E).

Envoltura	Estable	LJ	MO	MR
E132	Sí	-399.3575	-371.6575	-358.9896
Base 120 de E132	No	-333.5041		
Base 60 de E132	Sí	-96.8833	-92.0057	-91.0997
E90	Sí	-290.9168	-269.1197	-259.5776
Base 60 de E90	Sí	-151.7203	-140.7130	-134.6140
E32	Sí	-103.6834	-97.0624	-94.4149
N20BalP	Sí	-38.0113	-34.8914	-33.1627

Para las estructuras que combinan un núcleo y una envoltura de dos o más capas las tablas 2, 3 y 4 presentan los resultados.

La tabla 2 muestra los resultados de la envoltura IC de 614 partículas dada en la figura 8. A), que es la de menor espacio interior. Los nano vehículos inestables corresponden con los núcleos N8CB, N13IR, N20BalP, E32 y oLJ39.

La tabla 3 muestra los resultados de los nano vehículos de la combinación de la envoltura IC de 2654 partículas mostrada en la figura 8. B). Los nano vehículos inestables corresponden con los núcleos N8CB, N13IR, N20BalP, E32 y oLJ39, y son los mismos de la tabla 2.

Para continuar la experimentación y buscar la estabilidad se construyó una envoltura de mayor espacio interior, la envoltura de 3656 partículas de tres capas esféricas que se muestra en la figura 8. C). La tabla 4 muestra que esta envoltura es satisfactoria para los núcleos: oLJ4, oLj13, oLJ38 y oLJ39.

Tabla 2. Envoltura IC de 614 partículas (ver figura 8. A).

Núcleo	Estable	L J	MO	MR
oLJ4	sí	-3464.5573	-3161.5262	-3026.9701
N8CB	No		-3170.4340	-3035.1504
oLJ13	Sí	-3556.3735	-3198.8640	-3063.4143
N13IR	No		-3195.8978	-3060.3357
N20BalP	No			
E32	No			
oLJ38	Sí	-3647.0086	-3319.5074	-3178.5605
oLJ39	No			

Tabla 3. Envoltura IC de 2654 partículas (ver figura 8. B).

Núcleo	Estable	L J	MO	MR
oLJ4	Sí	-14897.4997	-13621.0961	-13073.2003
N8CB	No	-14906.8185	-13629.9967	-13081.3791
oLJ13	Sí	-14935.9207	-13658.4138	-13109.6402
N13IR	No	-14933.1494		
N20BalP	No			
E32	No	-14995.5028		
oLJ38	Sí	-15065.8086	-13778.5051	-13224.6072
oLJ39	No		-13782.8512	-13230.6823

Tabla 4. Envoltura IC de 3656 partículas de tres capas esféricas. (ver figura 8. C).

Núcleo	Estable	L J	MO	MR
oLJ4	Sí	-23633.1286	-21269.0737	-20043.5105
N8CB	No	-23642.4420	-21404.2870	-20051.6893
oLJ13	Sí	-23671.6276	-21306.3914	-20079.9503
N13IR	No	-23668.8567	-21303.4233	-20076.8712
N20BalP	No	-23665.4732	-21297.9651	-20070.6732
E32	No	-23731.4028	-21360.1361	-20131.9254
oLJ38	Sí	-23801.7583	-21426.4827	-20194.6398
oLJ39	Sí	-23807.8895	-21432.7285	-20200.9132

En la figura 9 se muestran nano vehículos estables de 2658 y 2667 partículas e inestables de 3664 y 3669 partículas. En la figura 10 se muestran los nano vehículos estables de 3694 y 3695 partículas, siendo los instables los de 3676 y 3688 partículas.

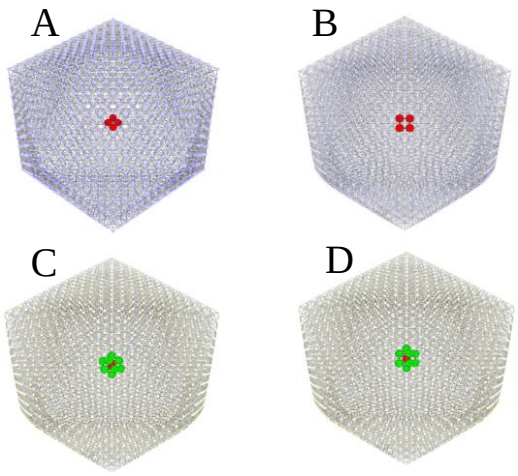


Figura 9. (A) Nano vehículo 2658 (estable) con oLJ4 en envoltura IC de 2654 partículas, (**B) N**ano vehículo 3664 (inestable) con N8CB en envoltura IC de 3656 partículas, (**C) N**ano vehículo 2667 (estable) con oLJ13 en envoltura IC de 2654 partículas, (D) **N**ano vehículo 3669 (inestable), N13IR en envoltura IC de 3656 partículas.

El último experimento combina una envoltura IC de 5 capas con 3434 partículas especialmente creada para contener el núcleo de 25 partículas dado en la figura 11. A). Este núcleo es un rombo octaedro de 24 partículas con partícula central. La figura 11. B) muestra el estable nano vehículo de 3459 partículas cuyos potenciales mínimos son LJ = -8259.2572, MO= -7286.5215 y MR= -6230.2296.

Para las envolturas de una capa, similares a los fullerenos, se encontró instable la estructura de la base 120 partículas de E132.

Para las envolturas de varias capas, la envoltura de 614 partículas sin gran espacio interior es capaz de mantener estables los núcleos oLJ4, OLJ13 y oLJ38. Por su parte la envoltura de 2654 partículas mantiene las combinaciones estables con los mismos núcleos y la envoltura de 3656 partículas muestra estabilidad para los núcleos mencionados e incluye oLJ39. Los núcleos que, con las envolturas de 614, 2654 y 3656 partículas, no resultan en nano vehículos estables son N8CB, N13IR, N20BalP y E32.

El nano vehículo de 3459 partículas resulto estable y tiene tres niveles de separación entre la partícula central, las capas del rombo octaedro y las capas de la envoltura de 3434 partículas.

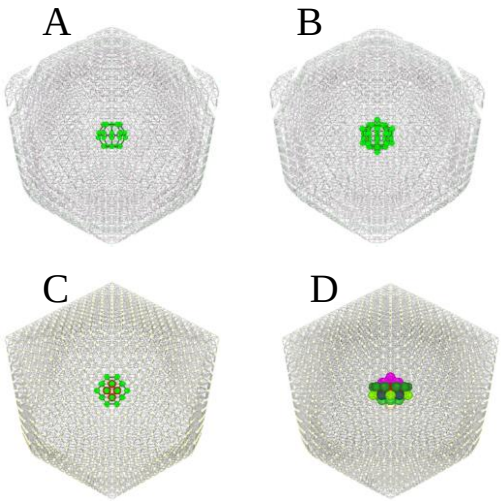


Figura 10. (A) Nano vehículo 3676 (inestable) con N20BalP, **(B) N**ano vehículo 3688 (inestable) con E32, **(C) N**ano vehículo 3694 (estable) con oLJ38, **(**D**) N**ano vehículo 3695 (estable) con oLJ39 orientable. Todos estos dentro de la envoltura IC de tres capas esféricas de 3656 partículas.

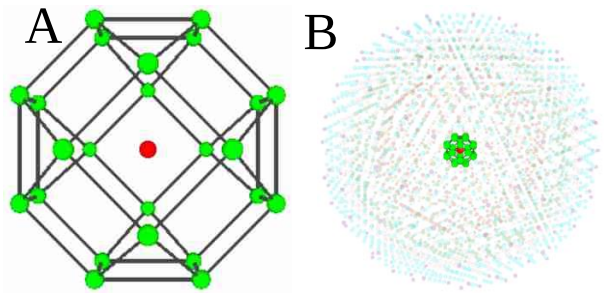


Figura 11. (**A**) Rombo octaedro con partícula central de 25 de partículas. (**B**) Nano vehículo 3459 (estable) que combina la envoltura especial IC de 3434 partículas (redondeada y escalada al radio 11.9) para contener en su centro al rombo octaedro con partícula central.

Conclusiones

En este trabajo las nano estructuras estables satisfacen:

1) Corresponden con mínimos locales de potencial.

2) No cambian su estructura con las variaciones de los potenciales de LJ, MR y MO al minimizar de uno a otro potencial (ver figuras 1, 2 y 3).

Donde 1) se refiere a mantener las condiciones experimentales, como por ejemplo la temperatura, la presión y otros parámetros experimentales constantes de forma que la función de potencial permanece constante durante la experimentación. Mientras que 2) se puede asociar con el cambio de las condiciones experimentales para transporte o almacenamiento y se pide para garantizar de que no cambie la estructura geométrica por las variaciones de las funciones de potencial de Lennard Jones y Morse o con las minimizaciones cruzadas entre ellos (ver figura 3).

Las simulaciones numéricas abren un camino para la creación experimental con moléculas reales de nano estructuras estables, desde los de una capa esférica con centro hueco (similares a los fullerenos, ver tabla 1) a los novedosos nano vehículos (ver tablas 2, 3 y 4). Inesperado, por la simetría que muestra la base 120 de E132 es que resulte inestable (ver figura 4. B), mientras que la base de 60 partículas de E132 con grandes huecos hexagonales es estable (ver figura 4. C). El nano vehículo de 3459 partículas (estable) abre la posibilidad de mayores sofisticaciones en el diseño de los nano vehículos.

No se logró estabilidad de envolturas de dos o más capas con mayor espacio interior para los nano vehículos con los núcleos N8CB, N13IR E32 y N20BalP como se muestra en las tablas 2, 3 y 4. Una posible explicación es que los núcleos mencionados mantienen interacciones relevantes con la envoltura a pasar de la distancia de separación del núcleo a la envoltura y se estudiará la causa en una investigación posterior.

Todos los experimentos de este trabajo se realizaron en computadores personales con al menos 16 GB de memoria RAM y procesador Intel I7 que limitan los experimentos numéricos a no más de 30,000 partículas. Este trabajo es una investigación en progreso y aún habrá muchos experimentos para realizar. Estos resultados muestran novedosas formas geométricas que se obtienen entre distintas capas de envolturas y distintos tipos de núcleo que abren un abanico de posibilidades para el diseño experimental de nano estructuras estables en el futuro próximo.

Agradecimientos

A los anónimos revisores por sus valiosas sugerencias y observaciones. A los organizadores del XIV CIDIQ 2023 y al área de Álgebra, Geometría y Computación Científica.

Este trabajo corresponde con el proyecto de Investigación: Métodos Matemáticos y Computacionales para la Optimización de Cúmulos de Partículas bajo un pozo potencial a pares y Sistemas de Control sobre la Ecuación Semilineal Cúbica de Onda, de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM, unidad Azcapotzalco (Clave: CB006-22, Acuerdo: 671.4.3.2.4).

Referencias

Barrón-Romero, C. (2023). Optimal clusters. México. Recuperado el 1 de julio de 2023, de https:// academicos.azc.uam.mx/cbr/ Lennard Jones .html.

Barrón-Romero, C. (2022a). The oLJ13_N13IC cluster is the global minimum cluster of Lennard Jones potential for 13 particles, 2022 IEEE 3rd International Conference on Electronics, Control, Optimization and Computer Science (ICECOCS), Fez, Morocco, 2022, pp. 1-6.

Barrón-Romero, C. (2022b). Estudio de sensibilidad y crecimiento de Nanoestructuras bajo los potenciales de Morse y Lennard Jones, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación Química 2022*, 508-515.

Barrón-Romero, C. (2005). Minimum search space and efficient methods for structural cluster optimization. arXiv. EUA. Recuperado el 1 de julio de 2023, de http://arxiv.org/abs/math-ph/0504030. *To honor the CIMAT's XXV Anniversary*.

Barrón-Romero, C., Gómez, S., 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 bounds constrained optimization. SIAM *Journal on Scientific Computing*, 16(5):1190-1208.

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, 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-centered-cubic and decahedral clusters. *Chemical Physics Letters*, 247:339-347.

Doye, J. P. K, Miller, M.A. y Wales, D. J. (1999). The double-funnel energy landscape of the 38-atom Lennard-Jones cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14): 6896--6906.

Echt, O., Sattler, K. y Recknagel, E. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Letters*, 47:1121, October 1981.

Gómez, S. y Barrón-Romero, C. (1991). The Exponential Tunneling Method. Research Report 3(1), IIMAS-UNAM.

Gonzalo Andrés López y Rodrigo Alonso Alcalde (2020). Materiales. Una historia sobre la evolución humana y los avances tecnológicos. Universidad de Burgos. España. Recuperado el 1 de julio de 2023, de E-book DOI: https://doi.org/10.36443/9788416283965.

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.

Kiessling, M. K.-H. (2023) Testing Lennard-Jones clusters for optimality. *The Journal of Chemical Physics*, 159(1):014301, 07.

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), 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.

Niroomand, M. P. y Dicks, L. y Pyzer-Knapp, E. O. y Wales, D. J. (2023). Physics Inspired Approaches Towards Understanding Gaussian Processes. *ArXiv e-prints*, https://arxiv.org/abs/2305.10748, 2023.

Northby, J. A. (1987). Structure and binding of Lennard-Jones clusters: 13 ≤ n ≤ 147. *Journal of Chemical Physics*, 87(10):6166-6177.

Noya, E. G., Wong, Ch. K., Llombart, P y Doye, J. P. K. How to design an icosahedral quasicrystal through directional bonding, *Nature*, 596, Augost, 2021.

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, 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. The Cambridge Cluster Database, Lennard-Jones clusters. Inglaterra. Recuperado el 1 de julio de 2023, de 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. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(16):3586-92.

Análisis fitoquímico de *Crataegus spp.* y *Punica granatum* para su uso potencial en la síntesis de nanopartículas metálicas

Lara Suarez Armando Arath[1], Segundo Gonzalez Adolfo[1], Trujillo-Hernández Antonia[2], Mandujano Piña Manuel[3] Molina González María Graciela[1]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Profesionales Iztacala, Laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos, [2]Laboratorio de Conservación de Semillas, [3]Laboratorio de Fisiología Poscosecha. Av. De Los Barrios #1, Los reyes Iztacala, Tlalnepantla, Edo. de México, C. P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx ORCID *: 0000-0003-0876-7428

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
30/octubre /2023

Palabras clave:
Nanopartículas, análisis fitoquímico, *Crataegus spp*, *Punica granatum*

Keywords:
Nanoparticles, phytochemical analysis, *Crataegus mexicana, Punica granatum*

RESUMEN

La presencia de diversos metabolitos en extractos vegetales, tienen la facultad de reducir cationes metálicos para la formación de nanopartículas híbridas. La información sobre el uso del mesocarpio de frutas es reducida. En este trabajo se analizó el contenido de biomoléculas con capacidad reductora en granada y cuatro fenotipos de tejocote para su posible uso en la síntesis de nanopartículas metálicas. El análisis se realizó a frutos almacenados a -20 °C. Los resultados enfocados en los mayores contenidos fueron para: fenotipo Rojo, azúcares reductores 63.7 mg /g, granada 8.52 mg GAE/g de fenoles y 22 mg /10 g de vitamina C, fenotipo naranja 1.6 g/100g de pectinas y fenotipo Amarillo g capacidad antioxidante 328.76 mg/g de ácido ascórbico. Ambos frutos presentan en cantidad suficiente las biomoléculas reductoras, para su potencial uso en la síntesis de nanopartículas, la condición de almacenamiento disminuye el contenido de carbohidratos y vitamina C.

ABSTRACT

The presence of various metabolites in plant extracts have the ability to reduce metal cations for the formation of hybrid nanoparticles. Information on the use of fruit mesocarp is limited. In this work, the content of biomolecules with reducing capacity in pomegranate and four phenotypes of hawthorn was analyzed for their possible use in the synthesis of metallic nanoparticles. The analysis was carried out on fruits stored at -20 °C. The results focused on the highest contents were for: Red phenotype, reducing sugars 63.7 mg/g, pomegranate 8.52 mg GAE/g of phenols and 22 mg/10 g of vitamin C, orange phenotype 1.6 g/100g of pectins and Yellow phenotype g antioxidant capacity 328.76 mg/g of ascorbic acid. Both fruits present in sufficient quantity the reducing biomolecules, for their potential use in the synthesis of nanoparticles, the storage condition decreases the content of carbohydrates and vitamin C.

Introducción

En Las nanopartículas (NP´s) metálicas son partículas que se encuentran en la escala nanométrica (1 a 100 nm), que presentan propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y electrónicas únicas, lo cual permite interactuar en procesos intracelulares y biomoleculares, lo que ha permitido revolucionar diversos sectores en la industria incluyendo la alimentaria, farmacéutica e incluso los maquillajes (Hernández-Celis, 2021). La síntesis de nanopartículas metálicas mediante técnicas químicas utiliza agentes reductores y estabilizantes químicos, los cuales tiene un impacto negativo en el ambiente y para la salud humana, debido a la generación de residuos tóxicos (Vera *et al.,* 2017; Cardoso, 2016). Por tener una alta relación área superficie/volumen son consideradas eficientes, ya que se ha demostrado su actividad biomédica en diversos campos.

La síntesis verde o biológica se ha propuesto como una alternativa con gran potencial para obtener nanopartículas, lo que reduciría significativamente el impacto ambiental y los costos en su producción, ya que se utilizan extractos de plantas.

En la síntesis biológica se sintetizan NP's a partir de extractos de diferentes partes de plantas como las hojas, tallos, cortezas raíces, semillas, cáscaras de frutos y frutas debido a que contienen diferentes compuestos fitoquímicos como azúcares reductores, fenoles, vitaminas y antioxidantes que actúan como agentes reductores y estabilizantes (Timoszyk, 2018; Sauceda, 2011). El mesocarpio de muchas frutas como *Vaccinium sp* (arándanos y moras), *Cornus mas L.* (cornejo), *Citrullus lanatus* (sandia), *Vitis sp* (uvas), *Terminalia arjuna* (arjunta) y *Punica granatum L.* (granada), contienen cantidades importantes de agentes reductores como: antocianinas, ácido ascórbico, compuestos fenólicos, flavonoides, sacáridos y otras vitaminas (Arenas-Ramos, 2017; Timoszyk, 2018; Ticllacuri-Perales y Travezaño-Neyra, 2019). Con base a su contenido de moléculas reductoras, son candidatos potenciales para sintetizar nanopartículas metálicas.

En relación a lo anterior, las plantas responden a factores físicos y químicos que son conocidos como "elicitores". La elicitación es un proceso de inducción o potencializador de la síntesis de metabolitos secundarios de las plantas para asegurar su supervivencia, persistencia y competitividad. Las poblaciones de plantas de diferentes regiones geográficas pueden presentar variación, en la producción de metabolitos secundarios, aunado a las variaciones genéticas contribuyen a las diferencias entre las poblaciones.

Estas variaciones en la composición química pueden afectar la presencia y contenido de moléculas utiles para la síntesis de nanopartículas metálicas y su uso en los diferentes campos de la medicina e industria.

En México hay alrededor de 4 000 especies (aproximadamente 15% de la flora total) tienen atributos medicinales, se estima que la validación química, farmacológica y biomédica de los principios activos que contienen se ha llevado a cabo sólo en 5% de estas especies (Ocegueda et al., 2005). Aunado a esto , en los últimos cinco años , los reportes de investigación se han enfocado en el estudio de extractos de cáscaras, hojas, tallos e inflorescencias (Qayyum et al., 2017; Ronquillo de Jesús et al., 2013), sin embargo para la síntesis de NP´s metálicas, son pocas las investigaciones en las que utilizan el mesocarpio de los frutos comestibles, en dichos reportes destacan el uso de frutas como: manzana (*Malus puminla*), albaricoque (*Prunnus armeniaca*), guanábana (*Annona muricata*) y granada (*Punica granatum*) (Ali et al., 2016; Ajmal et al., 2016; González-Pedroza, 2021; Aguirre-Labastida et al., 2020). Sabiendo que México cuenta con una gran variedad de frutos endémicos y tolerados y que su escrutinio ha sido reducido a la composición fitoquímica enfocado a la nutrición humana o medicinal, el presente trabajo aborda el estudio de dos frutos: el tejocote y la granada roja, que se cultivan en México y cuentan con componentes fitoquímicos que potencialmente pueden ser utilizados para la síntesis de NP´s.

El tejocote (*Crateagus spp.*) es un árbol pequeño, perteneciente a la familia Rosaceae. De las 280 especies de tejocote registradas, 13 son originarias de México, pero solo dos son para consumo como fruta fresca (Servicio Nacional de Inspección y certificación de Semillas, 2017, Robles-Botero et al. 2020). El tejocote es usado en la medicina tradicional mexicana para el tratamiento de la presión, afecciones respiratorias, tos y malestar estomacal. La pulpa del tejocote está compuesta en mayor proporción de azucares, ácidos orgánicos y pectina, de igual manera se encontró fenoles, ácido ascórbico y ácido clorogénico en las semillas y cascara del fruto (Nieto, 2007, Robles-Botero et al., 2020).

La granada (*Punica granatum L.*) pertenece a la familia Lythraceae, el árbol alcanza entre 2 y 6 m de altura, con tallos muy ramificados, hojas alargadas y flores repletas de estambres. El fruto contiene una gran cantidad de vitaminas, minerales, azucares y fenoles que funcionan como antioxidantes con propiedades anticancerígenas y antiinflamatorias.

Fue traída a México por misioneros españoles y actualmente se cultiva desde Estados Unidos hasta México, destacando por su producción los estados de Chiapas, Oaxaca, Hidalgo, Guanajuato, Puebla y Morelos (Secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural de México, 2020).

El objetivo del presente estudio fue analizar en los frutos de tejocote y granada (arilos), la presencia y contenido de agentes reductores y estabilizantes como: fenoles, azúcares reductores, vitamina C y pectina, para su potencial uso en la síntesis de nanopartículas metálicas.

Metodología

Obtención de frutos

La recolección de los frutos de tejocote se realizó en un campo experimental en la Universidad Autónoma de Chapingo, en diciembre del 2021. Los frutos se almacenaron en congelación –20°C, hasta su uso. Los frutos de granada se adquirieron en un mercado local de la Ciudad de México y se almacenaron en un congelador a -20°C por cuatro meses. Para el procesamiento de los frutos de tejocote, estos fueron agrupados de acuerdo a su color y tamaño (Tabla 1), denominándolos: Rojo, Naranja, Amarillo ch (chico) y Amarillo g (grande).

Tabla 1. Fenotipos de tejocote utilizados para el análisis químico.

	Rojo	Naranja
Fenotipos de tejocote		
	Amarillo ch	Amarillo g

Procesamiento de las frutas

Los frutos se lavaron con agua destilada y se les retiro el epicarpio, utilizando solo el mesocarpio. Para la granada se extrajeron los arilos

Determinación de azucares reductores por el método Nelson-Somogyi

Un gramo de mesocarpio se homogenizo en 10 ml de agua destilada en un mortero, posteriormente se filtró con una gasa y posteriormente con papel filtro Whatman #41.

Una vez obtenido el extracto se determinó el contenido de azucares, con la técnica de Nelson-Somogyi, utilizando un patrón de glucosa de 100 µg/ml con un rango de concentración de 5-25 µg y para su lectura a 660 nm con un espectrofotómetro UV-Vis.

Contenido de vitamina C con el reactivo de Folin.

El extracto de los frutos de se preparó con 1g del mesocarpio del tejocote y los arilos de la granada, respectivamente, homogenizados con 10 ml de agua destilada, una vez filtrada la muestra, se estimó la vitamina C utilizando 0.2 ml de extracto y el reactivo de Folin-Ciocalteau 2.0 M, marca SIGMA, diluido 1:10. Se preparó una solución estándar de ácido ascórbico de 100 µg/ml y del sobrenadante de los frutales se tomó una alícuota de 100 µl siguiendo la metodología de Jagota y Dani (1982), las absorbancias se midieron a 760 nm.

Fenoles totales

Para realizar la extracción de compuestos fenólicos totales se trituraron 2 g de las frutas en proporción con 1mL de etanol al 80% por cada 0.5g de pulpa. Para la estimación de fenoles se realizó una curva estándar con ácido gálico 425.3 µg/mL. Los resultados se expresaron como la cantidad equivalente en miligramos de ácido gálico por gramo de tejido (mg EAG/g).

Actividad antioxidante con ABTs

La capacidad antioxidante se determinó, con el reactivo de ABTs (Acido 2,2-azino-bis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfonico) utilizando una solución estándar 7 mM preparada con persulfato de potasio 2.45 mM que se dejó reposar 24 hrs en oscuridad, a partir de esta se elaboró la solución de trabajo; diluyendo con buffer de acetatos pH 4.5 hasta obtener una absorbancia de 0.700 $\pm$ 0.01. La curva patrón se preparó con ácido ascórbico de 5 a 100 µg/ mL, utilizando 100 µL de cada concentración y 3.9 mL de la solución de trabajo para registrar su absorbancia a 734 nm después de 2 hrs de reposo en oscuridad. Los resultados se reportan como mg de ácido ascórbico /mg de tejido (Rice-Evans *et al*., 1997)

Determinación de Pectina

La determinación de Pectina se llevó a cabo siguiendo la metodología de la NOM-F-347-S-1980, Frutas y Derivados. - Determinación de Pectina, utilizando 50 grs de muestra pasado por un procesador de alimentos, se hirvió durante 1 hora manteniendo constante el volumen en 400 ml, posteriormente se aforo a 500 ml y se filtró en papel Whatman #41 a 100 ml del filtrado se le agregaron 100 ml de solución de Hidróxido de sodio 1 N y se dejó reposar durante la noche.

Al día siguiente se añadieron 50 ml de ácido acético 1 N y se dejó reposar durante 5 min, lentamente se añadieron 25 ml de cloruro de calcio 1 N con agitación constante dejando reposar por 1 hora. Se deseco una hora a 100° C papel Whatman #41 y se determinó su masa. Una vez pasada la hora se hirvió la solución y se filtró en caliente atreves del papel filtro al que anteriormente se determinó su peso. Posteriormente se deseco el papel usado para filtrar a 105° C durante 3 horas, se enfrió y determino su masa, y se comprobó su masa después de 30 min más en el horno y se calculó el contenido de pectina.

Resultados y discusión

Contenido de azucares reductores

Las moléculas reductoras juegan un papel muy importante en la formación de las nanopartículas ya que estas le proporcionarán estabilidad y tendrán un tamaño y forma definida. En el caso de la granada (*Punica granatum)*, el jugo de los arilos tuvo un contenido de 8.6 mg/g de azucares reductores. Los resultados para el tejocote fueron: un contenido mayor en el fenotipo Rojo con una concentración de 59.95 mg/g seguido por Amarillo grande con una concentración promedio de 51.26 mg/g 36. Por otro lado, los fenotipos Naranja y Amarillo chico presentan las concentraciones más bajas con 46.43 mg/g y 45.47 mg/g respectivamente. Los resultados muestran que el contenido de azúcares reductores varía entre los diferentes fenotipos. Al respecto Franco-Mora (2009) reporta un rango de 64 a 129 mg/g de muestra en peso fresco (PF), donde el 50% de las muestras presentaron valores superiores a 100 mg/g (PF), mientras que en este trabajo se observó una menor cantidad (59.95 a 45.47 mg/g), esto se atribuye a la reducción que ocurre tanto en frutos climatéricos como no climatéricos, cuando los frutos son almacenados en congelación por largos periodos, sucede debido al requerimiento de energía para los procesos de respiración, fermentación y síntesis de otras moléculas (Grigolo et al., 2020) Ver figura 1.

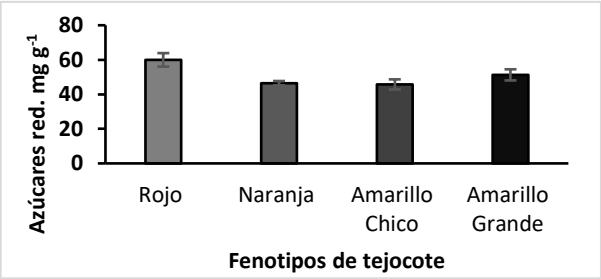


Figura 1. Contenido de azúcares reductores en mg g^{-1} en cuatro fenotipos de tejocote. Promedio ± error estándar.

Fenoles

En la granada se obtuvo 8.52±0.49 mg GAE/g de fenoles totales, en los que según reporta Viuda-Martos et al. (2010) se encuentran en buena proporción antocianinas, taninos, ácido gálico, quercetina y flavonoides. Sin embargo, la cantidad registrada en este trabajo es menor, que lo determinado por Mena (2018) en tres variedadesde granada; variedad dulce 7714 mg GAE/L, acida 6123.1 mg GAE/L y Wonderful 6783.3 mg GAE/L, donde además se destaca la presencia de antocianinas, ya que estas son las responsables del color rojo de los arilos de la granada.

En el tejocote los resultados indican (Figura 2) que la concentración media de fenoles totales varía entre los diferentes fenotipos, donde el fenotipo Rojo presenta la concentración más alta con 69.69 GAE mg/g, seguida por el Amarillo ch con 54.02 GAE mg/g. Las concentraciones más bajas se observaron en los tipos Naranja y Amarillo g con medias de 56.09 GAE mg/g y 48.78 GAE mg/g, respectivamente.

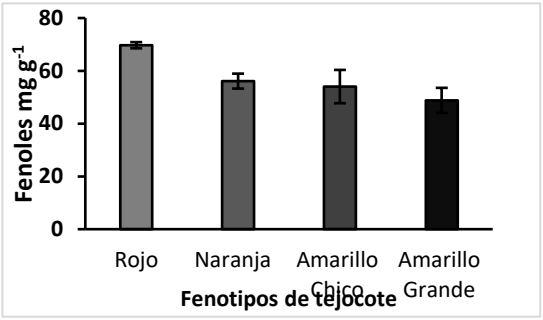


Figura 2. Contenido de Fenoles Totales en equivalentes de ácido gálico (GAE), en cuatro tipos de tejocote. Promedio ± error estándar.

Respecto a lo anterior Antonio et al., en 2015 realizó la cuantificación de una variedad de tejocote proveniente del estado de Puebla y Oaxaca, y encontró en la cáscara un promedio de 2.65 ± 0.23 mg /g y en el mesocarpio 8.1 a 22.3 mg GAE/g mientras que Robles-Botero (2020) reporto para un extracto de pulpa una cantidad de fenoles totales de 84.8 ± 3.0 mg GAE/g en peso fresco para *Crataegus mexicana*, estos resultados muestran la gran variación en el contenido de fenoles totales, que pueden llegar a presentarse en el fruto del tejocote.

Vitamina C

En cuanto a la Vitamina C o ácido ascórbico, su presencia en los extractos para la síntesis de NP's es de gran importancia ya que se utiliza como agente reductor tanto en la síntesis verde como en la síntesis química.

Para la granada, se cuantifico un total de 22±1.65 mg/10g de arilos, mayor al reportado por Mena et al. (2011) en donde obtuvo valores de 80 a 200 mg/L en variedades españolas de granada, así mismo Herrera-Hernández et al. (2013) encontraron un valor máximo de 148 mg/L. Ver figura 3.

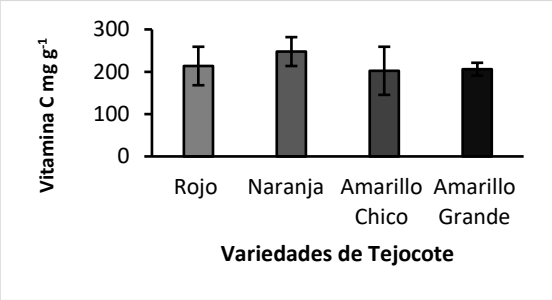


Figura 3. Contenido de Vitamina C en mg/1g, en cuatro tipos de tejocote. Promedio ± error estándar.

La concentración de vitamina C en los diferentes fenotipos de tejocote (Figura 3) es similar, ya que esta oscila entre 2 y 2.4 mg/10 gramos de pulpa. En este caso, el fenotipo Naranja tuvo la mayor concentración con 2.4 mg/10g, mientras que los fenotipos Rojo y Amarillo ch tuvieron la mayor de vitamina C con 2.1 mg/10g, similar al reportado en el rango de 1.91 – 3.48 mg/g en pulpa (Robles–Botero et al. 2020).

Actividad antioxidante

La actividad antioxidante está relacionada con la cantidad de moléculas con propiedades antioxidantes presentes en los extractos como flavonoides, antocianinas, vitaminas carotenoides (León-Méndez, 2020) que serán las encargadas de darle estabilidad a las nanopartículas, ya que frena la reacción de oxidación excesiva al momento de formar las nanopartículas y así evitar su coalescencia. El contenido de biomoléculas con actividad antioxidante, presente en los arilos del fruto de granada (tabla 2) fue de 55227.407 mg/100g, siendo alto a lo presentado por los fenotipos de tejocote donde se encontraron valores de 32876.55 mg/100g para el fenotipo Amarillo G y 29367.98 mg/100g para el Naranja, 24105.13 mg/100g para el Amarillo ch y 28263.43 mg/100g para fenotipo Rojo. Entre las moléculas que presentan actividad antioxidante se mencionan a los compuestos fenólicos como el grupo principal al que se atribuye dicha actividad, esto ha sido reportado para extractos de *Crataegus mexicana* (Robles-Botero et al. 2020). Pero hay otras sustancias con actividad antioxidante como la vitamina C y las pectinas, por lo que el contenido de vitamina C, pectinas y fenoles actuaron sinérgicamente en el fenotipo Amarillo g.

Tabla 2. Capacidad antioxidante y contenido de pectina en cuatro fenotipos de tejocote y granada.

Fruto	Fenotipo	Capacidad antioxidante (mg/100g^{-1} de ácido ascórbico)	Contenido de pectinas (%)
Tejocote	Rojo	28263.4377	1.41
	Naranja	29367.9858	1.6
	Amarillo chico	24105.1388	0.8
	Amarillo grande	32876.5505	1.3
Granada		55227.407	--

Pectina

La concentración de pectina en mg/100g en los cuatro fenotipos de tejocote (Tabla 2) varía entre los diferentes frutos, esto ha sido reportado atribuyendo tanto a las características genéticas propias de cada organismo hasta las condiciones donde se desarrolla, afectando desde la composición y cantidad de los diferentes compuestos secundarios, que pueden presentar. De ahí que en tejocote se observan porcentajes desde 1. a 37.1 porcentajes más altos comparado con lo indicado para cítricos /15. 3 a ¡7.8 %). Aunado a esto una de las características de la pectina extraída del tejocote es que dependiendo de su grado de metoxilación forma geles con los iones calcio en ausencia de azucares, lo cual es considerado importante para su uso en algunos alimentos.

En cuanto a la síntesis de NP's y presencia de agentes reductores y estabilizantes, Ticllacuri-Perales y Travezaño-Neyra (2019) obtuvieron NP's Ag de forma esférica con extracto de *Coffea arabica* que contenían 127.5 mg GAE/100g de fenoles totales. Mientras que Arenas-Ramos (2017) consiguió el mismo tipo de nanopartículas partir de raspo de uva, con una concentración de fenoles totales de 537.6 mg/L lo que indica un amplio rango en el contenido de estos elementos con lo cual se pueden sintetizar NPs de Ag.

Por otra parte, para el contenido de azúcares reductores, Robles-Ardila et al. (2019) reporta 28.14 mg/L en el extracto de cascara de papaya con el que sintetizaron NP's de magnetita, este valor en comparación con los encontrados para fenotipo rojo (66.7 mg/g), Amarillo g (58.1mg/g), Amarillo ch (34.3) y Naranja (29.4 mg/g) es menor por lo que los fenotipos de tejocote resultan potencialmente adecuados para la obtención de NPs (figura 1).

En el caso de la granada ocurre lo contrario ya que su contenido en azucares es menor (8.59 mg/g) al reportado por Robles-Ardila y colaboradores (2019).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en comparación con lo reportado por diversos autores indica que la congelación durante tiempo prolongado puede ocasionar una disminución en las concentraciones de moléculas reductoras contenidas en las frutas estudiadas de la granada y las distintas variedades de tejocote.

El mesocarpio del tejocote y los arilos de la granada presentaron moléculas reductoras, las cuales pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis verde de nanopartículas metálicas, siendo una opción para la sustitución de los agentes reductores químicos, dichos reactivos una vez desechados pueden generar un afecto negativo en el ambiente o implicaciones en la salud humana.

El uso de frutos frescos o congelados podría influir en los resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas y análisis fitoquímicos, por lo que se abren las posibilidades de ensayos con diferentes factores de estudio, tiempos de congelación, variedades del fruto, y partes que componen al fruto, mesocarpio, endocarpio o la semilla.

Agradecimientos

Al laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos (CCB), de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, a la Dra. María Graciela Molina González y al Dr. Juan Ayala Areola por permitir la recolección de los fenotipos de tejocote en el campo experimental en la Universidad Autónoma de Chapingo,

Referencias

Aguirre-Labastida, A. A., Molina-González, M. G., Cruz-Monsalvo, R. A., Martínez-García, M., & Aguilar-Ayala, I. (2020). Nanopartículas de plata de *Punica granatum* cultivada en San Lucas, Atotonilco el Grande, Hidalgo. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.* 6, 2448-6663.

Ajmal, N., Saraswat, K., Sharma, V. y Zafar, M. E. (2016). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles from Prunus armeniaca (Apricot) fruit peel extrac. Bull. Eviron. Phamacol. Life Sci, 5, 91-94.

Ali, Z. A., Yahya, R., Sekaran, S. D., y Puteh, R. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using apple extract and its antibacterial properties. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2016*.

Antonio, B. T. J., Margarita, C. R., & Daniel, M. I. (2015). Biological properties and antioxidant activity of hawthorn *Crataegus mexicana*. *Journal of Pharmacogenomics & Pharmacoproteomics*, *6*(4), 1.

Arenas-Ramos, C. (2017). Síntesis de nanopartículas metálicas a partir de extractos de raspo de uva (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya). https://upcommons.upc.edu/handle/2117/118065

Cardoso, P. C. (2016). Nanopartículas de plata: obtención, utilización como antimicrobiano e impacto en el área de la salud. *Rev. Hosp. Niños (B. Aires)*, *58*(260), 19-28.

Franco-Mora, O., Aguirre-Ortega, S., Morales-Rosales, E. J., González-Huerta, A., & Gutiérrez-Rodríguez, F. (2010). Caracterización morfológica y bioquímica de frutos de tejocote (*Crataegus mexicana* DC.) de Lerma y Ocoyoacac, México. *CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva*, *17*(1), 61-66.

Grigolo, Ch. R., Oliveira, M. de C., Loss, E. S., Ropelato, J., Oldini, T. y Batista, C. B. (2020). Caracterización fisicoquímica y contenido antioxidante de frutas de *Physalis. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas,* 11(3), 607- 618.

González-Pedroza, M. G., Argueta-Figueroa, L., García-Contreras, R., Jiménez-Martínez, Y., Martínez-Martínez, E., Navarro-Marchal, S. A. y Boulaiz, H. (2021). Silver nanoparticles from *Annona muricata* peel and leaf extracts as a potential potent, biocompatible, and low-cost antitumor tool. *Nanomaterials*, *11*(5), 1273.

Hernández-Celis, J. A. (2021). Síntesis de nanopartículas de oro con extracto vegetal de café (*Coffea arabica L.*) (Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla). https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/16053

Herrera-Hernández, M. G., Mondragón-Jacobo, C., Soria-Lara, D. M., Guzmán-Maldonado, S. H. (2013). Comparative study of Physicochemical and Fuctional Characteristics in Juices from New Mexico Pomegranate Cultivars (P*unica granatum L.*) and Wonderful Variety. *Biochemistry and Biophysics. 1*(3): 35-42.

Jagota, S. K., y Dani, H. M. (1982). A new colorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. *Analytical biochemistry*, *127*(1), 178-182.

León-Méndez, G., Crisostomo-Perez, T., Gonzalez-Fegali, M. C., Herrera-Barros, A., Pájaro-Castro, N., y León-Méndez, D. (2020). Frutas como fuentes de moléculas bioactivas. *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica*, *39*(2), 153-163.

Mena, A. G. D. (2018). Calidad nutracéutica de extractos de granada dulce y ácida y bioaccesibilidad de sus compuestos fenólicos en un modelo in vivo. (Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Querétaro). http://ri-ng.uaq.mx/jspui/bitstream/123456789/580/1/RI001488.pdf

Mena, P., García-Viguera, C., Navarro-Rico, J., Moreno, D. A., Bartual, J., Saura, D., y Martí, N. (2011). Phytochemical characterisation for industrial use of pomegranate (*Punica granatum L.*) cultivars grown in Spain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *91*(10), 1893-1906.

Nieto, A. R. (2007). Frutales nativos, un recurso fitogenético de México. Universidad Autónoma Chapingo.

Qayyum, S., Oves, M., y Khan, A. U. (2017). Obliteration of bacterial growth and biofilm through ROS generation by facilely synthesized green silver nanoparticles. *PloS one*, *12*(8), e0181363.

Robles-Ardila, D. P., Rodríguez-Pardo, N., y Pataquiva-Mateus, A. (2019). Síntesis de nanopartículas de magnetita a partir del extracto de cáscara de papaya para la degradación de colorantes azoicos en soluciones acuosas. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, *27*(3), 431-442.

Robles-Botero, M. V., Ronquillo-de Jesús, E., Quiroz-Reyes, C. N., y Aguilar-Méndez, M. A. (2020). Caracterización e identificación de compuestos bioactivos con actividad antioxidante de la cáscara, pulpa y semilla del fruto de tejocote (*Crataegus mexicana*). *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, *23*.

Ronquillo de Jesús, E., Aguilar-Méndez, M. A., Guzmán-Mendoza, J. y San Martin-Martínez, E. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando extractos de plantas. *La Granja. Revista de ciencias de la vida. 35*(1). 45-58

Rice-Evans, A. C., Miller, N. J. and Paganga, G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Tren. Plant. Scien.* 2 (4): 152-158.

Sauceda, E. N. R. (2011). Uso de agentes antimicrobianos naturales en la conservación de frutas y hortalizas. *Ra Ximhai: revista científica de sociedad, cultura y desarrollo sostenible*, *7*(1), 153-170.

Secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural de México. (29 de abril de 2023). La granada, dulce comienzo del otoño. https://www.gob.mx/agricultura/articulos/la-granada-dulce-comienzo-del-otono

Servicio Nacional de Inspección y certificación de Semillas. (1 de diciembre de 2022). SAGARPA. México. Https//www.gob.mx/snics/acciones-y-programas/tejocote-crateagus-ssp

Ticllacuri-Perales, V. J., y Travezaño-Neyra, E. M. (2019). Caracterización de nanopartículas de plata obtenidas mediante síntesis biogénica usando extracto de *Coffea arabica* procedente de Satipo-Junín para uso antimicrobiano. [¨Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico Ambiental, Universidad Nacional del Centro del Perú]. http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/5396/T010_76541451_T.pdf?sequence=1

Timoszyk, A. (2018). A review of the biological synthesis of gold nanoparticles using fruit extracts: Scientific potential and application. *Bulletin of Materials Science*, *41*, 1-11.

Vera, G., L. Farías y A. Castañeda (2017). «Síntesis de Nanopartículas Metálicas por Rutas Verdes». En: Journal of Bioprocess and Chemical Technology. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila 9*.19, 15-20.

Viuda-Martos, M., Fernández-López, J., y Pérez-Álvarez, J. A. (2010). Pomegranate and its many functional components as related to human health: a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, *9*(6), 635-654.

Nanoemulsiones O/W de aceite esencial de *Cymbopogon martini*: evaluación de su estabilidad y actividad antibacteriana

Sánchez Gaitán Erick Jair, Rivero Aranda Ramón Eduardo, Bandala Solano Yamir, González López Vianney*

Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, Carretera Lago de Guadalupe Km 3.5, Atizapán de Zaragoza, Estado de México, 52926, México.

*Autor para correspondencia: vianneyg@tec.mx ORCID *:0000-0001-9879-6243

Recibido:
08/mayo/2023

Aceptado:
26/septiembre/2023

Palabras clave:
Aceite esencial de palmarosa,
Geraniol,
bactericida

Keywords:
Palmarosa essential oil,
Geraniol,
bactericide

RESUMEN

Las nanoemulsiones son dispersiones coloidales con menor tamaño de gota que presentan diferentes propiedades a las observadas en las emulsiones, entre las que destacan su baja tensión interfacial, su alta biodisponibilidad, permeabilidad y solubilización, por lo que la nanoemulsificación es una técnica prometedora para la generación de nuevos productos en diferentes sectores industriales. El aceite esencial de *Cymbopogon martini* o palmarosa ha sido ampliamente estudiado, destacando por su actividad bactericida atribuida a su componente principal, el geraniol, el uso de este aceite esencial en una nanoemulsión potencia su actividad bactericida, además de ser una alternativa que no implica riesgos para la salud. En el presente trabajo se expone un método eficiente para la obtención de nanoemulsiones de aceite esencial de palmarosa termodinámicamente estables mediante ultrasonicación con dos concentraciones diferentes con efecto antimicrobiano como un primer acercamiento al control de diferentes microorganismos de forma segura.

ABSTRACT

Nanoemulsions are colloidal dispersions with smaller droplet sizes that exhibit different properties compared to emulsions, including their low interfacial tension, high bioavailability, permeability, and solubilization. Therefore, nanoemulsification is a promising technique that aids the development of new products in several industrial sectors. The essential oil of *Cymbopogon martini*, also known as palmarosa, has been extensively studied and is renowned for its bactericidal activity attributed to its main component, geraniol. Applying this essential oil in a nanoemulsion enhances its bactericidal activity while posing no health risks. This study presents an efficient method for obtaining thermodynamically stable nanoemulsions of palmarosa essential oil using the ultrasonication method at two different concentrations, aiming to explore their antimicrobial effects as an initial approach to control various microorganisms.

Introducción

El uso indiscriminado de compuestos sintéticos en el control de hongos y bacterias dentro del área médica ha generado la resistencia de estos microorganismos a diferentes medios. Bajo una alta exposición a estos medicamentos, los microorganismos se han adaptado a diversos mecanismos. Datos de la organización mundial de la salud estiman que anualmente se producen 700,000 muertes derivadas de bacterias resistentes (Monger *et al.*, 2021). Para poder controlar estas bacterias, se ha optado por aumentar la concentración de medicamentos, o bien, por hacer uso de compuestos más agresivos. A pesar de que puedan tratar estas enfermedades, también pueden resultar en un mayor tiempo de tratamiento o afectaciones a largo plazo (Dey *et al.*, 2023; Mba y Nweze, 2021).

Una alternativa interesante que pudiera contribuir en la solución a esta problemática es el uso de aceites esenciales (AE), mismos que, adicional a sus conocidas propiedades biológicas, son considerados seguros por la FDA (Reddy *et al*., 2023; Nazzaro *et al.*, 2013), presentan actividad antibacteriana y antiviral, además de ser utilizados como tratamiento a enfermedades como Alzheimer, problemas cardiovasculares y cáncer. Los AEs son una mezcla de cientos de compuestos extraídos comúnmente por destilación de plantas, siendo los terpenos los componentes principales (Ramsey *et al*., 2020).

En este sentido, el aceite esencial de *Cymbopogon martini*, comúnmente denominado palmarosa, contiene como sustancia principal al geraniol, monoterpeno mayoritario en algunas flores (Kakaraparthi *et al.*, 2015) y cuyos estudios recientes han demostrado su actividad como repelente de insectos, herbicida, fungicida (Marei *et al*., 2012) y fundamentalmente como bactericida al aumentar la permeabilidad de la membrana celular (Pereira *et al*., 2020). Sin embargo, la implementación de estos aceites está limitada por su baja solubilidad en medios acuosos, así como a su reducida estabilidad ante estímulos externos como la luz y la temperatura (Maurya *et al*., 2021).

Una de las propuestas destacadas para abordar esta problemática es el uso de nanoemulsiones (NEs) ya que se ha demostrado que éstas potencian o mejoran algunas características en ciertos materiales (Naseema *et al*., 2021; Hou y Sheng, 2023). De manera general, las NEs se definen como dispersiones coloidales de dos sustancias inmiscibles entre sí con una fase dispersa y una continua, en donde la fase dispersa se encuentra en forma de gotas de tamaño nanométrico, las cuales pueden estabilizarse con la presencia de cantidades adecuadas de emulsificantes (Kang *et al.*, 2022; Wilson *et al*., 2022). Uno de los métodos de obtención de NEs que presenta mayores ventajas es el de ultrasonicación. Esta estrategia permite obtener nanoemulsiones cinética y temodinamicamente estables al reducir el tamaño de las gotas mediante cavitación generada por ondas sonoras (Mushtaq *et al.*, 2023).

Las NEs de AEs están siendo investigadas debido a su capacidad antibacteriana principalmente en el rompimiento de membranas de bacterias tanto gram-positivas como gram-negativas (Krishnamoorthy *et al.*, 2018). Entre los principales desafíos a los que se enfrenta el desarrollo de NEs es lograr una estabilidad alta, ya que la mayoría son termodinámicamente inestables llevando a la floculación, sedimentación y/o separación de fases (Wilson R. *et al.*, 2022), de tal forma que en el presente trabajo se describen los resultados favorables en la obtención de NEs de palmarosa por el método de ultrasonicación con elevada estabilidad termodinámica. Adicional a ello, se muestra el estudio del efecto de la concentración del emulsificante sobre el tamaño de gota y finalmente se analiza el efecto bactericida de esta nanoemulsión en diferentes microorganismos con la finalidad de evaluar su potencial aplicación como agente antibacteriano.

Metodología

Obtención de las nanoemulsiones

Para la obtención de las nanoemulsiones se utilizó el aceite esencial de palmarosa en un 5 y 10% (p/p) como fase dispersa y PEG-40 en un 13 y 20% (p/p) respectivamente como emulsificante y agua destilada como el medio de dispersión. Después de mezclar y homogeneizar estos componentes, se colocaron en un procesador Hielscher modelo UP400St durante 1 min a un 70% de pulsos y un 70% de amplitud. Transcurrido este tiempo, en el caso de la NE al 5% de AE, se mantuvo en un baño ultrasónico de baja energía (Branson 5210, 40 KHz, 25 °C) durante 3 horas.

Determinación de la estabilidad

Para determinar la estabilidad de las NEs, se realizaron mediciones periódicas del tamaño de gota de cada nanoemulsión evaluando el incremento en su tamaño. El tamaño de gota y el índice de polidispersidad se determinó en un equipo Zetasizer Advance Ultra (DLS, Malvern Instruments, UK). Adicional a ello, se analizaron visualmente respecto al tiempo para establecer sus posibles cambios físicos.

Estudios biológicos

La determinación de las propiedades antimicrobianas asociadas a la nanoemulsión de palmarosa, se realizó a través de diferentes pruebas en dos bacterias gram negativas: *Escherichia coli* y *Serratia* sp. al igual que en dos hongos: *Penicillium* sp. y *Aspergillus niger*. Además, se utilizó el medio de cultivo agar eosina azul de metileno (EMB) para el crecimiento de las bacterias y como control positivo al antibiótico cloranfenicol en una concentración de 35 mg/mL, mientras que para los hongos se empleó el medio agar papa dextrosa (PDA) y como control positivo una disolución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 15% (v/v). Para evaluar su efectividad a distintas concentraciones, se diluyó la NE al 5% de aceite esencial en diluciones de 0.5 y 0.25 respecto a la original. Para las pruebas inhibitorias se colocaron discos cargados con 25 µL tanto de la nanoemulsión a las distintas diluciones, como de los controles anteriormente mencionados.

Resultados y discusión

Estabilidad termodinámica de las nanoemulsiones

Inicialmente las NEs obtenidas presentan un tamaño de gota de aproximadamente 15 nm. Como se puede observar en la figura 1, este tamaño de gota se mantuvo en cada una de las mediciones realizadas a lo largo de 198 días.

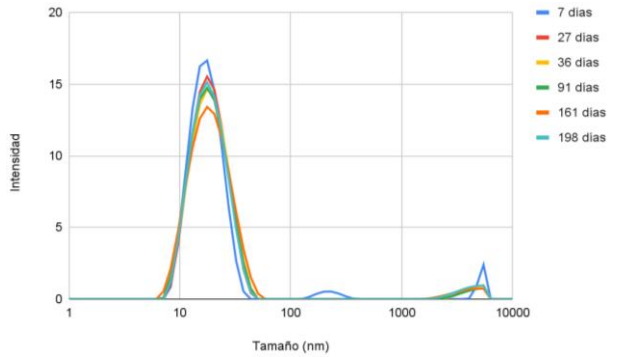


Figura 1. Estabilidad de la nanoemulsión de palmarosa respecto al tiempo.

El índice de polidispersidad es un parámetro importante que provee información respecto a la estabilidad de los coloides, de tal manera que los valores cercanos a 0 indican homogeneidad en las muestras, mientras que valores cercanos a 1 se refiere a la presencia de diferentes tamaños de gota. En el caso de la polidispersidad con respecto al tiempo, a los siete días se obtuvo una polidispersidad de 0.2256 mientras que a los 198 días fue de 0.2102, oscilando en el rango de 0.1937 a 0.2256, lo cual confirma la estabilidad de las NEs de palmarosa.

Adicionalmente, la apariencia física de la nanoemulsión se mantuvo prácticamente sin cambios, tal como se observa en la figura 2, en donde se exhibe la NE recién obtenida y la percepción del efecto Tyndall después de 198 días. Estos resultados en conjunto hacen suponer que las nanoemulsiones obtenidas mediante esta metodología son estables a condiciones ambientales, y debido a que el tamaño de gota permanece constante, dicha estabilidad corresponde a estabilidad termodinámica.

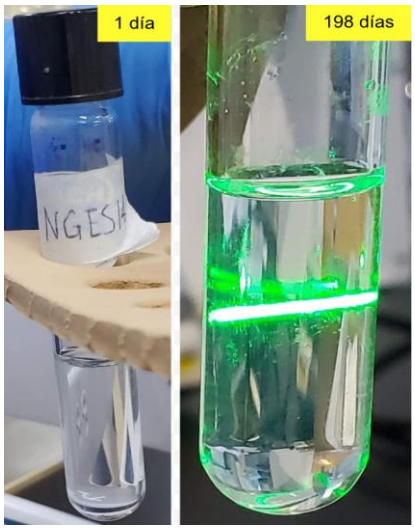


Figura 2. Muestra de nanoemulsión de palmarosa el día en que se elaboró y a los 198 días de haberse obtenido en donde se percibe el efecto Tyndall.

Efecto de la concentración del aceite esencial y del surfactante

Con la finalidad de incrementar la cantidad de AE dentro de la NE, se evaluó el efecto de la concentración del aceite esencial de palmarosa y del surfactante partiendo de la formulación original (5% de AE y 13% de PEG-40) duplicando sus cantidades al 10 y 26% respectivamente. Como se puede observar en la figura 3.

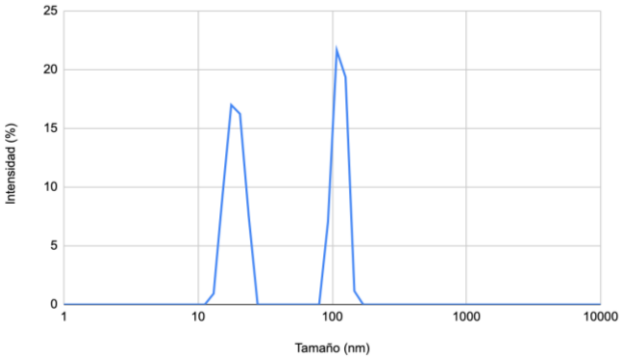


Figura 3. Tamaño de gota de la nanoemulsión de palmarosa con un 26% de emulsificante.

Se obtuvieron dos poblaciones mayoritarias con un tamaño de gota de 19 y 114 nm. Para establecer si este último tamaño de gota podría ser generado por la proporción del surfactante, se optó por realizar una serie de pruebas reduciendo la cantidad de PEG-40 y manteniendo la del AE constante (10%).

De este modo, se efectuaron 7 pruebas reduciendo en cada una la cantidad de surfactante en un 2% partiendo del 26%. Como se puede observar en la figura 4, el pico correspondiente a un tamaño de 113 nm fue reduciéndose al disminuir la cantidad de surfactante, sin embargo, cada vez se hacen presentes tamaños de gota mayores.

La NE que tuvo una mayor población de menor tamaño de gota es la del 20% de surfactante, pero se presentan dos poblaciones (20 y 296 nm), por lo que se resalta la importancia de establecer correctamente las proporciones de AE y surfactante en el tamaño y población de las NEs (figura 4).

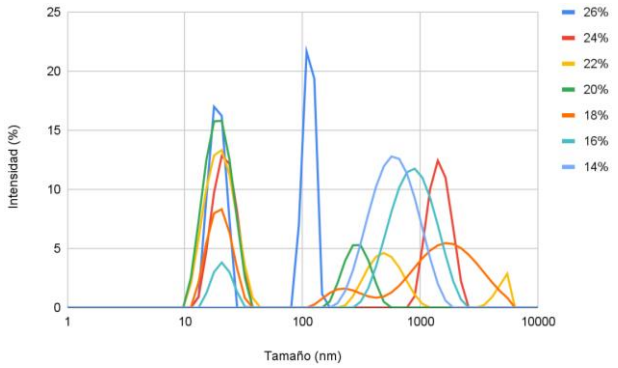


Figura 4. Estudio de la variación de la concentración de emulsificante.

Actividad bactericida

Los resultados de los antibiogramas de la nanoemulsión de palmarosa mostraron que a lo largo de las primeras 20 h se tiene un efecto antibacteriano inmediato sobre *E. coli* a concentraciones altas tal como se aprecia en la figura 5; sin embargo, en la dilución de 0.25 no se observa un efecto antibacteriano notable sobre dicha bacteria. Una observación interesante es que a pesar de la gran actividad antibacteriana por parte del antibiótico cloranfenicol, después de 96 h se presentó un crecimiento de bacterias en la región en donde antes había tenido efecto el antibiótico, mientras que en las zonas inhibitorias de las nanoemulsiones no hubo crecimiento bacteriano en ninguna de las diluciones utilizadas.

Figura 5. Placa de *E. coli* con discos de inhibición con 25 µL de nanoemulsión de palmarosa a diluciones de 1) 1, 2) 0.5, 3) 0.25 y 4) cloranfenicol a 35 mg/mL después de 20 y 96 horas.

Para las muestras de nanoemulsión de palmarosa aplicadas sobre placas de *Serratia* sp., se pueden apreciar regiones en las que se desarrollaron algunas colonias (Figura 6). En el caso del antibiótico, se observa que no hubo crecimiento de bacterias durante 96 h, mismo efecto para las NEs a diluciones de 1 y 0.5, no obstante, su halo de inhibición fue menor comparado con el del cloranfenicol. Cabe destacar que cercano al halo de inhibición de la muestra con la dilución 0.5 se desarrolló una pequeña colonia mientras que en la NE con una dilución de 0.25 no se presentó actividad, resultado que destaca la importancia de la concentración del AE de palmarosa en su efecto antibacteriano.

En las muestras de *Aspergillus niger* (figura 7) se observó que el hongo se desarrolló sobre la nanoemulsión en las diluciones de 0.25 y 0.5 mientras que en la de mayor concentración no hubo crecimiento, sin embargo, su halo de inhibición fue reducido en comparación con la muestra de NaClO, aunque algunas colonias se desarrollaron cerca del halo de inhibición.

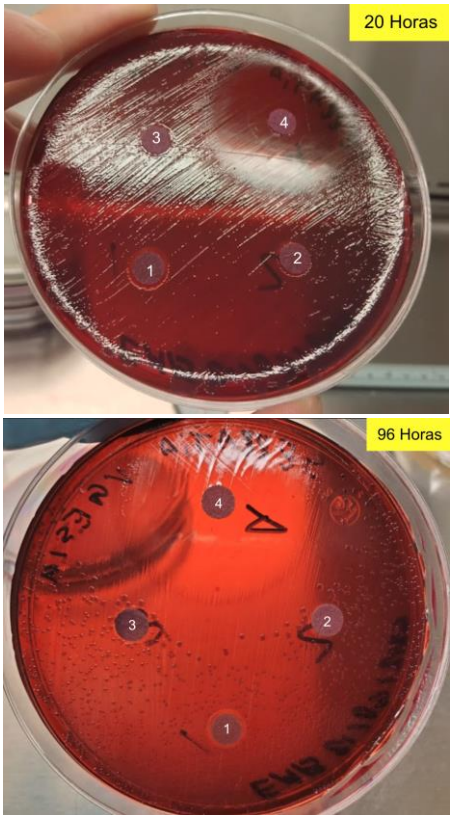


Figura 6. Placa de *Serratia* con discos de inhibición con 25 µL de nanoemulsión de palmarosa a diluciones de 1) 1, 2) 0.5, 3) 0.25 y 4) cloranfenicol a 35 mg/mL después de 20 y 96 horas.

Figura 7. Placa de *Aspergillus niger* con discos de inhibición con 25 µL de nanoemulsión de palmarosa a diluciones de 1) 1, 2) 0.5, 3) 0.25 y 4) NaClO al 15% (v/v).

Por otro lado, al estudiar el efecto de las NEs de palmarosa sobre *Penicillium* se observó que en las muestras a diluciones de 0.5 y 1 se inhibió el desarrollo de colonias de este hongo, en donde de nueva cuenta, la NE de mayor concentración de AE mostró un mayor efecto fungicida.

Cabe resaltar el hecho de que a pesar de que el NaClO generó un halo de inhibición mayor que el de las nanoemulsiones, las colonias de hongo se desarrollaron sobre éste después de un tiempo además de que tuvieron un mayor tamaño comparadas con el del resto de colonias de la caja de cultivo. Por un incidente fortuito, se presentó una contaminación por parte de alguna levadura durante el estriado en una de las cajas, la cual generó una coloración amarillenta en el medio de cultivo (colonias blancas, figura 8), pero se destaca que, a diferencia del hipoclorito, las nanoemulsiones mantuvieron la inhibición tanto del hongo como de la levadura inclusive en la dilución de 0.5, resultado que junto con los anteriores, permite asumir la efectividad antimicrobiana a largo plazo de las NEs de *Cymbopogon martini*.

Figura 8. Placa de *Penicillium* con discos de inhibición con 25 µL de nanoemulsión de palmarosa a concentraciones de 1) 1, 2) 0.5, 3) 0.25 y 4) NaClO al 15% (v/v).

Conclusiones

La nanoemulsion de palmarosa al 5% (p/p) demuestra estabilidad termodinámica a lo largo de seis meses con una baja polidispersidad y con un tamaño de partícula alrededor de 15 nm.

Al ser aplicadas sobre diferentes microorganismos, destaca no solo su actividad inhibitoria inmediata, sino también a lo largo de 96 horas lo cual las posiciona como una alternativa sustentable, eficiente y segura para el control de bacterias.

A su vez, se demostró la capacidad de aumentar la concentración de la NE, lo que podría brindar mejores propiedades de inhibición.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto, especialmente al M.C.I. Jorge Rebollar por el apoyo brindado en los laboratorios de Química y Biotecnología. Así mismo a Rafael Padilla Palencia por su apoyo durante la evaluación antibacteriana de la nanoemulsión.

Referencias

Dey, D., Chowdhury, S., & Sen, R. (2023). Insight into recent advances on nanotechnology-mediated removal of antibiotic resistant bacteria and genes. *Journal of Water Process Engineering*, *52*, 103535.

Hou X. y Sheng J. J., (2023). Properties, preparation, stability of nanoemulsions, their improving oil recovery mechanisms, and challenges for oil field applications, A critical review. *Geoenergy Science and Engineering*, *221*(211360), 1-29.

Kakaraparthi, P. S., Srinivas, K. V. N. S., Kumar, J. K., Kumar, A. N., Rajput, D. K. y Anubala, S. (2015). Changes in the essential oil content and composition of palmarosa (Cymbopogon martini) harvested at different stages and short intervals in two different seasons. *Industrial Crops and Products*, *69*, 348–354.

Kang, Z., Chen, S., Zhou, Y., Ullah, S. y Liang, H. (2022). Rational construction of citrus essential oil nanoemulsion with robust stability and high antimicrobial activity based on combination of emulsifiers. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 80(103110), 1-10.

Krishnamoorthy, R., Athinarayanan, J., Periasamy, V. S., Adisa, A. R., Al-Shuniaber, M. A., Gassem, M. A., & Alshatwi, A. A. (2018). Antimicrobial activity of nanoemulsion on drug-resistant bacterial pathogens. *Microbial Pathogenesis*, *120*, 85–96.

Marei, G. I. K., Abdel Rasoul, M. A. y Abdelgaleil, S. A. M. (2012). Comparative antifungal activities and biochemical effects of monoterpenes on plant pathogenic fungi. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, *103*(1), 56–61.

Mba, I. E., & Nweze, E. I. (2021). Nanoparticles as therapeutic options for treating multidrug-resistant bacteria: research progress, challenges, and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *37*(6), 1–30.

Monger, X. C., Gilbert, A.-A., Saucier, L., & Vincent, A. T. (2021). Antibiotic Resistance: From Pig to Meat. Antibiotics, 10(10), 1209.

Mushtaq, A., Mohd Wani, S., Malik, A. R., Gull, A., Ramniwas, S., Ahmad Nayik, G., Ercisli, S., Alina Marc, R., Ullah, R., & Bari, A. (2023). Recent insights into Nanoemulsions: Their preparation, properties and applications. *Food Chemistry: X*, *18*, 100684.

Nazzaro, F., Fratianni, F., De Martino, L., Coppola, R. y De Feo, V. (2013). Effect of Essential Oils on Pathogenic Bacteria. *Pharmaceuticals*, *6*(12), 1451–1474.

Pereira, M. H. L, Andrade Júnior, F. P. de, Moraes, G. F. Q., Macena, G. da S., Pereira, F. de O. y Lima, I. O. (2020). Antimicrobial activity of geraniol: an integrative review. *Journal of Essential Oil Research*, *32*(3), 187–197.

Ramsey, J. T., Shropshire, B. C., Nagy, T. R., Chambers, K. D., Li, Y., & Korach, K. S. (2020). Essential Oils and Health. *The Yale journal of biology and medicine*, *93*(2), 291–305.

Reddy, K. V., Satya, N. R., Ranjit, P., Maddela, N. R., Kumar, V., Jha, P., Prasad, R. y Raddice, M. (2023). Essential oils, herbal extracts and propolis for alleviating Helicobacter pylori infections: A critical view. *South African Journal of Botany*, *157*, 138-150.

Wilson, R. J., Li, Y., Yang, G. y Zhao, C. X. (2022). Nanoemulsions for drug delivery. *Particuology, 64*, 85–97.

Adsorción de colorantes azoicos en una red metal orgánica de erbio

Mora Vargas Etnia Valeria, Loera Serna Sandra*

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: sls@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9562-3195

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
22/septiembre/2023

Palabras clave:
Redes metal-orgánicas, colorantes, adsorción

Keywords:
Metal-organic framework, dyes, adsorption

RESUMEN

Los colorantes azoicos se consideran una importante fuente de contaminación para el agua debido a las descargas que genera la industria textil. Es por eso que en este trabajo se estudió la adsorción de naranja de metilo (NM) y amarillo drimaren (AD) en una red metal orgánica (MOF) de erbio sintetizada mediante microondas. El análisis fisicoquímico de la MOF se realizó mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido y se utilizó espectroscopia UV-Vis para determinar la concentración de los colorantes. Los resultados mostraron que la MOF se puede reutilizar hasta tres ciclos de adsorción con estos colorantes debido a su alta porosidad. El proceso de adsorción modificó la estructura de la MOF, obteniendo un material más puro y estable en medio acuoso. Adicionalmente, se obtuvo una capacidad de adsorción máxima de 1.03 mg/g para NM y 7.30 mg/g para AD.

ABSTRACT

Azo dyes are considered an important source of water pollution due to the discharges generated by the textile industry. In this work, the adsorption of methyl orange (MN) and drimarene yellow (DY) on an erbium metal-organic framework (MOF) synthesized by microwaves was studied. Physicochemical analysis of the MOF was performed by X-ray diffraction, Fourier transforms infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and UV-Vis spectroscopy was used to determine the concentration of the dyes. The results showed that the MOF can be reused for up to three adsorption cycles with these dyes due to its high porosity. The adsorption process modified the structure of the MOF, obtaining a purer and more stable material in an aqueous medium. Additionally, a maximum adsorption capacity of 1.03 mg/g for MN and 7.30 mg/g for DY was obtained.

Introducción

Las aguas residuales provenientes del sector industrial se caracterizan por su alto contenido de sólidos suspendidos como sales disueltas, materia orgánica y colorantes. A nivel mundial muchas empresas descargan sus efluentes en cuerpos de agua natural como ríos, mares y lagos (Arango, et al., 2009). Únicamente una décima parte de los desechos industriales reciben un tratamiento previo a su descarga. México es un país que se distingue por tener un alto porcentaje de industrias del sector textil, las cuales descargan grandes volúmenes de aguas contaminadas por colorantes (Valenzuela y Torres, 2020).

Los colorantes más empleados en la industria textil son los azoicos, debido a su alta resistencia a la biodegradación, al ataque químico y exposición solar. Estos materiales presentan altos pesos moleculares y estructuras químicas complejas por lo que dificulta su eliminación con los tratamientos de aguas convencionales (Valenzuela y Torres, 2020). Se caracterizan por tener la presencia del grupo azo en su estructura (-N=N-). Son empleados para conferir color al algodón, tela, lana, cuero, seda, materiales sintéticos como las poliamidas, acrílicos, acetato de celulosa; pinturas, barnices y cosméticos (Carrigós, 2003). La problemática que presenta este grupo de colorantes es que tiene como precursores aminas aromáticas que son toxicas para el ser humano debido a su potencial cancerígeno. Debido al riesgo que suponen para la población, es necesario el desarrollo de métodos para su eliminación de los desechos industriales.

Una forma de eliminar los colorantes del agua es mediante el uso de materiales porosos, entre los cuales se encuentran las redes metal orgánicas (MOFs). Las MOFs son polímeros de coordinación compuestos por iones metálicos con ligandos orgánicos formando redes cristalinas uni-, di- o tridimensionales (Sorribas & Téllez, 2016; Loera-Serna, et al. 2019). Algunas de sus características son elevada versatilidad estructural y de composición, diferentes tamaños de poro, superficies específicas altas, volúmenes de poro, centros metálicos expuestos y flexibilidad estructural (Rodríguez, 2019). Entre la gran variedad de MOF, se pueden encontrar los LnMOF (redes metal orgánicas con lantánidos), las cuales presentan características como variación de radios iónicos, alta selectividad y estructuras altamente porosas. En un estudio realizado en 2017, se utilizó una MOF de erbio (Er-MOF) para la adsorción de azul de metileno de una solución acuosa, lográndose una máxima capacidad de remoción del 92%.

La MOF fue sintetizada a partir de un método hidrotermal y se caracterizó mediante FT-IR, DRX y SEM. El material presentó una alta estabilidad en agua y apertura nanométrica accesible, lo cual podría hacerlo un buen material de adsorción de colorantes contaminantes en efluentes. La isoterma de adsorción, termodinámica y cinética resultaron en un material poroso que se ajusta a la isoterma de Langmuir. Además, el proceso de adsorción tardó alrededor de 30 minutos y es un proceso con bajo costo y alta eficiencia de adsorción (Mohammadnejad, et al., 2018).
Para este artículo se sintetizó un material absorbente de tipo metal orgánico a base de erbio para la eliminación de los colorantes azoicos naranja de metilo (NM) y amarillo drimaren (AD). El análisis de las propiedades fisicoquímicas del material se realizó empleando la técnica de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La capacidad de adsorción se determinó mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis). Para cada colorante se realizaron tres ciclos de adsorción.

Metodología

Síntesis de la MOF-Er mediante método solvotérmino asisido por microondas

La síntesis se realizó empleando 1.5 M del ligante orgánico BDC, el cual se disolvió en 30 mL de DMF y se agregó 1 mL de metanol con 0.1 g de $NaHCO_3$, esta solución se puso en agitación. Por otro lado, se disolvieron 0.5 M de $ErCl_3 \cdot 5H_2O$ en 3 mL de metanol, esta segunda solución se agregó a la primera gota a gota y se mantuvo en agitación a una T=50°C durante 8 horas. Al finalizar la agitación se colocó la mezcla en dos viales de vidrio de 30 mL cada uno y se colocaron en un reactor de microondas monowave de la marca Antón Paar con una rampa de calentamiento de 5 minutos hasta alcanzar una T=150°C, dicha temperatura se mantuvo durante 15 minutos y posteriormente bajó a T=55°C. Los polvos obtenidos fueron lavados con metanol en una centrifugadora a 12,000 RPM durante 10 min.

Adsorción de colorantes en MOF-Er

Se prepararon soluciones de 100 mL de agua desionizada con una concentración de 25 ppm para el NM y 100 ppm para el AD. Para la curva de calibración se realizaron disoluciones para cada colorante y se obtuvieron los datos de absorbancia máxima a las diferentes concentraciones. Para el naranja de metilo se tomó una longitud de onda de 471 nm y para el amarillo drimaren 428 nm.

La adsorción se realizó agregando 0.2 g de la MOF-Er en 10 mL de la solución madre de cada uno de los colorantes. Para determinar la cantidad de colorante que adsorbió el material, se utilizó un espectro ultravioleta visible de la marca NanoDrop y se realizó la curva de calibración con un máximo de concentración de 25pmm para el naranja de metilo y 100 ppm para el amarillo drimaren.

Caracterización de la MOF-Er

La difraccion de rayos X se realizó con un equipo Philips X'PERT PRO, con un monocromador con ánodo de cobre (45 Kv y 40 mA), con una velocidad de barrido de 0.11% y un intervalo de 2θ de 5 a 50°C. Esta técnica se utilizó para determinar la formación de la MOF, mediante la comparación del difractograma con la base de datos CCDC (Kennard, *et al.,* 1965).

Para obtener la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se utilizó un equipo Bruker Tensor-27, con un intervalo espectral de 4000 – 400 cm^{-1} a temperatura ambiente, mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR) con una resolución de 2 cm^{-1} y 24 scans.

La morfología de la MOF se determinó con microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo ZEIZZ supra 55VP acoplado con una sonda de análisis elemental con voltaje de 2 Kv, con las muestras sin recubrimiento.

Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los métodos de caracterización de la MOF-Er obtenida mediante el método solvotérmico asisitdo por microondas.

Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos

En la figura 1 se presenta el difractograma experimental para la MOF-Er comparado con los reportados teóricamente Tb_2BDC_3por Reineke, *et al.,* (1999) que en la base de datos CCDC se encuentra reportada como QACTUJ y Er_2BDC_3 reportada por Chen, *et al., (*2006), ambos se obtuvieron a partir del método solvotérmico asistido por microondas.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que el patrón experimental presentó picos característicos de alta y baja intensidad en diferentes ángulos de Bragg que coinciden con los reportados en la teoría, lo que indica la presencia de ambas fases cristalinas en el material.

Debido a este resultado, se calculó el porcentaje de cada una de las estructuras presentes en la MOF-Er, para ello se utilizó las siguientes ecuaciones:

$$I_T = \sum I_x + \sum I_+ + \sum I_F$$

Donde la intensidad total ($\mathbf{I_T}$) es igual a la sumatoria de la intensidad de terbio ($\mathbf{I_X}$), erbio ($\mathbf{I_+}$) y de fondos ($\mathbf{I_F}$).

$$\%\, fase = \frac{\sum I_{(x,+)}}{\sum I_T}(100)$$

Una vez realizados los cálculos correspondientes se obtuvo un porcentaje de fase cristalina de 56.85% para la estructura de Er_2BDC_3, 25.46% para la fase de Tb_2BDC_3 y de fondos el 20.70%.

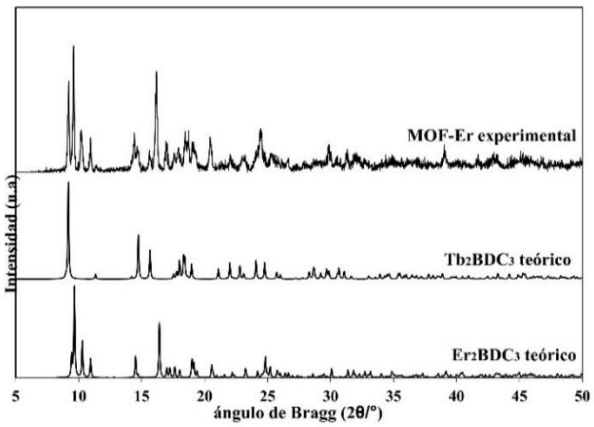


Figura 1. Difractograma de Er_2BDC_3 sintetizada por el método solvotérmico asistido por microondas comparado con Tb_2BDC_3 y Er_2BDC_3.

Para determinar el tamaño de cristal se tomaron dos picos de la muestra experimental, cada uno de ellos coincide con los reportados para erbio y terbio en los ángulos de Bragg. Se utilizó la ecuación de Debye Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{BCos\theta}$$

Donde: **D** es el tamaño de cristal, **K** es la constante de Scherrer, **λ** es la longitud de onda en Å, **B** es el ancho del pico a media altura en radianes y **θ** es el ángulo del pico máximo en radianes.

En la tabla 1 se reportan los resultados obtenidos para el tamaño de cristal D. Se observa que la estructura Tb_2BDC_3 presenta un mayor tamaño de cristal, esto se podría atribuir a que existe una mayor compactación en el parámetro de red de dicha estructura y por las interacciones de Van der Waals que se generan en el material, lo que provoca mayor crecimiento de los cristales.

Tabla 1. Tamaño de cristal para la Er_2BDC_3.

2θ	D (nm)
9.22 (Tb_2BDC_3)	56.92
16.17 (Er_2BDC_3)	41.15

Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 2 se puede observar la micrografía obtenida a 10,000 aumentos para la MOF-Er. Se observa que este material está compuesto por microestructuras de diferentes tamaños y formas asimétricas, con agregados desde 1.72–3.44 µm. También, se puede apreciar del lado izquierdo una microestructura con forma romboidal con una diagonal mayor D = 12.75 µm y una diagonal menor d=7.58 µm. En la parte de en frente se aprecia una microestructura de forma rectangular con una altura de 29.6 µm y encima de ella una estructura asimétrica con un lado a = 4.82 µm y lado b = 7.85 µm.

En las superficies de las microestructuras es fácil apreciar huecos denominados *poros*, los cuales se pueden relacionar por la interacción y naturaleza de los reactivos empleados en la síntesis del material.

La diferencia que existe entre el tamaño de cristal y el tamaño de partícula se debe a que los cristales de la MOF se agregan y forman las partículas micrométricas observadas por SEM. Este efecto es común en las redes metal orgánicas debido a su capacidad de crecimiento en 3D, es decir, los rayos X penetran la estructura y dan información acerca de la asociación de los planos para formar los cristales, mientras que la micrografía da información de la superficie y morfología del material, donde claramente se observa la agregación de los cristales.

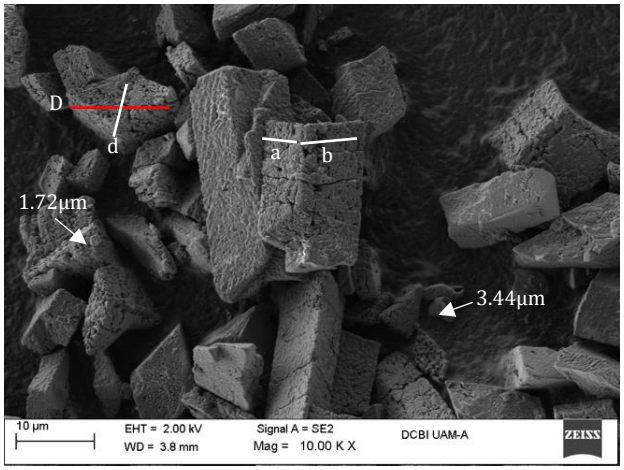


Figura 2. Micrografía de MOF-Er con 10,000 aumentos.

Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier

En la figura 3 se muestra el FT-IR de la MOF-Er donde se empleó DMF como disolvente orgánico y como ligante orgánico ácido tereftálico (BDC). En 835 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a las vibraciones de flexión del enlace O-H del grupo carboxílico (COOH) del BDC (Wang, *et al.*, 2016). Las bandas presentes en un rango de 1394-1573 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento C-C de la estructura del anillo aromático mononuclear 1,4-disustituido (Larkin, 2018). También se observa la banda de vibración del enlace metal-oxígeno en un rango de 400-560 cm^{-1} (Liu, *et al.,* 2009) perteneciente al enlace Er-O.

Finalmente se pueden observar bandas en 677, 1159, 1255 y 1676 cm^{-1} (Saito, *et al.,* AIST*)*, características de la DMF; si bien no aparecen todas las bandas características de este compuesto, pero se observa que hubo una cantidad que no se eliminó mediante los lavados y sigue presente en la MOF-Er. El resultado obtenido es de esperarse debido a la naturaleza electrodonadora de la DMF, que se coordina con los sitios ácidos de Lewis generados por la deficiencia de la coordinación del erbio de la red hibrida.

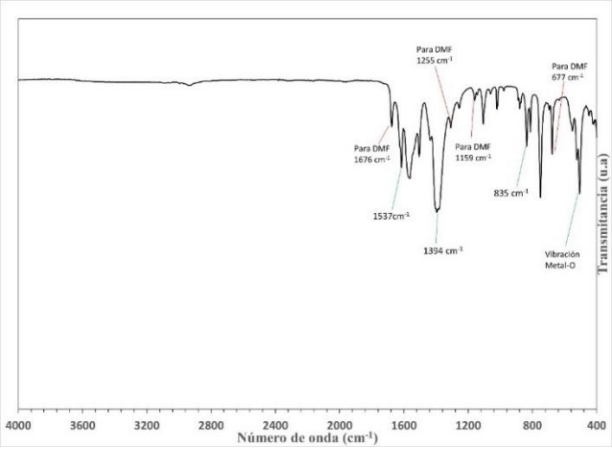


Figura 3. Espectro FT-IR para la MOF-Er sintetizada con DMF como disolvente orgánico.

Adsorción de colorante

Curva de calibración para los colorantes azoicos

En las figuras 4 y 5 se presentan las curvas de calibración obtenidas para los materiales azoicos. Para el naranja de metilo se obtuvo un factor de correlación R^2 = 0.9985 y para el amarillo drimaren R^2 = 0.9982, esto indica que la longitud de onda seleccionada para la absorbancia máxima es adecuada.

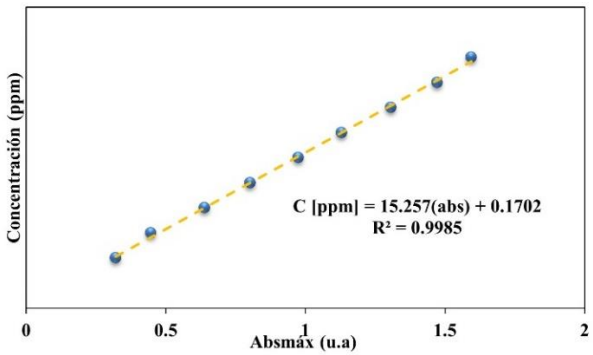


Figura 4. Curva de calibración para NM.

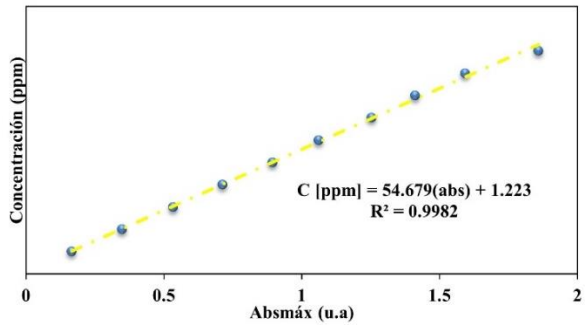


Figura 5. Curva de calibración para AD.

Ciclos de adsorción

La adsorción se llevó a cabo colocando en matraces Erlenmeyer 10 mL de solución madre de cada colorante y se agregaron 0.2 g de la MOF-Er, esta mezcla se dejó en agitación durante 30 min. Después, se centrifugó durante 20 min a 6000 RPM y se tomó una alícuota del líquido remanente para obtener su espectro UV-Vis. Para ambos colorantes se realizaron 3 ciclos de adsorción. En las figuras 6 y 7 se presentan los espectros UV-Vis después de la adsorción.

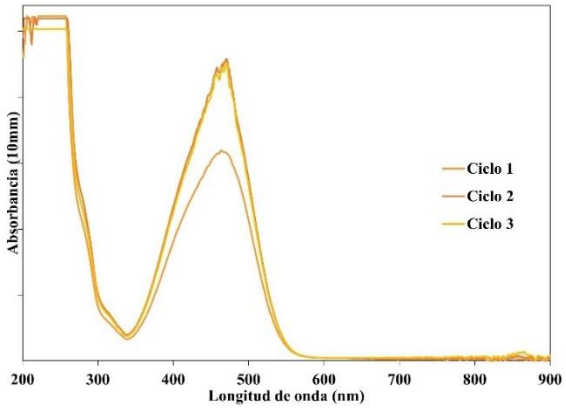


Figura 6. Espectro UV-Vis de los ciclos de adsorción de NM con MOF-Er.

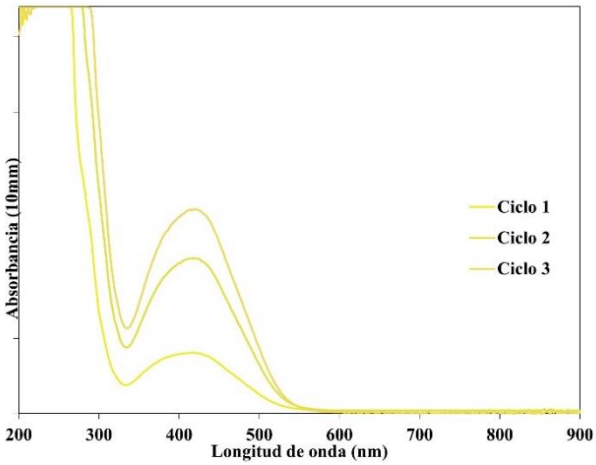


Figura 7. Espectro UV-Vis de los ciclos de adsorción de AD con MOF-Er.

Una vez obtenidos los espectros UV-Vis después de la adsorción se leyó el valor de absorbancia máxima en cada ciclo a la longitud de onda reportada (revisar sección Curva de calibración para los colorantes azoicos).

En la figura 8 (a-b) se presentan los histogramas correspondientes a los ciclos de adsorción de colorantes con la MOF-Er. Se puede observar que para ambos materiales azoicos la adsorción disminuye conforme aumentan los ciclos. Esto se atribuye a que el tamaño de su estructura molecular (Figura 9 (a-b)) es grande debido a los diferentes grupos funcionales presentes, ocasionando que haya una saturación en la MOF, ya que los colorantes ocupan los espacios porosos dentro de su estructura, evitando el paso de nuevas moléculas del material colorante conforme se realizan los ciclos. Debido al tamaño molecular de los colorantes, la adsorción es probablemente de forma superficial y por eso es más factible la saturación.

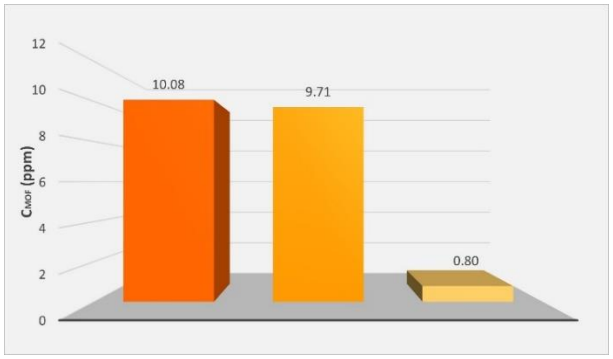


Figura 8(a). Histrogramas de adsorción de colorantes con MOF-Er: para el naranja de metilo.

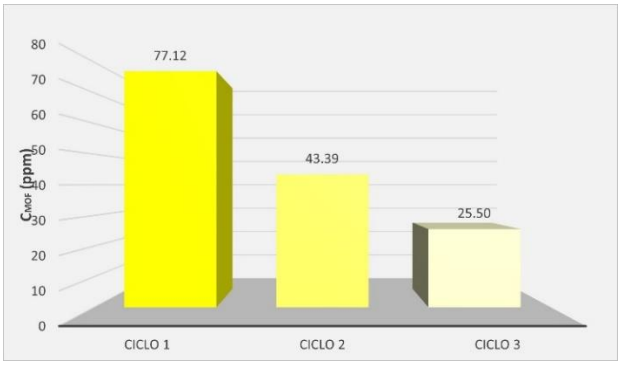
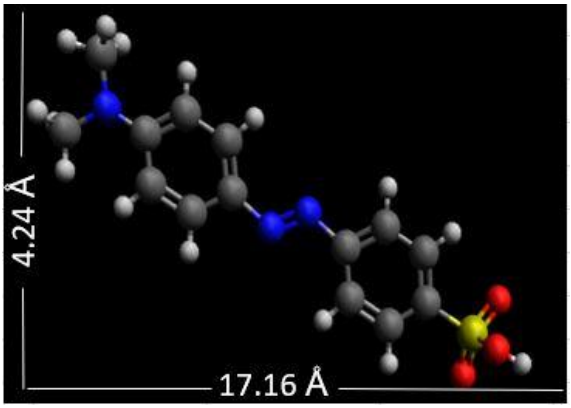
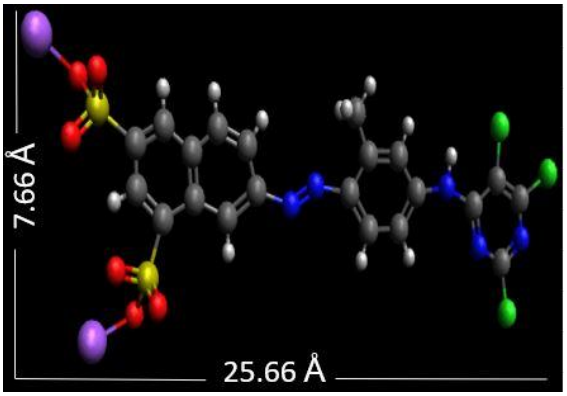


Figura 8(b). Histrogramas de adsorción de colorantes con MOF-Er: para el amarillo drimaren.



(a)



(b)

Figura 9. Estructuras moleculares de colorantes: (a) naranja de metilo y (b) amarillo drimaren.

Discusión post-adsorción

En el patrón de difracciónde de la figura 1 para la MOF inicial, se observa que presenta señales de difracción características de los difractogramas reportados para erbio y terbio Tb_2BDC_3 y Er_2BDC_3.

En la figura 10, después de la remoción del colorante naranja de metilo, se observa que la estructura cristalina de la MOF-Er cambia presentando picos en las mismas posiciones de ángulos de Bragg de la estructura Tb_2BDC_3 reportada teóricamente por Reineke, et al., (1999). La adsorción de colorantes en la estructura inicial de erbio funciona como un proceso de purificación estructural donde se elimina la fase de Er_2BDC_3 y se obtiene una estructura igual a la que presenta el compuesto de Tb_2BDC_3 . Esto puede indicar que es posible emplear colorantes en la obtención de estructuras más puras para la MOF-Er y también se pueden eliminar moléculas de colorante presente en aguas contaminadas. Para el colorante amarillo drimaren no fue posible obtener el patrón de difracción debido a la poca cantidad de material recuperado después de los ciclos de adsorción.

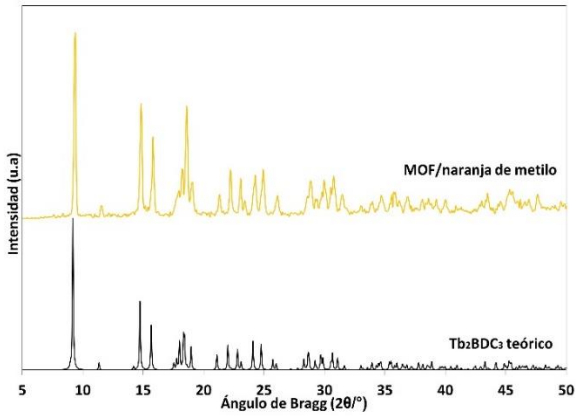


Figura 10. Comparación del difractograma teórico de Tb_2BDC_3 vs. MOF-Er después de la adsorción de colorante.

Utilizando la ecuación de Debye Scherrer se determinó el tamaño de cristal de la MOF-Er después de la remoción del colorante naranja de metilo. Se tomó el pico máximo de la muestra a 9.36° (2θ) y el tamaño de cristal D obtenido fue de 40.26 nm. Al realizar una comparación de este valor contra el obtenido para la estructura Tb_2BDC_3 presente en la MOF prístina (Tabla 1), se puede observar que hay una disminución en el tamaño de cristal. A pesar de las diferentes interacciones de Van der Waals por los grupos funcionales presentes en la estructura del colorante, no se favorece la agregación de nuevos cristales en la MOF-Er.

En la figura 11 se realizó una comparación entre el FT-IR presentado en la figura 3 para la MOF-Er contra el FT-IR obtenido después de la adsorción de los materiales azoicos.

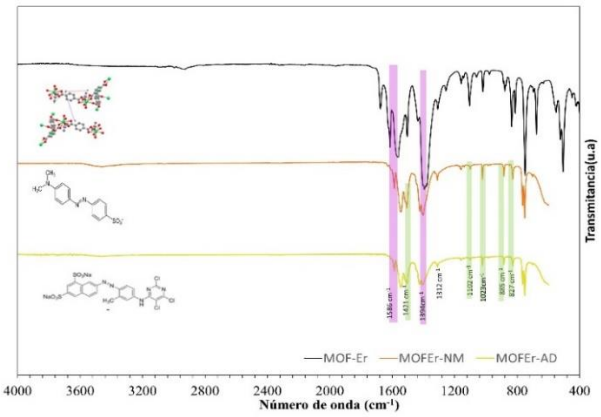


Figura 11. Comparación de espectro FT-IR de MOF-Er antes y después de la adsorción de colorantes azoicos.

De acuerdo con el análisis realizado se pueden observar bandas correspondientes al anillo mononuclear 1,4-disustituido correspondiente al BDC empleado como ligante orgánico. También se realizó una comparación del FT-IR después de la adsorción con los espectros reportados por Xian, *et al.,* 2015 & Cycril, *et al.,* 2019 para el naranja de metilo puro y para el amarillo drimaren se utilizó el espectro reportado por ICONTEX, 2019. Se observa que para ambos colorantes en un número de onda de 1586 cm^{-1} se encuentra una banda de baja intensidad que presenta la flexión del enlace C-H de los anillos aromáticos presentes en ambas estructuras, en 1023 cm^{-1} aparece una banda correspondiente al grupo C-N. Para el colorante naraja de metilo en 827 y 885 cm^{-1} se encuentran dos bandas de baja intensidad pertenecientes al anillo aromático disustituido y en 1102 cm^{-1} una banda de baja intensidad que corresponde a las vibraciones de estiramiento de la naturaleza sulfónica (S=O) del colorante. Para el amarillo drimaren hay una banda de baja intensidad en 1312 cm^{-1} del grupo C=N presente en la estructura del material. Al realizar la comparación con los resportados, es posible que no aparezcan todas las bandas de los colorantes en su forma pura, pero en los obtenidos experimentalmente se puede ver que en 1421 cm^{-1} aparece la banda de vibración correspondiente al grupo azoico (-N=N-), estructura principal de este tipo de colorantes, confirmando su presencia en la MOF-Er.

Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de la MOF-Er mediante el método solvotérmico asistido por microondas, dicho material se empleó para la remoción de los colorantes azoicos naranja de metilo y amarillo drimaren.

Se realizó la caracterización de la MOF-Er antes y después de la adsorción y los resultados obtenidos en DRX mostraron que hay un cambio en la estructura cristalina después de la remoción, obteniendo así un material más puro con una sola fase cristalina. También se observó un cambio en el tamaño del cristal debido a las diferentes interacciones de Van der Waals que se generan por la presencia de los diferentes grupos funcionales en las estructuras de los colorantes. La morfología mostró que la MOF-Er presenta microestructuras asimétricas con agregados desde 1.72-3.44 µm y que la superficie del material es altamente porosa, lo que permite su reutilización en varios ciclos para la remoción de los colorantes. al realizar la comparación con los FT-IR se observa que, después de la remoción de los cromóforos hay bandas características de ambos colorantes presentes en la estructura de la MOF-Er y también se encontró la banda de vibración característica del grupo azoico, lo que confirma la presencia de ambos colorantes en la MOF-Er. Finalmente, se obtuvo una capacidad de adsorción máxima total durante los tres ciclos de 1.03 mg/g para el NM y 7.30 mg/g para el AD. El grado de adsorción de colorantes en la MOF-Er depende del tamaño de la molécula. Este material constituye una opción viable en el tratamiento de aguas residuales provenientes del sector industrial para la eliminación de contaminantes químicos, principalmente colorantes.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, por las facilidades para la realización de este trabajo y al CONACYT por el apoyo economico otorgado mediante el proyecto CB A-S1-31186.

Referencias

Arango Ruíz, A., Gracés Giraldo, L.F. (2009). Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación. *Revista Lasallista de Investigación,* Vol.6, no. 2. ISSN: 1794-4449.

Carrigós Selva, M.C. (2003). Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de compuestos tóxicos Constituyentes de colorantes azo. Tesis de doctorado, Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3552/1/Garrigos-Selva-M-del-Carmen.pdf

Chen, B., Yang, Y., Zapata, F., Qian, G., Luo, Y., Zhang, J., & Lobkovsky, E. B. (2006). Enhanced near-infrared–luminescence in an erbium tetrafluoroterephthalate framework. *Inorganic chemistry,* 45(22), 8882-8886. DOI: 10.1021/ic060568u.

Cyril, N., George, J. B., Joseph, L., & Raghavamenon, A. C. (2019). Assessment of antioxidant, antibacterial and anti-proliferative (lung cancer cell line A549) activities of green synthesized silver nanoparticles from Derris trifoliata. *Toxicology research,* 8(2), 297- 308. DOI: 10.1039/c8tx00323h

Larkin, P.J. (2018). IR and Raman Spectra-Structure Correlations. Infraredmajd Raman Spectroscopy, Second Edition. DOI: 10.1016/C2015-0-00806-1.

Liu, K., You, H., Zheng, Y., Jia, G., Zhang, L., Huang, Y., ... & Zhang, H. (2009). Facile shape-controlled synthesis of luminescent europium benzene-1, 3, 5- tricarboxylate architectures at room temperature. *Cryst. Eng. Comm,* 11(12), 2622- 2628.

Loera-Serna, S., Flores, J., Navarrete-López, A. M., Díaz de León, J. N., & Beltran, H. I. (2019). Composites of Anthraquinone Dyes@ HKUST-1 with Tunable Microstructuring: Experimental and Theoretical Interaction Studies. Chemistry–A *European Journal,* 25(17), 4398-4411. DOI: 10.1002/chem.201805548.

Mohammadnejad, M., Hajiashrafi, T., & Rashnavadi, R. (2018). An erbium–organic framework as an adsorbent for the fast and selective adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials*, 25(3), 761-769. DOI:10.1007/s10934-017-0489-8.

Reineke, T. M., Eddaoudi, M., Fehr, M., Kelley, D., & Yaghi, O. M. (1999). From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. *Journal of the American Chemical Society*, 121(8), 1651-1657. DOI: 10.1021/ja983577d.

Rodríguez Girón, J. S. (2019). Aplicación de polímeros metal-orgánicos para la remoción de colorantes azoicos en soluciones acuosas. Tesis de doctorado, Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas. Región Córdoba-Orizaba. Recuperado de: https://cdigital.uv.mx/handle/1944/49329.

Saito,T., Yamaji, T., Hayamizu, K.,Yanagisawa, M.,Yamamoto, O. Spectral Database for Organic Compounds SDBS by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón. Recuperado de https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.

Sorribas, S., & Téllez, C. (2016). MOFs: Propiedades y aplicaciónen separaciones más eficientes. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (41), 19-22. ISSN: 2172-6094.

Valenzuel-Padilla, A.A., & Torres-Pérez, J. (2020). Remociónde colorantes azóicos (A5 y R40) con carbón activado d cáscara de nuez. *Ingeniería, investigación y tecnología*, *21*(3), 00007. Epub 02 de diciembre de 2020.https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2020.21.3.027

Wang, Y., Kretschmer, K., Zhang, J., Mondal, A. K., Guo, X., & Wang, G. (2016). Organic sodium terephthalate@ graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries. *RSC advances,* 6(62), 57098-57102. DOI: 10.1039/C6RA11809G.

Xiang, Q., Lang, D., Shen, T., & Liu, F. (2015). Graphene-modified nanosized Ag3PO4 photocatalysts for enhanced visible-light photocatalytic activity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, *162*, 196-203. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.051

Efecto de la adsorción de solventes orgánicos en una red metal orgánica de erbio

Ledezma Hernández Rocio Tatiana[1], Loera Serna Sandra[1]*, Alarcón Flores Gilberto[2], Garduño Wilches Ismael Arturo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, CDMX, México

*Autor para correspondencia: sls@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9562-3195

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
22/septiembre/2023

Palabras clave:
Red metal orgánica,
Erbio,
síntesis

Keywords:
Metal organic framework,
Erbium,
synthesis

RESUMEN

Recientemente las redes metal orgánicas han sido objeto de interés debido a su diversidad estructural y a la versatilidad en su composición, lo que les permite tener varias aplicaciones como en la catálisis, biomedicina, luminiscencia, almacenamiento y liberación de fármacos, adsorción, sensores, etc. Debido a esto se busca proponer procesos donde se puedan optimizar los parámetros en las síntesis de este tipo de materiales. En el presente trabajo se realizaron síntesis a temperatura ambiente de redes metal orgánicas de erbio utilizando como ligando orgánico ácido tereftálico, variando su fuente metálica, base de activación y los solventes utilizados. Así mismo, se llevaron a cabo variaciones de pH tanto en medio básico como en ácido, con el objetivo de determinar el cambio estructural de la MOF en presencia de estas variaciones y solventes orgánicos.

ABSTRACT

Recently, metal-organic frameworks have been the object of interest due to their structural diversity and their composition's versatility, allowing them to have several applications such as catalysis, biomedicine, luminescence, drug storage and release, adsorption, sensors, etc. Due to this, it seeks to propose processes where the parameters in the synthesis of this type of material can be optimized. In the present work, erbium metal-organic networks were synthesized at room temperature using terephthalic acid as an organic ligand, varying its metal source, activation base, and the solvents used. Likewise, pH variations were carried out in both basic and acid mediums, to determine the structural change of the MOF in the presence of these variations and organic solvents.

Introducción

El uso de un material como sensor de solventes representa una estrategia útil para la creación de sistemas de monitoreo y de control, debido a que pueden ser colocados en el lugar en donde se genera el solvente, brindando información en tiempo real sobre el mismo. Actualmente las redes metal orgánicas son materiales utilizados para una amplia gama de aplicaciones y han mostrado propiedades fisicoquímicas que pueden ser moduladas desde la síntesis. Debido a esto se propone sintetizar una MOF de erbio y aplicarla en la detección de solventes que podrían resultar tóxicos. Por lo que se realizaron variaciones en la elaboración de la síntesis con el fin de optimizar la MOF que se usará para determinar el cambio estructural de la misma en la detección de solventes orgánicos.

Las redes metal-orgánicas (MOF) son materiales cristalinos híbridos, se componen por nodos inorgánicos y de conectores orgánicos, es decir, son materiales inorgánicos-orgánicos. Son materiales porosos en donde la composición de su estructura son redes tridimensionales extendidas, donde los enlazadores orgánicos conectan los centros metálicos inorgánicos por enlaces de coordinación (Hajiashrafi, et al., 2017). Las MOF con iones de lantánidos (LnMOF) cuentan con propiedades características de los lantánidos como sus propiedades magnéticas, de emisión y electrónicas, además su esfera de coordinación es más compleja permitiendo la creación de nuevas estructuras regularmente isoestructurales debido a sus números de coordinación tan elevados (Gónzales, et al., 2020).

Un sensor químico según la IUPAC es un dispositivo encargado de convertir cierta información química en una señal analítica que sea de utilidad (Cortez & Negri, 2011). Los sensores químicos se componen de un receptor y de uno transductor, encargados del cambio de la interacción entre el analito-receptor y del reconocimiento molecular (Grijalva, 2013). Se utilizan redes metal orgánicas como sensores con el fin de cuantificar la variación de las propiedades de la MOF cuando interactúa con un huésped, es decir, se miden las variaciones en la intensidad de emisión cuando interactúan con distintas especies. A comparación con otros sensores, las MOF cuentan con ciertas ventajas, entre ellas se encuentran la forma y el tamaño de los poros definidos que pueden brindar selectividad en el tipo de compuestos a detectar, de igual forma, la oportunidad de formar la estructura del metal orgánico con base en lo que se busca detectar (Gonzales, 2020).

Metodología

La síntesis de la red metal orgánicas se llevó a cabo mediante un procedimiento a temperatura ambiente previamente reportado por el grupo de investigación (Loera-Serna, *et al*., 2013). Para determinar la formación de la estructura cristalina se realizó difracción de rayos X donde se utilizó un difractómetro de la marca Bruker modelo Advance 8, con un paso de 0.02 °(2θ) cada 0.4 segundos). La morfología y la composición atómica de la MOF se analizó por medio de microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol modelo JSM-6390LV y la composición atómica por medio un sistema de microanálisis Voyager de la marca Noran Instruments incluido dentro de este microscopio.

Resultados y discusión

Efecto de la sal metálica

En la figura 1 se muestra la comparación de los difractogramas de rayos X (A) y los espectros de FT-IR (B) de las muestras Er_2BDC_3·NaOH(Et:H_2O) donde se utilizócomo fuente metálica $Er(NO_3)_3$ y $Er_{0.66}$BDC·NaOH(Et:H_2O) en donde se utilizó como fuente metálica $ErCl_3$ respectivamente. En principio la estructura del material no debería presentar ningún cambio, ya que losiones y cloruro se eliminan junto con el sodio en la disolución final, sin embargo, se realiza un análisis con fin de rectificarlo.

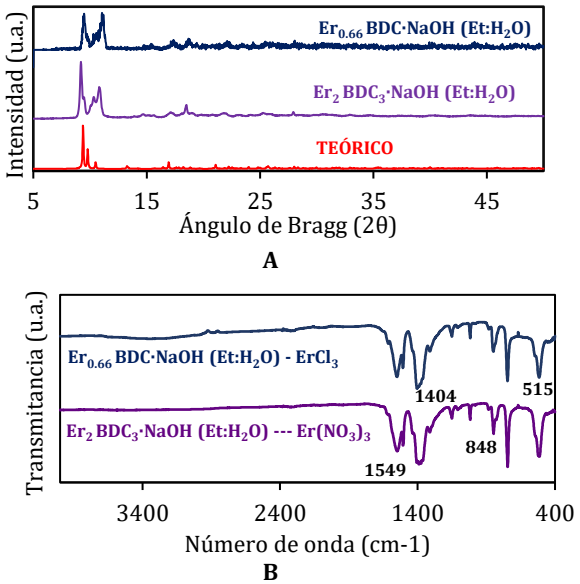


Figura 1. A. Patrones de difracción de rayos X, **B.** espectros de FT-IR de las muestras de MOF Er preparadas con nitratos y cloruros.

El análisis estructural de las MOF obtenidas se evaluó por medio de DRX, en la Figura 1 A) se muestran los difractogramas de ambas MOF variando la fuente metálica, se observa que ambas muestras tienen las mismas reflexiones que el patrón teórico , sin embargo, en los picos de los materiales sintetizados se observa en la MOF hecha con $ErCl_3$ un ligero desplazamiento a la derecha, esto se puede atribuir a que existe un ligero decrecimiento en el parámetro de red, mientras que para la MOF realizada con $Er(NO_3)_3$ se observa un ligero desplazamiento a la izquierda indicando un ligero aumento en el parámetro de red. De igual manera como se observa en la Figura 1 A) cuando se utiliza como fuente metálica al $Er(NO_3)_3$ el patrón de difracción presenta mayor cristalinidad que cuando se utiliza como fuente metálica al $ErCl_3$, es decir, este material presenta una deficiencia de centros metálicos y eso hace que el material no cristalice de forma correcta.

Considerando que la red cristalina de los materiales se encuentra exenta de deformación y asimismo que los cristales prevalecen en el material, se aproxima el tamaño de cristal de cada MOF empleando la ecuación de Scherrer (ecuación 1).

$$D = \frac{k\,\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad \text{Ec. (1)}$$

Ecuación 1. Ecuación de Debye-Scherrer (Celis, 2019).

Con la síntesis realizada, referente a la muestra $Er_{0.66}BDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$ se obtuvo un tamaño de cristal aproximado de 35.76 nm; mientras que para la muestra $Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$ el tamaño de cristal es de 39.66 nm (Tabla 1), por lo tanto, el hecho de utilizar diferente fuente metálica no genera algún cambio significativo en cuanto al tamaño de cristal del material, sin embargo, si comparamos los tamaños de cristal obtenidos con el teórico (Xiao-Ping, *et al*., 2007) que es de 79.87 nm se puede observar que los tamaños de cristal obtenidos son mucho más pequeños, esto se debe a que la síntesis realizada en la metodología teórica (Xiao-Ping, *et al*., 2007) fue de mayor tiempo, lo cual permitió una mejor agregación de los cristales generando un aumento en el tamaño de cristal; de cualquier forma la síntesis realizada en este trabajo es eficiente dado que se obtienen materiales de tamaño nanométrico.

Tabla 1. Tamaño de cristal de las MOF variando la fuente metálica.

Material	Tamaño de cristal (nm)
$Er_{0.66}BDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$	35.76
$Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$	39.66

En cuanto a los espectros de FT-IR, como se puede observar en la figura 1 B), los espectros de ambas MOF variando la fuente metálica, cuentan con las mismas bandas, la región de las bandas situada entre 3000 y 3500 cm^{-1} corresponde a la presencia de grupos -OH relacionados con la humedad, en donde la interacción con las moléculas de agua desplaza las otras señales, sin embargo, en estas muestras no existe evidencia de dicha banda por lo que se puede decir que estas MOF son hidrofóbicas. Las fuertes vibraciones de las bandas ubicadas en 1549 y 1404 cm^{-1} que poseen una intensa magnitud corresponden a los grupos carboxilos (-COOH) provenientes del ácido tereftálico (BDC), correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-O unidos al anillo. Mientras que las bandas situadas en 848 y 745 cm^{-1} corresponden a la existencia del grupo C-H que se encuentra en el BDC específicamente en el anillo de benceno según lo reporta (Mulyati, *et al*., 2015).

Efecto de la relación molar Er:BDC

Para analizar si existe alguna alteración en la estructura de la MOF al variar la relación molar Er:BDC, en la figura 2 se muestra la comparación de los difractogramas de rayos X (A) y de los espectros de FT-IR (B).

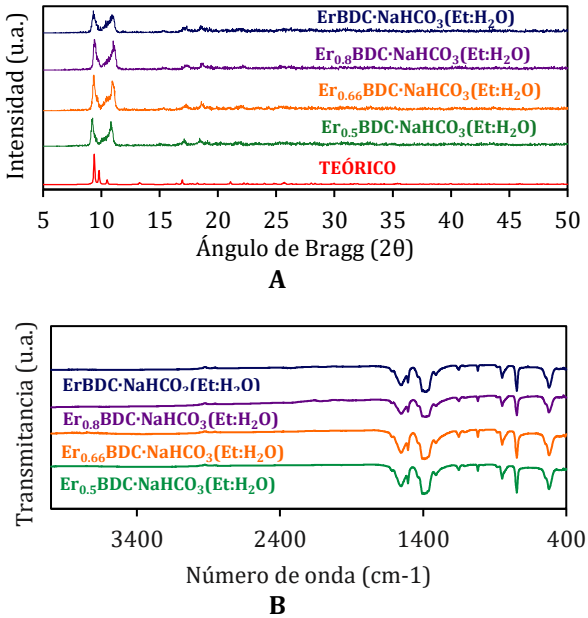


Figura 2. A. Patrones de difracción de rayos X, **B.** Espectros de FT-IR de las muestras de MOF Er preparadas con $NaHCO_3$ variando la concentración Er:BDC.

Al igual que en las muestras anteriores se observa que presentan reflexiones similares a las que se encuentran en el patrón teórico reportado por (Xiao-Ping, *et al*., 2007).

Se observa un ligero desplazamiento hacia la izquierda lo cual indica que existe un crecimiento en el parámetro de red a excepción de la MOF $Er_{0.8}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$, sin embargo, las cuatro muestras presentan una ampliación en el ancho de sus picos, lo que indica un cambio en el tamaño de cristal de las muestras o bien una distribución preferencial que se genera en la preparación de las muestras cuando se realiza esta caracterización. De igual forma, al observar los patrones de difracción de las cuatro muestras se percibe que todas tienen una deficiencia de centros metálicos. Empleando nuevamente la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 1) se determinó el tamaño de cristal de cada MOF, los resultados se encuentran en la Tabla 2 donde se observa que los tamaños de cristal varían en cada material, sin embargo, en la muestra donde se utilizó una relación molar 1:1 el tamaño de cristal varia de forma significativa que a los otros 3, esto se le atribuye a que la relación estequiométrica no se cumple de forma correcta, es decir, no existe neutralidad de cargas con las relaciones molares estudiadas. En la figura 3 se presenta la reacción de formación de la MOF con la estequiometría que permitiría obtener un material con todos los ligantes coordinados a los centros metálicos.

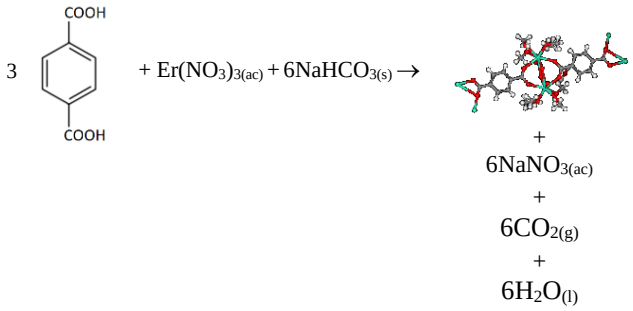


Figura 3. Reacción de formación de la MOF (Yang, *et al.*, 2007).

Al igual que en el anterior análisis el tamaño de cristal de estas muestras sigue siendo menor en comparación del tamaño teórico que es de 79.87 nm, sin embargo, se mantiene en el orden de nanómetros dentro del intervalo 30-40 nm.

Tabla 2. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

Material	Tamaño de cristal (nm)
$Er_{0.5}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	32.50
$Er_{0.66}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	32.96
$Er_{0.8}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	29.65
$ErBDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	22.79

Como se puede observar en la figura 2 B), no se presenta ningún cambio en los espectros de FT-IR de las MOF utilizando diferentes relaciones molares, por lo tanto, se puede inferir que los grupos funcionales de las muestras analizadas en este apartado corresponden de igual manera a los mencionadas anteriormente.

Efecto de la base NaOH y $NaHCO_3$

A fin de analizar si existe alguna alteración en la estructura de la MOF utilizando diferente tipo de base (en este caso NaOH y $NaHCO_3$) en la figura 11 se muestra la comparación de los difractogramas de rayos X (a) y de los espectros de FT-IR (b) de las muestras F, H, I, J, L y M referentes a la tabla 2.

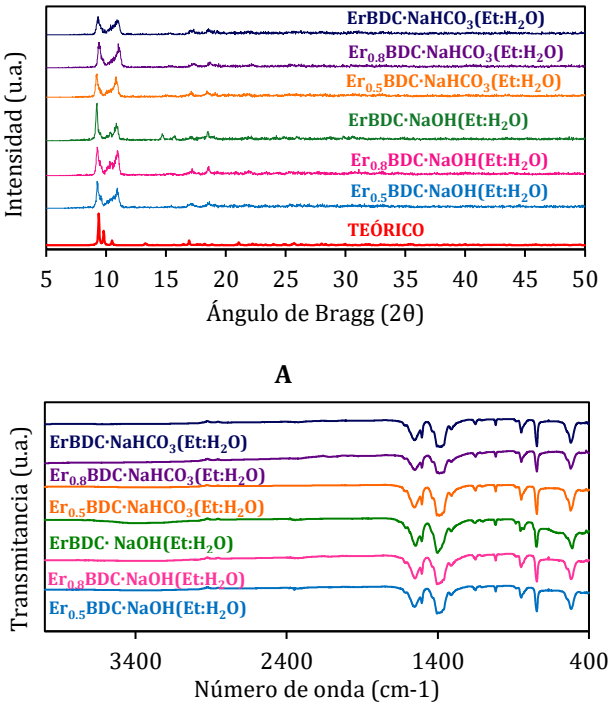


Figura 4. A. Patrones de difracción de rayos X, **B.** espectros de FT-IR de las muestras de MOF preparadas con $NaHCO_3$ y NaOH.

Respecto a la difracción de rayos X de las muestras de MOF variando el tipo de base como se puede observar en la figura 4 A, todas las muestras presentan, al igual que las anteriores una deficiencia de centros metálicos, sin embargo, la muestra $ErBDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$ es la que más destaca en comparación de las otras, ya que se puede observar que la intensidad de sus señales es mayor en contraste con las otras muestras, esta alteración en las señales se vuelve más visible cuando se aproxima el tamaño de cristal de todas las muestras por medio de la ecuación 1.

Puesto que es la que presenta un mayor tamaño con un valor de 49.02 nm como se puede observar en la Tabla 3, al igual que en el apartado anterior esto sucede debido a que no existe neutralidad de cargas con las relaciones molares estudiadas.

De igual forma, se observa que al utilizar como base NaOH se obtienen tamaños de cristal de mayor tamaño en comparación a cuando se utiliza $NaHCO_3$, este cambio se vuelve más significativo si se utiliza una relación molar de Er:BDC:$NaHCO_3$, es decir, de 1:1:1, en otras palabras, si la relación estequiométrica no es cumplida de forma correcta al utilizar NaOH.

Nuevamente como en las muestras anteriores los tamaños de cristal (ecuación 1) siguen siendo más pequeños respecto al tamaño teórico (Xiao-Ping, *et al.*, 2007), sin embargo, el intervalo sigue manteniéndose en 30-40 nm.

Tabla 3. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

Material	Tamaño de cristal (nm)
$Er_{0.5}BDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$	37.42
$Er_{0.8}BDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$	31.45
$ErBDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$	49.02
$Er_{0.5}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	32.50
$Er_{0.8}BDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	29.65
$ErBDC{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	22.79

En cuanto a los espectros de FT-IR que se pueden observar en la Figura 4 B) una vez más en la muestra de $ErBDC{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O)$ se encuentra un ligero cambio, mientras que las demás muestras presentan una sola banda en 848 cm^{-1} esta muestra presenta dos bandas en los valores de 853 y 831 cm^{-1}, esta banda adicional se puede atribuir a que probablemente la pureza del material es inferior a la de las demás, es decir, la muestra se pudo contaminar.

Efecto del solvente durante la síntesis de la MOF

Con el propósito de analizar si existe alguna alteración en la estructura de la MOF utilizando diferente tipo de solvente (etanol, DMF y H_2O) en la Figura 5 se muestra la comparación de los difractogramas de rayos X (A) y de los espectros de FT-IR (b) de las muestras realizadas con diferentes solventes.

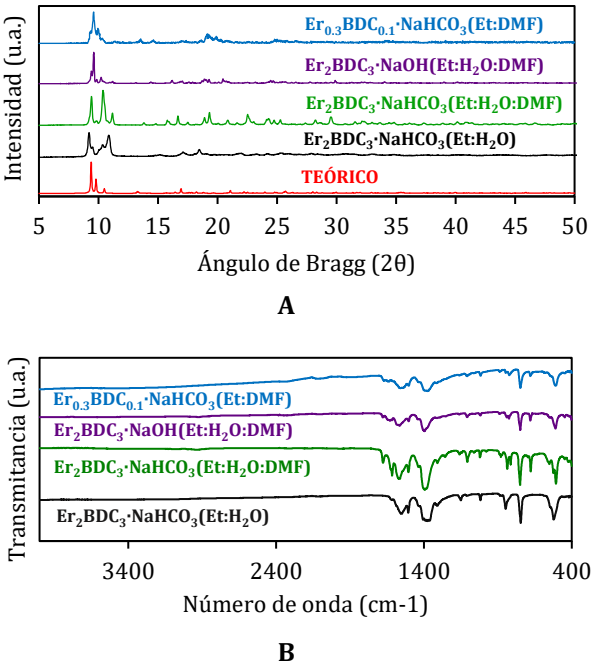


Figura 5. A. Patrones de difracción de rayos X, **B.** espectros de FT-IR de las muestras de MOF variando el tipo de solvente en la síntesis.

En cuanto a los patrones de difracción de rayos X que se presentan en la figura 5 A realizando una variación de los solventes en la elaboración de la síntesis se observa que la muestra que solo contiene etanol y agua, es decir, la muestra $Er_2BDC_3{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$ es la única que presenta un desplazamiento a la izquierda haciendo presente que existe un ligero crecimiento en el parámetro de red, mientras que las muestras $Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$ y $Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O{:}DMF)$ presentan un ligero desplazamiento a la derecha dando a entender que existe un decrecimiento en el parámetro de red, cabe destacar que la MOF $Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$ es la única que presenta deficiencia en sus centros metálicos, por último la muestra $Er_2BDC_3{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O{:}DMF)$ se mantiene con el mismo parámetro que la teórica, además, esta MOF presenta una estructura más estable en comparación a las otras tres.

Respecto al tamaño de cristal las MOF realizadas con $NaHCO_3$ y como solventes EtOH:DMF, $EtOH{:}H_2O$ y $EtOH{:}H_2O{:}DMF$ presentan un tamaño promedio de 35.14 nm, ya que las tres muestras se encuentran en el rango de 39 nm como se muestra en la tabla 4. No obstante, cabe resaltar que la MOF hecha con NaOH y con solventes $EtOH{:}H_2O{:}DMF$ presenta un tamaño de cristal mayor con un valor de 70.16 nm.

Este tamaño de cristal es el más aproximado al tamaño de cristal teórico de 79.87 nm (Xiao-Ping, *et al*., 2007). Por lo tanto, se puede deducir que el realizar la síntesis con NaOH se generaran tamaños de cristal de mayor tamaño en comparación a que si se utiliza $NaHCO_3$, además, estos aumentan en mayor escala si se utiliza en la síntesis como solvente DMF.

Tabla 4. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

Material	Tamaño de cristal (nm)
$Er_2BDC_3{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O)$	39.89
$Er_2BDC_3{\cdot}NaHCO_3(Et{:}H_2O{:}DMF)$	30.98
$Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O{:}DMF)$	70.16
$Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$	34.56

En cuanto a los espectros de FT-IR que se muestran en la figura 5 B se observa en las 3 muestras que contienen BDC bandas en 1676 y 680 cm^{-1}, sin embargo, la que solo tiene etanol y agua no las presenta, por lo tanto, la presencia de estas banda corresponde a la dimetilformamida, de igual forma en las MOF de $Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$ y de $Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O{:}DMF)$ podemos observar que la intensidad de las bandas es muy baja en comparación a las otras dos, esto se debe a que su momento dipolar es más bajo en comparación al de las otras dos muestras.

Además, cabe resaltar que la MOF $Er_2BDC_3{\cdot}NaOH(Et{:}H_2O{:}DMF)$ presenta las bandas más intensas, por lo tanto, es la que posee un mayor momento dipolar y como ya se había mencionado anteriormente genera una estructura más estable.

Efectos de la adsorción de solventes en la MOF

Con el objetivo de determinar si existe algún cambio estructural en la MOF de erbio obtenida al someter el material en diferentes solventes después de la síntesis, se realizaron variaciones en presencia de 7 diferentes tipos de solventes (Tabla 5).

Tabla 5. MOF de erbio en presencia de diferentes solventes.

Solvente	Rendimiento (%)
Acetona	55.56
Etanol	62.18
Metanol	41.83
Tolueno	65.05
Isoforona	65.38
Ciclohexanona	56.57
DMF	62.87

Estructura en función del solvente

En la figura 6 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos al variar la MOF $Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$ en diferentes solventes (post-síntesis). El análisis se presenta a continuación.

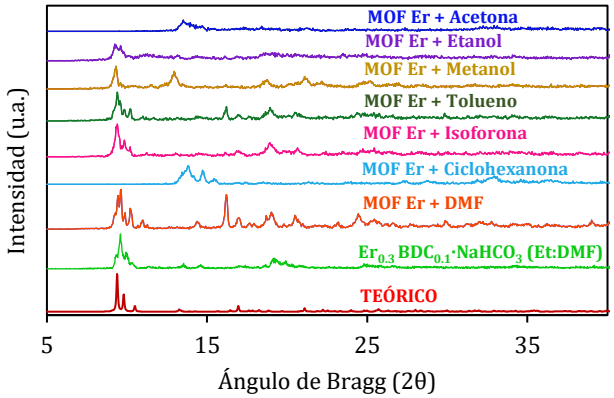


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de MOF en presencia de diferentes tipos de solventes.

Si comparamos cada difractograma respecto al teórico y al original se puede percibir que los únicos solventes que conservan ligeramente la estructura de la MOF original es el etanol, tolueno, isoforona y DMF, por su parte la acetona y la ciclohexanona pierden completamente su estructura mientras que el metanol pareciera que disuelve la MOF, esto se reafirma al observar el rendimiento, mientras que con los demás solventes el rendimiento es arriba del 50% el metanol presenta un rendimiento de tan solo el 41.83% señal de que disuelve a la MOF. Cabe resaltar que ningún solvente presenta la misma estructura de la MOF original, en el caso de la ciclohexanona y la acetona corrompen a la estructura completamente, o de manera contraria con la DMF que reorganiza de una forma más clara a la estructura.

En la tabla 6 se muestra el tamaño de cristal de cada MOF calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 1), es importante mencionar que el tamaño de cristal de la MOF $Er_{0.3}BDC_{0.1}{\cdot}NaHCO_3(Et{:}DMF)$ es de 35.56 nm (material pristíno del cual se partió para la variación de los distintos solventes).

Se puede observar que la MOF con isoforana presenta el tamaño de cristal más grande, superando al tamaño de cristal teórico (Xiao-Ping, *et al*., 2007) con un valor de 92.35 nm, es decir, partimos de un tamaño de cristal de 35.56 nm y este crece hasta casi triplicar su tamaño, por su parte la MOF con etanol posee el tamaño más pequeño con un valor de 11.58 nm, es decir, se redujo hasta una tercera parte del tamaño original, contrariamente a lo que sucedió con la isoforona.

En cuanto a las otras muestras el tamaño ronda alrededor de 20 a 30 nm aproximadamente, generando un cambio de tamaño comparándolas con las MOF normales, pues hay que recordar que su tamaño ronda entre 30 a 40 nm.

La MOF con metanol fue la única que prácticamente conservó el tamaño de cristal original de la MOF prístina con un valor de 31.34 nm, sin embargo, esto es consecuencia de que el metanol solo disuelve al material. Respecto al rendimiento con los demás solventes utilizados se tiene un valor mayor al 50% y es con el Tolueno con el que se tiene un mayor rendimiento.

Tabla 6. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

Solvente	Tamaño de cristal (nm)
Acetona	18.23
Etanol	11.58
Metanol	31.34
Tolueno	22.36
Isoforona	92.35
Ciclohexanona	26.68
DMF	24.21

Grupos funcionales

Con el fin de analizar los espectros de FT-IR al variar el solvente en la MOF en la Figura 7 se muestran los espectros de cada solvente utilizado.

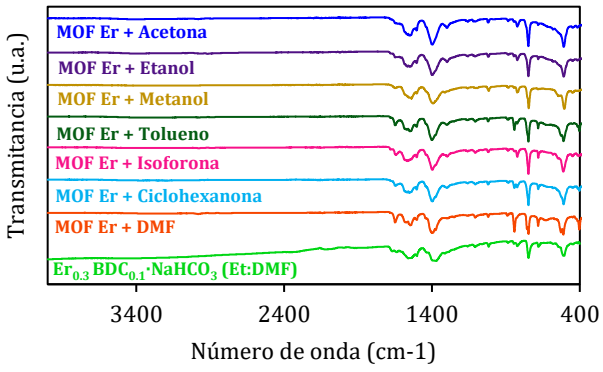


Figura 7. Espectros de FT-IR de las muestras de MOF Er en presencia de diferentes tipos de solventes.

Se puede observar que al variar el tipo de solvente todas las bandas se vuelven más intensas en comparación del espectro base, el primer cambio lo encontramos en la MOF con tolueno y la MOF con DMF, mientras que los demás espectros presentan una sola banda en 512 cm^{-1} estas dos presentan dos bandas en 528 y 510 cm^{-1}, en el caso de la MOF con DMF se debe a una banda correspondiente a la estructura original en 528 cm^{-1}, mientras que con el tolueno aunque también corresponde a una banda de la estructura original, esta es una banda desplazada debido a la interacción del solvente con la estructura de la MOF (Palomino, 2014). Posteriormente, observamos que la MOF con metanol no presenta banda en 682 cm^{-1}, mientras que todas las demás sí la tienen, esto se debe a que el metanol está disolviendo parte de la MOF. Otro cambio distinguible es en la banda de 747 cm^{-1} mientras que las demás solo presentan una, la MOF con DMF presenta dos en 757 y 747 cm^{-1} donde la banda de 757 cm^{-1} pertenece nuevamente a la estructura original de la DMF. Seguidamente se encuentra que la DMF presenta una banda muy intensa en 843 cm^{-1} y una banda muy ligera en 825 cm^{-1} mientras que las demás bandas presentan dos bandas débiles en 843 y 823 cm^{-1}, por lo que podemos decir que una ligera parte de la DMF se queda atrapada en la MOF, además, de que le brinda una estructura más estable.

Morfología

Se realizaron análisis mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) de las muestras de MOF en presencia de diferentes solventes, los resultados se muestran a continuación.

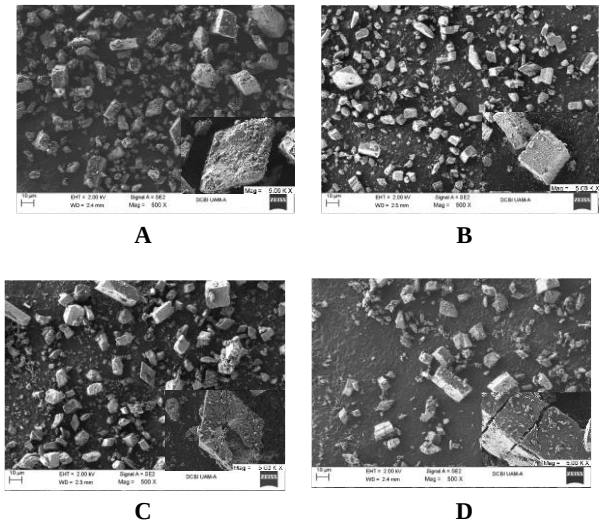


Figura 8. Micrografía con aumentos de 5000 y 500 de la MOF de erbio en presencia de los solventes, **A.** Ciclohexanona, **B.** DMF, **C.** Tolueno y **D.** Metanol.

En la figura 8 se puede observar que la forma de la MOF varía dependiendo del tipo de solvente con el que se pone en contacto, en la figura 8 A se observa a la MOF después de haber sido sometida a la presencia de ciclohexanona, generando así una forma similar a la de un romboedro,

además de que no se observan muchos agrietamientos en comparación a las otras 3 muestras, sin embargo, se observa que tiene adherida en si misma cristales más pequeños del material, presentando este fragmento un perímetro aproximado de 43.83 um. En cuanto a la MOF en presencia de DMF figura 8 B se observa que el material presenta formas de prisma rectangular y cubica irregular con grietas en todo el material, el fragmento cubico presentado cuenta un perímetro aproximado de 25.11 um, en la figura 8 C se muestra la MOF en donde se utilizó como solvente tolueno y al igual que con la ciclohexanona se presenta una forma de romboedro, sin embargo, esta si presenta grietas en toda su estructura, aunque cabe destacar que estructuralmente se mira más firme teniendo un perímetro cercano a 51.84 µm. Por último, se observa la MOF con metanol en la figura 8 D contando con un perímetro cercano a 77.21 µm en donde se observa que este pedazo de material es más grande en comparación a las otras tres ya que las cuatro figuras cuentan con el mismo aumento, además da la impresión de ser más débil puesto que sus grietas son tantas que parece ser que se encuentra quebrado, el ancho de estas grietas es aproximadamente de 0.645, 0.231, 0.361, 0.100, 1.056 µm con un promedio de 0.478 µm. Por lo tanto, a simple vista se puede inferir que el metanol hace que la estructura se debilite más en comparación a las otras y que el tolueno es el solvente que permite que la estructura se mantenga más sólida.

Efecto del pH en la MOF de Er

Tabla 7. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

pH	Rendimiento (%)
14	53.67
8	91.32
6	86.41
0	53.63

El análisis del cambio estructural variando el pH se llevó a cabo por medio de una variación de 0, 6, 8 y 14 con la ayuda de NaOH y HCl (Tabla 7), posteriormente se caracterizó el material.

Estructura en función del pH

El análisis estructural de las MOF variando el pH se realizó por medio de difracción de rayos X, en la figura 9 se muestran los difractogramas de las muestras.

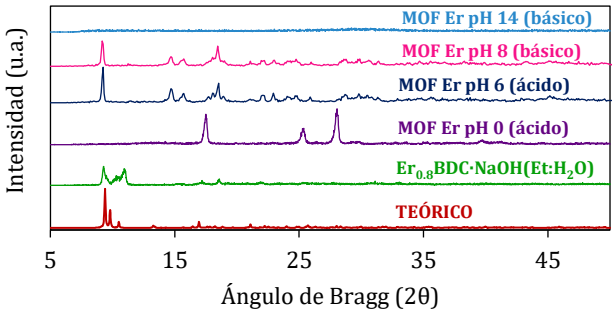


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de MOF Er en presencia de diferentes tipos de pH.

Las variaciones con un pH muy ácido y con un pH muy básico en este caso 0 y 14, respectivamente provocan que la estructura se pierda completamente en el caso del medio básico con pH 14, la estructura se vuelve completamente irreconocible, no se tiene ningún pico lo que indica que se perdió totalmente la estructura cristalina, mientras que, utilizando un pH de 0, la estructura cambia completamente, el medio ácido elimina al erbio en su totalidad. En cambio, si se varía solo un poco el pH, en este caso con un valor de 6 en medio ácido y 8 en medio básico, el material se vuelve más compacto.

Además, se puede observar que la MOF prístina presenta deficiencia de centros metálicos y lo que hace la variación de pH es hacer que la estructura deje de presentar esta deficiencia, asimismo los picos se vuelven más intensos.

Respecto al tamaño de cristal con un pH de 14 no se puede calcular porque la estructura cristalina de la MOF se perdió por completo, mientras que para un pH de 0 el tamaño es de 28.36 nm, más pequeño en comparación al tamaño inicial de la MOF pristína que es de 31.45, además, el rendimiento de estos pH tan extremos es del 53% debido al cambio por completo que se origina en la estructura.

Por otra parte, con un pH de 6 se observa que en medio ácido la estructura presenta un mayor tamaño de cristal en comparación al medio básico de 8 y aunque la diferencia de tamaño no es grande puesto que ambos se mantienen en el orden de nanómetros se puede decir que con un pH ligeramente básico decrece el tamaño de cristal, mientras que con pH ácido el tamaño de cristal aumenta, además, se tiene un mejor rendimiento al variar el pH ligeramente básico como se observa en la tabla 8.

Tabla 8. Tamaño de cristal de las MOF variando la relación molar Er:BDC.

pH	Tamaño de cristal (nm)
14	0
8	37.48
6	46.81
0	28.36

Grupos funcionales

Los espectros de FT-IR de las muestras al variar el pH se muestran en la figura 10, no se realizó análisis de FT-IR de las muestras con pH igual a 0 y a 14 debido a que como pierden completamente su estructura los análisis futuros de las mismas no se encontraron necesarios.

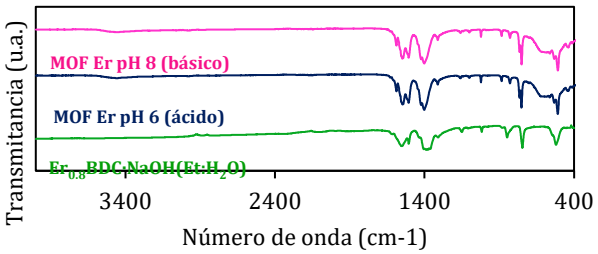


Figura 10. Espectros de FT-IR de las muestras de MOF Er en presencia de diferentes tipos de pH.

Como se puede observar el aumentar o disminuir el pH genera que las bandas se vuelvan más largas a comparación de tener la MOF en un pH básico, es decir, de la MOF original, esto se debe a que al realizar variaciones de pH el momento dipolar aumenta brindándole mayor intensidad a las bandas.

En la MOF prístina se puede observar una solo banda en 519 cm^{-1} mientras que, en los espectros, variando el pH se encuentran tres bandas en 563, 533 y 509 cm^{-1}, además, se observa una ligera curvatura en la banda en 702 a 584 cm^{-1}. Posteriormente se observa en la MOF prístina una sola banda en 745 mientras que las otras presentan dos bandas en 765 y 752 cm^{-1}, además en el espectro de la MOF prístina se observa una solo banda en 847 cm^{-1} mientras que en las MOF con variaciones de pH no presentan esa banda, ya que como se observó en DRX esta muestra corresponde a una estructura modificada de la MOF, que aunque no cambia en esencia sus grupos funcionales, pueden generarse interacciones de tipo ligante-ligante que modifica la vibración de los grupos funcionales.

En la figura 11 se muestra un diagrama sintetizado de los resultados obtenidos. En el proceso de la optimización de la MOF (*in-situ*) se muestran las síntesis realizadas para obtener la MOF en donde se utilizaron diferentes tipos de solventes, en general se realizaron tres variaciones las cuales fueron H_2O:EtOH, H_2O:DMF y H_2O:EtOH:DMF.

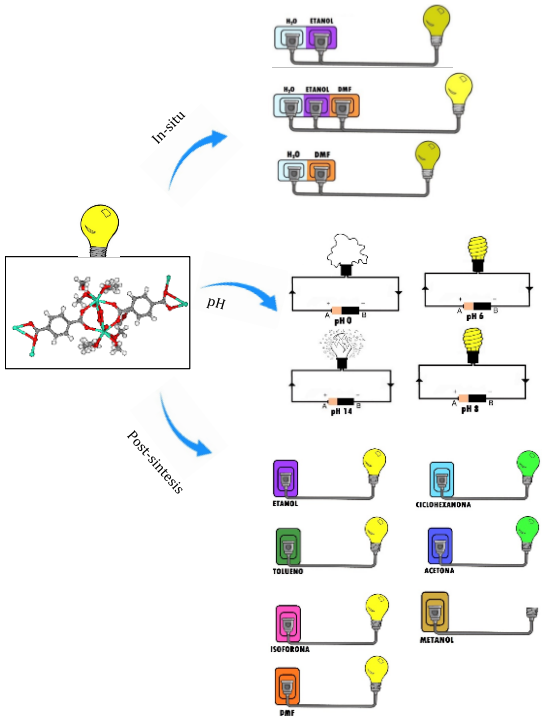


Figura 11. Esquema de los de los resultados obtenidos al realizar variaciones in-situ, post-síntesis y de pH en la MOF.

El resultado obtenido se representa análogamente con contactos de luz y focos, en donde los contactos de luz representan diferentes tipos de solventes y el color en que enciende el foco muestra el resultado obtenido en la síntesis, regularmente el color de un foco es amarillo, razón por la cual la variación H_2O:EtOH:DMF da este color, es decir, el utilizar estos tres solventes juntos genera una MOF mejor estructurada en comparación con las otras dos variaciones de solventes. Cabe destacar que al utilizar H_2O:EtOH y H_2O:DMF de igual manera se obtiene una MOF optima, aunque deficiente de centros metálicos, razón por la cual el foco prende amarillo verdoso y no el amarillo candente que es el que más se espera.

La variación del pH se representa con un circuito simple, las pilas regularmente tienen diferentes tipos de voltaje por lo que, en lugar de diferente voltaje, en el esquema se representa como diferentes tipos de pH.

Al conectar la pila al foco, es decir, al variar el pH de la MOF se obtienen diferentes resultados, es decir, diferentes colores de luz en el foco. Como se puede observar cuando se utiliza un pH igual a 0 se pierde completamente la MOF y genera una estructura totalmente diferente, razón por la cual el foco se derrite, haciendo referencia a que se mantiene una estructura cristalina pero no la inicial. Cuando se utiliza un pH de 6 y 8 se obtiene una estructura más compacta, razón por la cual el foco cambia de forma, sin embargo, genera el esperado color amarillo candente y cuando se utiliza un pH igual a 14 la estructura cristalina se pierde completamente, por lo que en el diagrama el foco se rompe porque este pH destruye por completo la estructura.

Posteriormente en la variación de los solventes post-síntesis los contactos representan los diferentes tipos de solventes utilizados, se puede observar que, al utilizar los solventes como es el etanol, tolueno, isoforona y DMF conservan mejor la estructura de la MOF original, razón por la cual el foco prende del color esperado, es decir, amarillo, analizando la tabla 11 donde se encuentran algunas propiedades físicas y químicas de los solventes que se utilizaron, se puede observar que estos solventes presentan pesos moleculares mayores a 33 g/mol y tamaños de molécula mayores a 4 Å tanto de ancho como de largo, actuando con la MOF sin perder la estructura inicial.

Por su parte, la ciclohexanona y la acetona cambian la estructura original, razón por la cual sus focos correspondientes prenden de color verde, aunque no es el color esperado, es decir, no es la estructura que se busca, aunque continúa siendo cristalina. La ciclohexanona y la acetona tienen en común que ambas pertenecen al grupo de las cetonas, no obstante, la isoforona que actúa de manera positiva con la MOF también pertenece a este grupo, sin embargo, la isoforona es una cetona mixta, mientras que la acetona es una cetona alifática y la ciclohexanona es una cetona aromática, por lo que se asume que solventes del grupo de las cetonas que sean mixtas actuaran de manera positiva con la MOF, mientras que cetonas alifáticas y cetonas aromáticas cambiaran por completo la estructura del material. Adicionalmente, los solventes del grupo cetona que presenten altos pesos moleculares actuaran con la MOF igualmente de manera positiva sin afectar la estructura.

Por último, el metanol se representa en el esquema como un contacto que pierde su foco por completo, haciendo referencia a que el metanol disuelve a la MOF.

Por lo tanto, se observó que este solvente cuenta con el peso molecular más bajo, la temperatura de autoignición más baja y el tamaño de molécula más pequeño en comparación a los otros solventes utilizados, por esta razón se considera que solventes con bajo peso molecular y bajos tamaños de molécula disolverán al material.

Conclusiones

Se obtuvieron MOFs de erbio variando la fuente metálica, la base de activación, el ligando orgánico y los solventes utilizados mediante síntesis que fueron realizadas a temperatura a ambiente por medio de agitación. En el momento en que se compara con la MOF teórica (Xiao-Ping, *et al*., 2007) se obtuvieron tamaños de cristal más pequeños debido a que las síntesis realizadas fueron de menor tiempo, sin embargo, las síntesis continúan siendo eficientes puesto que se obtienen tamaños de cristal de dimensión nanométrica.

Al variar la sal metálica mediante DRX, se observa que existe un cambio en la cristalinidad del material, la utilización de $Er(NO_3)_3$ da lugar a un material con mejor cristalización. Además, no seguir la relación estequiométrica adecuada da lugar a tamaños de cristal más pequeños, cabe destacar que al utilizar como base de activación NaOH se obtendrán tamaños de cristal de mayor tamaño, conjuntamente, estos aumentarán su tamaño si se utiliza en la síntesis como solvente DMF, agua y etanol juntos, adicionalmente la DMF da lugar a una MOF mejor estructurada.

Debido a la variación de los tipos de solventes se infiere que los solventes que presenten pesos moleculares mayores a 33 g/mol y con tamaño de molécula mayores a 4 Å tanto de ancho como de largo, actuaran con la MOF sin perder la estructura inicial, los solventes pertenecientes al grupo de las cetonas que sean mixtas tendrán un efecto positivo en el material mientras que para las cetonas alifáticas y aromáticas la estructura del material cambiara completo, de igual manera, este tipo de solventes actuara de manera más favorable con el material si el solvente posee un peso molecular alto.

Finalmente, el material en una disolución con un pH muy ácido (pH=0) cambiará la estructura inicial del material prístino por completo, en tanto que uno pH muy básico corromperá a la estructura cristalina y eliminará al metal en su totalidad destruyendo el material cristalino, mientras que el hacer variaciones en rangos cercanos a 7 compactará el material dando lugar a una variedad de aplicaciones.

Agradecimientos

Al laboratorio de materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco y al CICATA por permitir que este trabajo fuera posible. Al CONACyT por el apoyo económico otorgado en el proyecto de Ciencias Básicas, A1-S-31186.

Referencias

Celis A. (2019). Preparación, caracterización y estudios de estabilidad de redes metal orgánicas de plata y su acción bactericida vs Escherichia coli y Staphylococcus aureus (Master's thesis, Universidad Autónoma Metropolitana (México). Unidad Azcapotzalco. Coordinación de Servicios de Información.).

Cortez, M., & Negri, M. (2011). Materiales compuestos para la construcción de sensores. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

González C. (2020). Diseño, síntesis y caracterización de redes metal orgánicas derivadas de ligantes carboxílicos.

González G., Medina V., Márquez R., Serrano R., Ruiz G., & Pérez S. (2020). Diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno. https://revistatediq. azc. uam. mx/Docs/Revista_TeDIQ_2020. pdf.

Grijalva B. (2013). Síntesis y caracterización de ácido ascórbico inmovilizado en resinas Merrifield y evaluación por fluorescencia de su capacidad para la detección de metales.

Hajiashrafi, T., Karimi, M., Heydari, A., & Tehrani, A. (2017). Erbium-organic framework as heterogeneous Lewis acid catalysis for Hantzsch coupling and tetrahydro-4H-chromene synthesis. *Catalysis Letters,* 147(2), 453-462.

Loera-Serna, S., Núñez, L. L., Flores, J., López-Simeon, R., & Beltrán, H. I. (2013). An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu 3 (BTC) 2] MOF at rt, with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties. *RSC advances, 3*(27), 10962-10972.

Xiao-Ping Yang., Jones A., Rivers J., & Lai R. (2007). Experimental Crystal Structure Determination, CCDC 644757.

Yang, P., Jones, A., Rivers, H., & Lai, J. (2007). Syntheses, structures and luminescent properties of new lanthanide-based coordination polymers based on 1, 4-benzenedicarboxylate (bdc). *Dalton Transactions*, (35), 3936-3942.

Síntesis de Cu/SBA-15 utilizando la química Fenton

Mendoza Gutiérrez Grethel[1], López Martínez Marco Antonio[2], López Pérez Lidia[2]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: llp@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-5587-4467

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
10/octubre/2023

Palabras clave:
Síntesis,
Cu/SBA-15,
química Fenton

Keywords:
Synthesis,
Cu/SBA-15,
Fenton chemistry

RESUMEN

El rendimiento de un catalizador se mide por diferentes indicadores entre los que destacan: el método de preparación; dispersión y carga del metal; naturaleza, estructura y estabilidad del soporte, así como el pretratamiento del catalizador. Por lo que, en este sentido, para obtener un catalizador de cobre soportado en sílice mesoporosa, Cu/SBA-15, se propuso utilizar la química Fenton, como una combustión líquida, para remover el surfactante y, a su vez, promover la incorporación del cobre en la SBA-15 en un solo paso. Esta metodología de síntesis del Cu/SBA-15, reduce de manera importante el impacto ambiental al evitar la calcinación a elevada temperatura por varias horas para remover el surfactante. Los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización mostraron que se logró incorporar el cobre en la SBA-15, dando como resultado un catalizador activo para ser empleado en reacciones de química fina o en procesos de oxidación avanzada, entre otras aplicaciones.

ABSTRACT

The performance of a catalyst is measured by different indicators among which are: the method of preparation; dispersion and load of metal; nature, structure and stability of the support, as well as the pretreatment of the catalyst. Therefore, in this sense, to obtain a copper catalyst supported in the mesoporous silica, Cu/SBA-15, it was proposed to use Fenton chemistry, as a liquid combustion, to remove surfactant and, in turn, promote the incorporation of copper into the SBA-15 in a single step. This Cu/SBA-15 synthesis methodology, it significantly reduces the environmental impact by avoiding calcination at high temperature for several hours to remove surfactant. The results obtained through different characterization techniques showed that copper was incorporated into the SBA-15, resulting in an active catalyst to be used in fine chemistry reactions or in advanced oxidation processes, among other applications.

Introducción

En el diseño de un catalizador heterogéneo, un factor muy importante a elegir es el método de síntesis acompañado de la naturaleza, estructura y estabilidad del soporte a emplear. En este sentido, se seleccionó como soporte a la sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Barbara Amorphous no. 15), para sintetizar un catalizador Cu/SBA-15, por sus excelentes características estructurales como son: alto ordenamiento; alta área específica; tamaño de poro uniforme y alta estabilidad hidrotérmica, dichas propiedades permiten controlar el tamaño y la dispersión de partículas metálicas soportadas (Taguchi y Schüth, 2005). La sílice SBA-15 fue desarrollada por el grupo de Zhao y colaboradores (Zhao et. al., 1998) quienes a su vez describieron el mecanismo de formación de la SBA-15. La síntesis de este tipo de material mesoporoso se puede dividir en dos etapas principales: 1) La formación de la fase cristal-líquido, mesofase orgánica-inorgánica, resultante del auto-ensamblaje de las moléculas tensoactivas y las especies inorgánicas que son condensables a las condiciones de síntesis. 2) La eliminación del surfactante de la mesoestructura por calcinación a altas temperaturas u otro tratamiento físico o químico que da como resultado la formación de la mesoporosidad. La figura 1 (López Pérez, 2014) esquematiza las dos etapas principales para la síntesis de materiales mesoporosos altamente ordenados.

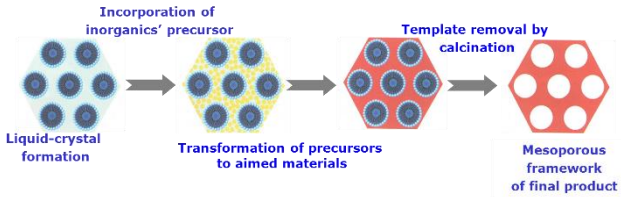


Figura 1. Esquema ilustrativo de las dos etapas principales del mecanismo de formación de un material mesoporoso ordenado (López Pérez, 2014).

Existen diferentes métodos para depositar metales de transición como fase activa en este tipo de soportes, el más común es la impregnación incipiente, sin embargo, por este método no se tiene un buen control del tamaño de partícula y de la dispersión del metal. En el caso de querer incorporar un metal de transición durante la génesis de la SBA-15, que se da en un medio altamente ácido, no se favorece la incorporación del metal, por lo que se han realizado grandes esfuerzos por incorporar heteroátomos mediante otros métodos de síntesis. Wu y colaboradores (Wu et. al., 2004) reportaron por primera vez, la incorporación de aluminio y titanio por el "método del ajuste de pH" en la SBA-15.

Siguiendo este mismo método, Luo y colaboradores (Luo et. al., 2008), prepararon Co/SBA-15; sin embargo, este método vuelve más complicada y largo el tiempo de síntesis.

Por otra parte, Miao y colaboradores (Miao et. al., 2019) sintetizaron Cu-SBA-15 a condiciones neutras, por medio de un método en un solo paso que utiliza radicales hidroxilos que son activados por medio de radiación UV. Sin embargo, para la remoción del surfactante utilizan la calcinación, que es el paso más común, pero dónde se invierte gran cantidad de energía al calcinar el material a 550°C durante 5 horas aproximadamente y la materia orgánica es expelida al medio ambiente.

Con base en lo anterior, en esta investigación se propuso como una alternativa más fácil y sencilla, emplear una novedosa metodología de síntesis en la cual, en un solo paso se introduce el cobre como fase activa del catalizador, a la vez que se remueve el surfactante de la sílice mesoporosa SBA-15 mediante la química Fenton (López Pérez et. al., 2013). La química Fenton es una poderosa herramienta para llevar a cabo la oxidación de materia orgánica considerada como contaminante o para eliminar desechos orgánicos peligrosos; por ejemplo, los efluentes provenientes de las aguas de desecho de la industria textil (Santana et. al., 2019).

La química de Fenton fue reportada por Henry J. Fenton (Fenton, 1894) y comprende las reacciones de H_2O_2 en presencia de especies de hierro para generar especies reactivas como el radical hidroxilo $^{\bullet}OH$. Estos radicales (E^0 = 2.73 V) conducen a una química de oxidación más eficiente que H_2O_2 (E^0 = 1.80 V). A continuación, se da la vía de reacción en ausencia de un compuesto orgánico:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2{}^{\bullet} + H^+ \quad (2)$$

$${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2{}^{\bullet} + H_2O \quad (3)$$

$${}^{\bullet}OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + HO_2{}^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2H^+ \quad (5)$$

$$Fe^{2+} + HO_2{}^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad (6)$$

$$HO_2{}^{\bullet} + HO_2{}^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

El proceso Fenton es muy eficiente, no selectivo y, como consecuencia, casi toda la materia de carbono se puede eliminar.

En este trabajo se reportan los resultados de caracterización del material Cu/SBA-15, por diferentes técnicas fisicoquímicas; los cuales demuestran que se logró incorporar el cobre en la SBA-15. Esta metodología contribuye a tener un mejor control de la dispersión y cantidad de cobre depositado en la SBA-15 y a su vez, proporciona propiedades ácidas lo que hace de este material un potencial catalizador heterogéneo para los procesos de oxidación avanzada. En adición, está metodología de síntesis apoya al ahorro de energía y disminuye la contaminación hacia la atmósfera al evitar emplear la calcinación del surfactante.

Metodología

Síntesis del material Cu/SBA-15

Síntesis de la mesofase de SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se realizó mediante el protocolo reportado por Zhao (Zhao et. al., 1998) en dónde 4 g de Plurónico 123 (marca Sigma-Aldrich) es disuelto en 125 mL de una solución 2 M de HCl a 35 °C con agitación vigorosa; seguido de la incorporación por goteo lento de 8.5 mL de TEOS (marca sigma-aldrich) como fuente de silicio. La solución obtenida se deja a 35 °C con agitación por 24 horas y posteriormente, se somete a un tratamiento hidrotérmico en una autoclave a 105 °C durante 48 horas. Después de este tratamiento, el material obtenido se lava con agua desionizada, se filtra y se pone a secar a 70 °C.

Incorporación del cobre y remoción del surfactante en un solo paso

Para llevar a cabo la incorporación del cobre y al mismo tiempo remover el surfactante, se utilizó la química Fenton de la siguiente manera: 200 mg de SBA-15 con surfactante (meso fase de SBA-15); se disuelven con la suficiente cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% y nitrato de cobre a temperatura ambiente. Esta solución se coloca en un matraz de bola, en un baño de glicerol a 70 °C con agitación moderada durante un día. Después de este tiempo, el material se recupera mediante centrifugado y finalmente se seca a 70 °C en una estufa a aire estático.

Caracterización del material

El material sintetizado se nombró de la siguiente manera: Cu/SBA-15-F200, dónde F significa Fenton y 200 es la cantidad de cobre en ppm. El material Cu/SBA-15-F200 se caracterizó por las técnicas que a continuación se describen.

Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

El material sintetizado, Cu/SBA-15, se caracterizó por difracción de rayos X a bajo ángulo, 2θ entre 0.2° – 6 ° y para alto ángulo de 4° – 80°, para confirmar la existencia de la mesoestructura de la SBA-15 así como posible formación de óxido de cobre. El análisis se realizó en un difractómetro de la marca Philips, modelo XP con fuente de rayos X de cobre de longitud de onda λ = 0.14518 nm; tamaño de paso 0.02°; tiempo de barrido/scan = 0.04 s; con potencial eléctrico de 45 KV e intensidad de corriente de 40 mA.

Termodesorción programada de amoniaco

La técnica de termodesorción programada de amoniaco (TPD-NH_3) nos permite cuantificar la cantidad y fuerza de sitios ácidos por gramo de material. Este análisis se realizó en un equipo de la marca Bel Japan, modelo Belcat. El método utilizado fue Bel-Estándar empleando como molécula sonda al amoniaco.

Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica de caracterización permite conocer la estructura del material, así como su composición elemental al estar acoplada a la espectroscopia de energía dispersiva.

Fisisorción de nitrógeno

Se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales del material sólido en un equipo Quantachrome Autosorb. La muestra se de-gasificó a 200 °C durante 22 horas en atmósfera de nitrógeno. El área específica se determinó por el método BET, la distribución de tamaño de poro promedio (PSD, por sus siglas en inglés) se calculó por el método BJH con la isoterma de desorción y, el volumen de poro total específico se calculó a P/Po = 0.99282.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

En la figura 2 se presenta el difractograma a bajo ángulo de la muestra Cu/SBA-15-F200, donde se pueden apreciar las principales difracciones (100) a 2θ = 1°; (110) a 2θ = 1.6° y (200) a 2θ = 1.9° que son características de la sílica mesoestructurada SBA-15 (Zhao et. al., 1998).

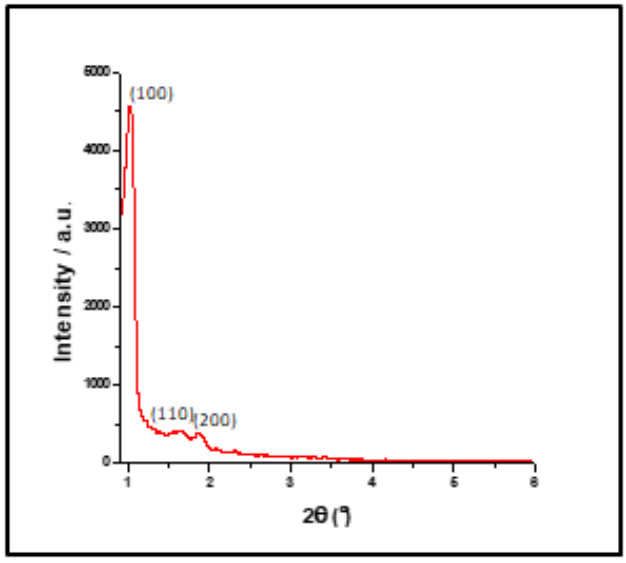


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo de la muestra Cu/SBA-15-F200.

En la figura 3 se presenta el difractograma del material Cu/SBA-15-F200 a altos ángulos, en donde se puede observar que solo aparece el pico $2\theta \cong 22°$ que es característico de la sílice amorfa. No se observan más picos que pudieran indicar la presencia de óxido de cobre (Taguchi, 2005).

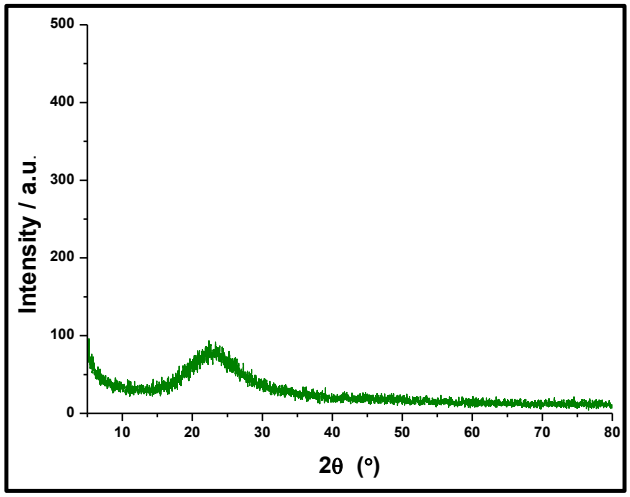


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X a alto ángulo de la muestra Cu/SBA-15-F200.

Termodesorción programada de amoniaco

En la tabla 1 se presenta la distribución de sitios ácidos en milimoles de NH_3 por gramo de material a la temperatura de desorción de amoniaco.

Se observa que la mayor cantidad de estos sitios activos son fuertes pues la mayor cantidad de amoniaco desorbido de 4.84256 mmol NH_3/g_{mat} está entre 444 y 500 °C.

Tabla 1. Distribución de sitios ácidos del material Cu/SBA-15-F200.

No.	T (°C)	mmol/$g_{material}$
1	274	0.065556
2	365	0.175797
3	444	2.323332
4	500	2.519228

Microscopía electrónica de transmisión

Los resultados del análisis elemental llevado a cabo por espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) del material Cu/SBA-15-F200, se realizaron por cuadruplicado. A partir de estos datos, se determinó la cantidad de cobre promedio dispersado en la SBA-15, obteniéndose 0.476962 mmol Cu/g_{mat}; lo cual demuestra que por medio de la química Fenton es posible incorporar cobre en la sílice SBA-15.

En la figura 4 se presenta uno de los espectros EDS obtenidos del análisis elemental de la muestra Cu/SBA-15-F200, que da evidencia de la presencia de cobre.

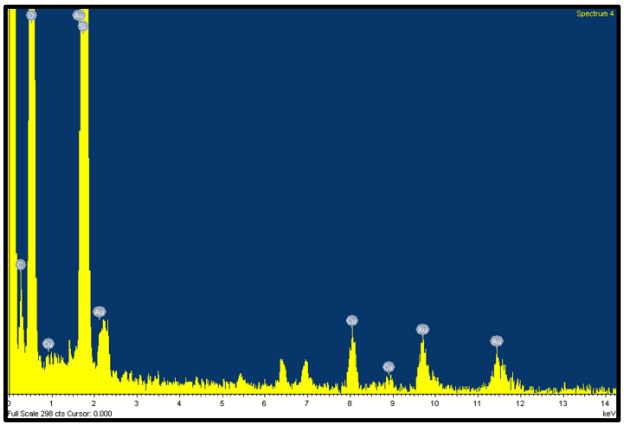


Figura 4. Espectro EDS del material Cu/SBA-15-F200.

En la figura 5 se tiene la micrografía de Cu/SBA-15-F200 a una escala de 10 nm con una magnificación de 600000X, donde se puede observar el arreglo hexagonal de los poros P6mm.

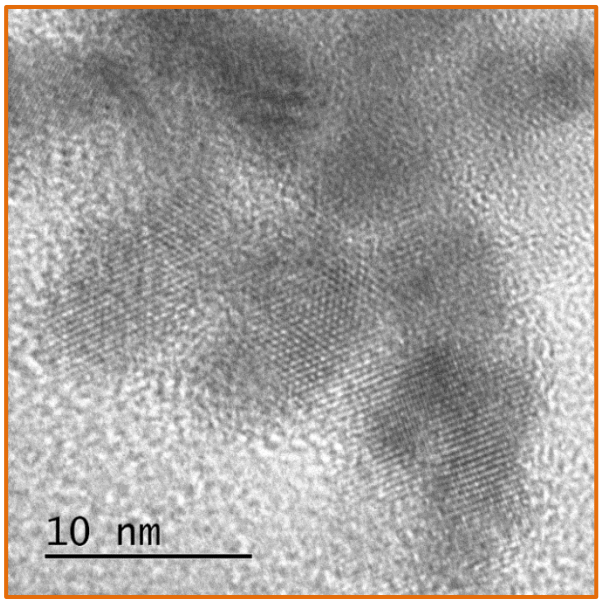


Figura 5. Micrografía TEM de Cu/SBA-15-F200 a una escala de 10 nm con magnificación de 600000X.

Mientras que en la figura 6 se muestra la micrografía TEM de Cu/SBA-15-F200 a una escala de 100 nm con magnificación de 60000X, donde se pueden apreciar los canales longitudinales del nanomaterial.

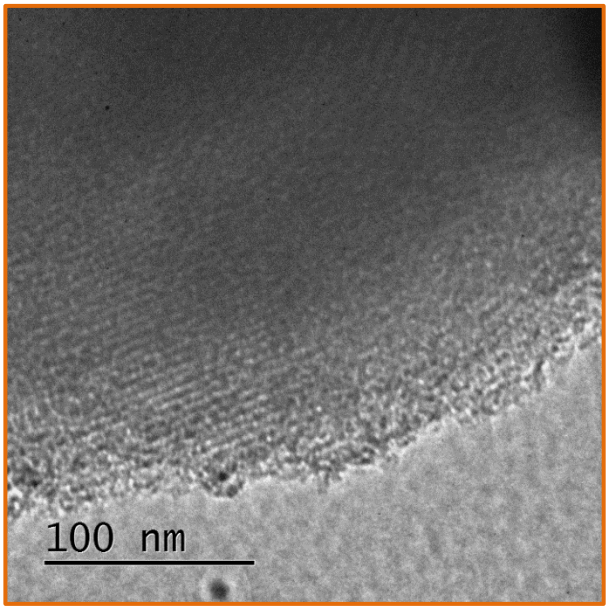


Figura 6. Micrografía TEM de Cu/SBA-15-F200 a una escala de 100 nm con magnificación de 60000X.

Fisisorción de nitrógeno

La tabla 2 resume las propiedades texturales de la SBA-15 calcinada a 550 °C como referencia comparativa con el material Cu/SBA-15-F200, donde para este material con cobre se obtuvo una muy alta área específica calculada por el método BET de 1,698.00 m^2/g en comparación con la SBA-15-C con un área de 877.5 m^2/g. En la distribución de tamaño de poro promedio también se observa diferencia, obteniéndose 5.67 nm para el material calcinado mientras que para el Cu/SBA-15-F200 se obtuvo 3.38 nm. El volumen de poro total de 1.23 cm^3/g para la SBA-15-C y de 1.68 cm^3/g para el Cu/SBA-15-F200. Estos resultados de las propiedades texturales sugieren que utilizar la química Fenton para preparar un material Cu/SBA-15-F200 tiene un efecto positivo ya que se obtuvo un material con una gran cantidad de área específica, un volumen de poro total más grande y una distribución de tamaño de poro promedio menor que el material calcinado.

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales SBA-15 calcinado a 550 °C (SBA-15-C) vs Cu/SBA-15-F200.

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{p\ total}$ (cm^3g^{-1})	PSD (nm)
SBA-15-C	877.50	1.23	5.67
Cu/SBA-15-F200	1,698.00	1.68	3.38

En la figura 7 se presentan las isotermas de la SBA-15-C (A) y Cu/SBA-15-F200 (B), donde claramente se observa que ambas isotermas son del tipo IV, lo cual indica que son características de los materiales mesoporosos. El lazo de histéresis que presenta la isoterma del Cu/SBA-15-F200 con una rama de desorción muy empinada es del tipo H2(a) (ver figura 7 B) que se atribuye a poros bloqueados o percolación en los cuellos de los poros o a la evaporación inducida por la cavitación. Mientras que la isoterma de la SBA-15-C presenta un lazo de histéresis tipo H2(b) que también está asociado al bloqueo de los poros, pero la distribución de tamaño de los poros es mucho más grande (ver figura 7 A y tabla 2) (Thommes et al., 2015). Ambos tipos de lazo de histéresis indican que los cuellos de los poros están siendo bloqueados En el cuadro interior de cada una de las isotermas de la figura 7, se muestra la gráfica de la distribución de tamaño de poro promedio, en la cual se observa una distribución unimodal.

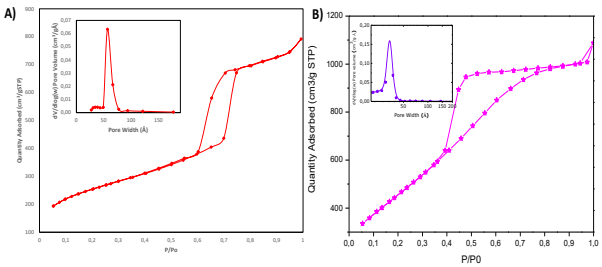


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de (A) SBA-15 calcinada; (B) Cu/SBA-15-F200 preparado por medio de la química Fenton. El cuadro interior muestra la distribución de tamaño de poro promedio.

Conclusiones

Se logró la síntesis del material Cu/SBA-15-F200 por medio de un método fácil que permite en un solo paso la incorporación de cobre y la remoción del surfactante de la meso-fase de la SBA-15. Esto fue posible gracias a la potencialidad de la química Fenton, en dónde el cobre realiza la función de agente oxidante para generar los radicales •OH provenientes del peróxido de hidrógeno, que son los responsables de la degradación del surfactante para generar la mesoporosidad de la SBA-15 y a su vez, dispersar el cobre en este material mesoestructurado.

La microscopía electrónica de transmisión acoplada a la espectroscopía de energía dispersiva demostró pruebas fehacientes de la incorporación del cobre en la mesoestructura de la SBA-15.

La difracción de rayos X a bajo ángulo, así como la fisisorción de nitrógeno, demostraron que se logró sintetizar un material mesoestructurado, Cu/SBA-15-F200, altamente ordenado con excelentes propiedades texturales.

La quimisorción de amoniaco mostró que el material Cu/SBA-15-F200 tiene sitios ácidos activos que hacen de este material un catalizador con alto potencial para ser empleado, por ejemplo, en procesos de oxidación avanzada.

Agradecimientos

Los autores dan su profundo agradecimiento a:

Laboratorio de DRX de la división de CBI, UAM-Azcapotzalco.

Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión de la división de CBI, UAM-Iztapalapa.

Laboratorio de Química Aplicada por el análisis TPD-NH_3.

Al CONAHCyT por la beca otorgada a Grethel Mendoza Gutiérrez, adscrita al programa de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales.

Referencias

Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans*. 65, 899-910.

López Pérez, L. (2014) Studies on porosity control and stabilization of mesoporous silicas and aluminas. University of Groningen, The Netherlands. ISBN: 978-90-367-6781-1.

López Pérez, L. Ortiz Iniesta, M. J. Zhang, Z. Agirrezabal-Telleria, I. Santes, M. Heeres, H. J. and Melián-Cabrera I. (2013). Detemplation of soft mesoporous silica nanoparticles with structural preservation. *J. Mater. Chem. A,* 1, 4747-4753.

Lou, Z. Wang, R. Sun, H. Chen, Y. Yang, Y. (2008). Direct synthesis of highly ordered Co-SBA-15 mesoporous materials by the pH-adjusting approach. *Micropor. Mesopor. Mat.* 110, 347-354.

Miao, K. K. Luo, X. Wang, W. Guo, J. Guo, S. Cao, F. Hu, Y. Chang, P. Feng, G. (2019). One-step synthesis of Cu–SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance. *Micropor. Mesopor. Mat*. 289, 109640

Santana, R. M. d. Charamba, L. C. V. Nascimento, G. E. d. Oliveira, J. G. C. d. Sales, D. C. S. Duarte, M. M. M. B. Napoleão, D. C. (2019). Degradation of textile dyes employing advanced oxidative processes: kinetic, equilibrium modeling, and toxicity study of seeds and bacteria. *Water Air Soil Pollut,* 230:136.

Taguchi, A., Schüth, F. (2005). Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. *Micropor. Mesopor. Mat*. 77, 1-45.

Thommes, M. Kaneko, K. Neimark, A. V. Olivier, J. P. Rodríguez-Reynoso, F. Rouquerol, J. Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry,* 87(9-10): 1051-1069.

Wu, S. Han, Y. Zou, Y.C. Song, J.W. Zhao, L. Di, Y. Liu, S.Z. Xiao, F.S. (2004). Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the "pH-Adjusting" Method. *Chem. Mater.* 16, 3, 486-492.

Zhao, D. Y. Feng, J. Huo, Q. Melosh, N. Fredrickson, G. H. Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279, 548-552.

Material híbrido a base de MgAl-Cloxacilina para la inhibición de *Salmonella Typhi*

Moreno Barrueta Emily[1], Fonseca Chan Miguel Angel[1], Sánchez Torres Sarahi[1], Santana Cruz Alejandra[1*], Flores Moreno Jorge Luis[1], Guerra González Roberto[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciencias básicas e ingeniería, Avenida Francisco J. Múgica S/N, Morelia, Michoacán, C.P. 58030, México.

*Autor para correspondencia: sca@azc.uam.mx ORCID *:0000-0001-8951-8145

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
09/octubre/2023

Palabras clave:
Bacteria,
material hibrido,
inhibición

Keywords:
Bacteria,
hybrid Material,
inhinibition

RESUMEN

Gracias al espacio interlaminar que poseen los hidróxidos dobles laminares, estos pueden actuar como matrices inorgánicas biocompatibles, hospedadoras de moléculas orgánicas, en específico fármacos, para mejorar la liberación o bien proteger de condiciones adversas. En este trabajo se estudió la síntesis del material híbrido MgAl-Cloxacilina para la inhibición de *Salmonella typhi*. Los materiales híbridos consistieron en la asociación de un hidróxido doble laminar inorgánico a base de MgAl, obtenido por el método de coprecipitación, con la molécula orgánica de cloxacilina, intercalada por el método de reconstrucción, los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia de IR por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. La eficiencia de estos materiales fue probada en la evaluación de la actividad antibacterial de cultivos de cepas de *Salmonella typhi*. Se determinó que solo el material híbrido MgAl-Cloxacilina inhibió el crecimiento bacteriano en un 25% en 2 horas. Por lo tanto, la intercalación de cloxacilina juega un papel esencial en la inhibición de *Salmonella typhi*, considerando que la matriz inorgánica MgAl no exhibió propiedades antibacterianas.

ABSTRACT

Thanks to the interlaminar space that the lamellar double hydroxides have, they can act as biocompatible inorganic matrices, hosts of organic molecules, specifically drugs, to improve the release or protect against adverse conditions. In this work, the synthesis of the MgAl-Cloxacillin hybrid material was studied to inhibit *Salmonella typhi*. The hybrid materials consisted of the association of an inorganic MgAl-based layered double hydroxide obtained by the coprecipitation method with the organic molecule of cloxacillin, intercalated by the reconstruction method, which were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. The efficiency of these materials was tested by evaluating the antibacterial activity of cultures of *Salmonella typhi* strains. It was determined that only the MgAl-Cloxacillin hybrid material inhibited bacterial growth by 25% within 2 hours. Therefore, the intercalation of Cloxacillin plays an essential role in inhibiting *Salmonella typhi*, considering that the inorganic matrix MgAl did not exhibit antibacterial properties.

Introducción

Actualmente, los fármacos o moléculas biológicamente activas (MBA) presentan distintas problemáticas para cumplir con su función. La primera es una inadecuada administración debida a varios factores; por exceso, debido a la gran toma de dosis sin necesitarla para eliminar el problema presentado por algún microorganismo dañino para el organismo, ocasionando daños secundarios debido a que la MBA no llega al sitio adecuado, dañando otros órganos; por ausencia, debido a una mala administración fuera de tiempo provocando que los microorganismos se vuelvan resistentes debido a la reproducción constante de este mismo. La segunda problemática es la contaminación provocada por el exceso de consumo. Distintos estudios han demostrado que trazas de los antibióticos son eliminados en eses y orina durante el tratamiento biológico en humanos, ingresando a los recursos hídricos a través de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Balcioglu & Ötker, 2004), como estos compuestos no son biodegradables (Alaton, Dogruel, Baykal, & Gerone, 2004), no se eliminan de manera efectiva a través de los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales municipales, ocasionando graves problemas. Finalmente, se debe considerar las condiciones óptimas para el almacenamiento y la estabilidad de las MBA como los problemas más comunes en el rubro.

Debido a lo anterior la comunidad científica se ha visto en la necesidad de buscar nuevas estrategias. En los últimos años, los nanohíbridos orgánico-inorgánicos, en los cuales se combinan de manera homogénea moléculas orgánicas biológicamente activas con materiales inorgánicos, han cobrado gran importancia en muchos campos. De manera particular, los sistemas basados en la asociación de moléculas funcionalizadas biológicamente y materiales inorgánicos bidimensionales biocompatibles han recibido gran atención en la última década (Oh, Biswick, & Choy, 2009) para solventar cada una de las problemáticas mencionadas. Una alternativa a la parte inorgánica del material híbrido son los hidróxidos dobles laminares (HDL), debido a sus propiedades de biocompatibilidad, intercambio iónico y efecto memoria.

La cloxacilina es catalogada como una penicilina resistente a las β-lactamasas (penicilina aniestafilococcicas), y clasificada como una penicilina isoxazólica, debido a su estructura molecular, es altamente eficaz contra Gram positivo, gracias a su mecanismo de acción, en el cual, se inhibe la síntesis del peptidoglicano de la pared celular, ocasiona la muerte celular (Calderón, Rodríguez & Taborda, 2010).

Su biodisponibilidad máxima según el Centro colaborador de la Administración Nacional de Medicamentos (2014) es notoriamente baja (32%), siendo excretada sin transformaciones mediante la orina en un 51 %.

En este trabajo se busca la síntesis y evaluación del material híbrido basado en MgAl(O) con la MBA de cloxacilina. Evaluando el proceso de liberación y la actividad frente a bacterias de *Salmonella Typhi*.

Metodología

Síntesis del material híbrido

Primero se sintetizó el hidróxido doble laminar a base MgAl por el método de coprecipitación de sales metálicas en condiciones de alta sobresaturación. Para ello se prepararon 100 mL de una solución que contenía cantidades apropiadas de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, manteniendo una concentración de 1 M. En un segundo paso, sobre la solución metálica se adicionó una solución que contenía K_2CO_3 y KOH, en una concentración total 2 M, hasta alcanzar un pH igual a 9., se deja añejar a 80 °C durante 18 h. El precipitado obtenido se lavó con agua desionizada, se secó a 120 °C durante 12 h en una estufa.Después, los HDL de MgAl se sometieron a un tratamiento térmico en flujo de N_2, con una velocidad de calentamiento 5 °C min^{-1} a 450 °C, donde se mantuvo por 5 h para obtener el óxido mixto MgAl(O) (Lima, Flores, Cruz, Leyva & Krötzsch, 2013), después de enfriarse a temperatura ambiente, se tomaron 0.3 g del óxido mixto de MgAl(O) y se colocó en un matraz 3 bocas con una solución previamente burbujeada con Ar, que contenía 4.8 mmol del anión de interés proveniente de la cloxacilina a pH=10, La suspensión se mantuvo en agitación por 7 días, el sólido se separó de la solución por centrifugación, para finalmente secarlo a 45 °C durante 24 h.

Caracterización de los materiales

El análisis por difracción de Rayos-X del material híbrido se obtuvo en un difractómetro Philips X´PERT PRO, analizadas en un intervalo de 3.5-80 (2θ) y con longitud de onda de CuKα1= 1.5418 Å, voltaje de 45 kV y amperaje de 40 mA.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. Con una región de análisis de 4000-400 cm^{-1}. Los espectros de IR se obtuvieron en el modo de transmitancia.

Los termogramas se obtuvieron en el equipo AT instruments modelo STD Q600, con una atmósfera controlada de N_2 y temperaturas de 25 hasta 775 °C.

Las micrografías se obtuvieron de un microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 V (Zeiss), con aumentos desde 20 KX a 80 KX.

Evaluación de los materiales híbridos

Las cepas bacterianas adquiridas del Laboratorio Estatal de Salud Pública localizado en Morelia, Michoacán fueron *Salmonella typhi* CDC 99.

Primero se procedió a sacar un estándar de concentraciones de bacterias en UFC, denominado como estándar de McFarland, el cual de acuerdo a la norma de CLSI se calcula usando una longitud de onda de 625 nm a una absorbancia de entre 0.8 y 0.125 nm. Usando como blanco solución salina estéril al 0.85%. El estándar (Std.) se preparó mezclando 0.5 mL 1% de $BaCl_2$ y 9.95 mL 1% H_2SO_4, que es equivalente a 0.5 MF o $1x10^8$ UFC.

Para realizar la evaluación de la actividad antibacterial del material híbrido se preparó 500 mL de agar MacConkey y se esterilizó a 121 °C por 15 min. Se vertió el agar en placas Petri, se dejó enfriar y posteriormente se sembró la cepa S. thypi en forma de extensión por toda la placa usando hisopos estériles, así mismo se adicionó concentraciones conocidas de material y se incubaron a 37 °C por 72 h. Como control, se usó una placa inoculada con cultivo sin material bactericida, al comienzo y al final, la temperatura de incubación fue de 37 °C por 24 h en atmosfera aeróbica.

Se determinó el crecimiento de las bacterias en presencia del material híbrido. Para ello, se valoró la capacidad bactericida de los materiales en relación con el tiempo y la CMB (Concentración Mínima Bactericida) promedio. Se enfrentó un inóculo normalizado a concentraciones fijas de antimicrobiano en un caldo. Se inoculó 1 mL de muestra de los sistemas líquidos con bacterias (*S. typhi*), en 9 mL de caldo de soya tripticaseína al 4 % contenido en tubos de ensaye con tapa rosca. Se agregó una cantidad de material biocida (0.005, 0.01, 0.015 g) a cada tubo incubándose a 37 °C con agitación a 100 rpm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 min). Las muestras tomadas se sembraron en cajas Petri con 20 mL de agar MacConkey por la técnica de estriado en placa. Las placas fueron incubadas invertidas a 37 °C por 24 h en atmósfera aeróbica y se realizó el conteo de colonias (Santana-Cruz, 2014).

Resultados y discusión

Material híbrido MgAl-C

Para el análisis estructural del material de MgAl calcinado y después reconstruido con cloxacilina, se analizó por difracción de rayos-X (Figura 1).

Se puede observar que existe un material reconstruido con cristalinidad. Se muestra una reflexión a menor ángulo (2θ) y corresponde al plano basal (003), definida como la distancia entre dos láminas contiguas análogas al plano (001). La reflexión (003) es la de mayor intensidad, ya que es un material cristalino, se pueden observar reflexiones armónicas en los planos (006) y (009).

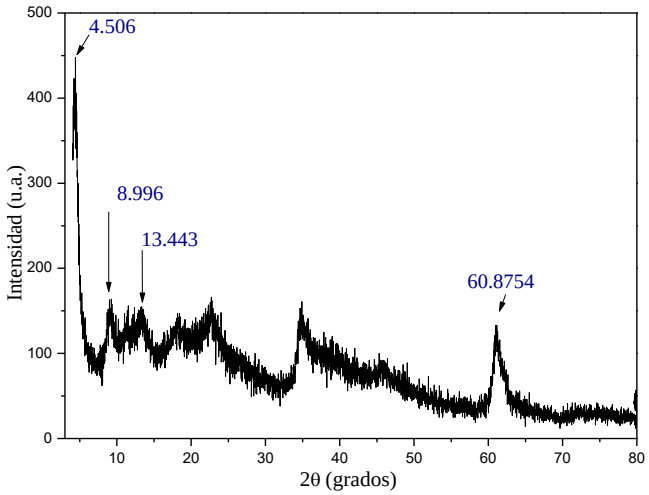


Figura 1. Difractograma de rayos-X de MgAl-C.

La distancia interlaminar se determinó por la ecuación de la ley de Bragg en el plano 003, obteniendo un valor de d003 = 19.54 Å, esto indica que efectivamente se encuentra intercalado la cloxacilina en la región interlaminar.

Para la determinación de la posible orientación del ion de cloxacilina intercalada entre las láminas de MgAl hidroxiladas se parte de la simulación del tamaño de la cloxacilina sódica. Tomando en cuenta que la cloxacilina modelada en Chem3D muestra una longitud de 10.178 Å, altura de 7.945 y 6.607 Å de ancho, es pertinente tomar la distancia más grande que es de 10.178 Å, teniendo en cuenta que esta distancia es la que está en forma paralela al ion carboxilo.

La unión de las láminas y de la cloxacilina es por fuerzas de atracción, la atracción se da por la carga del ion cloxacilina, la carga se forma por la ionización de la cloxacilina sódica, que al desprotonar el sodio forma un ion carbonilo, este ion con carga negativa es atraída por la carga positiva de las láminas.

En el modelo esquemático del material híbrido intercalado con cloxacilina se puede observar un espacio interlaminar de 14.78 Å, la distancia en comparación con la dimensión de la molécula manifiesta una diferencia de 4.602 Å.

Esto da una suposición de que la molécula se presenta por bicapa. La molécula biológicamente activa está situada entre láminas, de forma contraria una de otra e inversa una de otra, esto es para generar la mínima energía tanto a las láminas como a la molécula.

La unión entre láminas es por el enlace azufre-azufre que se forma con dos moléculas de cloxacilina y la interacción por el ion del grupo carboxilo entre láminas, estas atracciones son las que mantienen unidas las láminas, debido a estas fuerzas de atracción las láminas son de menor tamaño, ya que el crecimiento de cristales se ve afectado por la inestabilidad y la intensidad de las fuerzas de atracción.

El espectro de IR de MgAl-C comparado con el espectro de MgAl (Figura 2) se puede observar un incremento en el número de bandas presentes en el material híbrido que en HDL consecuencia de la presencia de mayor número de grupos funcionales de la molécula biológicamente activa.

En específico las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico pertenecen a los grupos funcionales carbonilo del ion carboxilo (COO-) de las MBA a 1590 y 1384 cm^{-1}, la banda de vibración a 1384 cm^{-1}, pertenece a los enlaces C-N y N-H del grupo amida secundaria, los cuales no son observados en MgAl, lo cual permite corroborar la intercalación.

Además, las vibraciones de grupos OH- (νOH) de las moléculas de agua fisisorbidas y los hidroxilos de las láminas en 1400 cm^{-1}. Las bandas de vibración en la región entre 1000 a 450 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de M-O y O-M-O que son las vibraciones de los oxígenos que están coordinados a los iones metálicos, estas vibraciones presentan dos bandas, en el caso de la intercalación con cloxacilina sódica está en 751 y 667 cm^{-1}, si se compara con la intercalación de cloruros, existe un desplazamiento, ya que las fuerzas de enlace cambian en función de las interacciones de los iones intercalados.

Las bandas de los enlaces S-S, C-S del espectro de IR de MgAl-C se encuentran en la región de 715 a 500 cm^{-1}, estas vibraciones corresponden a la cloxacilina intercalada entre láminas, las de interés son las vibraciones S-S, la cual confirma la intercalación de bicapa mismos que mantienen unidas las láminas.

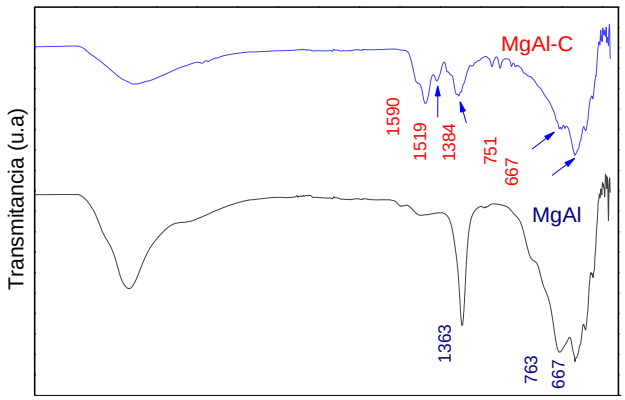


Figura 2. Espectro de IR de MgAl-Cl y MgAl referencia.

El TGA de MgAl-C (Figura 3), muestra una primera pérdida de peso a ~120 °C, esta pérdida corresponde a moléculas de agua fisisorbidas en las capas superficiales del material híbrido; la perdida hasta 230 °C corresponde a agua interlaminar, la pérdida hasta 500 °C corresponde a la descomposición de cloxacilina interlaminar y a la pérdida de los grupos hidroxilo laminar, y la región del TGA después de 500 °C presenta la formación de óxidos mixtos. La pérdida que se obtuvo en este material fue de aproximadamente del 63 % en peso de la muestra total. Y finalmente el 37 % de material que quedo es por la formación de óxidos mixtos.

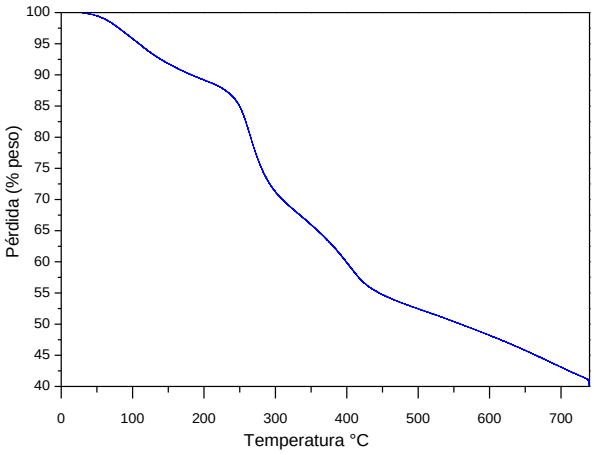


Figura 3. Análisis TGA de MgAl-Cloxacilina.

La morfología superficial de MgAl-C se obtuvo con el microscopio de barrido de electrones, la micrografía se obtuvo por electrones secundarios, donde muestra menos grados de cristalinidad, esto se debe a la intercalación de material orgánico dentro de las láminas, mostrando irregularidad en el crecimiento de cristales (Figura 4).

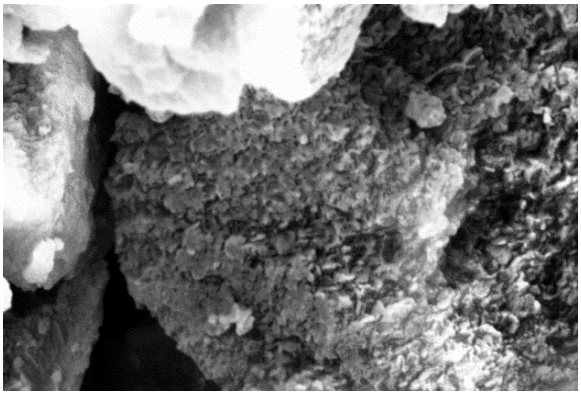


Figura 4. Análisis por MEB a 50 kX de MgAl-C.

Evaluación del material híbrido

Para la evaluación antibacterial, se analizaron solo tres materiales, uno que mostrará intercalación, que fue MgAl-C, y el segundo material se decidió en función de comparar el material inicial, por lo tanto se analizó el MgAl, además de probar el óxido mixto MgAl(O); esto con el fin de observar y confirmar que las matrices no afectan la actividad bactericida frente a *S. typhi*, solo de la MBA intercalada y que el óxido no muestre efecto antibacterial sobre el sistema.

En la tabla 1, se muestran los valores de la CMI y de la CMB de los dos materiales híbridos y de referencia, contra cepas de *S. typhi*., utilizando el método de diluciones y siembra en agar, respectivamente. Con fines de reproducibilidad las determinaciones se hicieron por triplicado para cada material. Los valores reportados son el promedio de las CMI y CMB, en caldo y agar Mueller Hinton (MH) respectivamente.

La turbidez en los tubos inoculados, permitió determinar la CMI después de las 24 horas de exposición de las bacterias frente al material híbrido. La cuantificación de colonias bacterianas que crecieron en placas con agar *MH*, se realizó después de 2, 4, 8, 18 y 24 horas de incubación a 37 °C.

Tabla 1. CMI y CMB determinadas para los materiales híbridos y de referencia sobre cepas de *S. typhi.*

Material	*S. thypi*	
	CMI (mg/mL)	CMB (mg/mL)
MgAl(O)	----	----
MgAl-C	5.5	6.5
MgAl	----	----

Según los resultados el material de referencia MgAl(O) no presentan ninguna actividad biológica contra la *S. typhi*, pues tanto la CMI como la CMB son nulas. Así también para el material inicial (MgAl) no hay ninguna actividad. Por lo tanto, si los materiales híbridos presentan actividad biológica contra esta cepa, se puede afirmar que esta debe atribuirse al material híbrido como tal, y si tampoco presenta el material inicial de MgAl, se puede afirmar que la intercalación de la cloxacilina en el material híbrido de MgAl-C si es importante en el material.

La valoración del efecto bactericida de los materiales se realizó al medir la viabilidad celular a los 0, 5, 30, 60, 90 y 120 minutos después de la exposición e incubación de las bacterias con los distintos materiales (Tabla 2). La pauta de administración de los materiales bactericidas está en función de la CMB promedio determinada para cada bacteria. Las pruebas se realizaron por triplicado en placas con agar McConkey. Los resultados corresponden a la media de los tres experimentos, en promedio.

Los resultados obtenidos muestran que el material inicial para la intercalación MgAl(O), y el MgAl no presentan inhibición sobre la cepa de *S. typhi*, el porcentaje aumenta conforme pasa el tiempo, sin embargo, en el material MgAl-C el porcentaje de inhibición desciende hasta un 75%. Es importante mencionar que para 2 horas el haber inhibido un 25%, es un buen parámetro debido a la dificultad de lograr inhibir a la bacteria de S. *typhi*.

Tabla 2. Porcentaje de colonias de *S. typhi* que se inhibieron frente a los materiales a base de HDL MgAl.

Tiempo	MgAl(O)	MgAl	MgAl-C
0	100	100	100
5	103	102	95
15	110	109	90
30	116	114	89
60	120	120	85
90	124	121	80

Conclusiones

Se logró sintetizar al material híbrido MgAl-C por el método de reconstrucción, se comprobó a través de las diferentes técnicas de caracterización.

Para la evaluación antibacterial el MgAl y su óxido mixto, tomados como materiales de referencia, no presentaron actividad antibacteriana alguna frente a cepas de *S. typhi*, pero sí desaceleran la proliferación bacteriana.

El material híbrido se comportó como agente antibacteriano contra cepas de *S. typhi*: específicamente como agente bactericida.

En dos horas fue posible inhibir el crecimiento de *S. typhi*, en un 25%, es necesario realizar más pruebas en tiempos más largos para determinar el tiempo preciso de la inhibición total de la bacteria.

Referencias

Balcioglu I. A., Otker M. (2004). Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O_3, O_3/H_2O_2, and O_3/UV processes. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*., 28: 325-331.

Alaton I. A., Dogruel S., Baykal E., Gerone, G. (2004). Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environmental management*., 73(2): 155-163.

Calderón A., Rodríguez V., Taborda R. (2010). Implementación de una asociación antibiótica intra-mamaria al secado como control de la mastitis bovina en sistemas doble propósito. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*., 13(1): 49-56.

Lima E., Flores J., Cruz A. S., Leyva G. G., Krötzsch E. (2013). Controlled release of ferulic acid from a hybrid hydrotalcite and its application as an antioxidant for human fibroblasts., *Microporous and Mesoporous Materials*., 181: 1-7.

Oh J. M., Biswick T. T., Choy J. H. (2009). Layered nanomaterials for green materials. *Journal of Materials Chemistry*., 19(17): 2553-2563.

Santana, A. (2014). Materiales híbridos como bactericidas de *Escherichia coli.* Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México.

Liberación controlada del ácido sinápico mediante una hidrotalcita híbrida y su actividad antioxidante

Sánchez Torres Sarahi[1], Moreno Barrueta Emily[1], Santana Cruz Alejandra[1], Flores Moreno Jorge Luis[1], Ruiz Hernández Itan Homero[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciencias básicas e ingeniería, Avenida Francisco J. Múgica S/N, Morelia, Michoacán, C.P. 58030, México.

*Autor para correspondencia: sca@azc.uam.mx ORCID *:0000-0001-8951-8145

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
05/octubre/2023

Palabras clave:
Antioxidante,
hidrotalcita,
ácido sinápico

Keywords:
Antioxidant,
hydrotalcite,
sinapic acid

RESUMEN

Los aniones de ácido sinápico se intercalaron en la región interlaminar del hidróxido doble en capas de Zn-Al, mediante intercambio iónico siendo este el método más factible para la síntesis. El material generado por este proceso se caracterizó estructuralmente y se probó en dos aplicaciones importantes: de forma in vitro como agente de entrega en un sistema que imita las condiciones biológicas durante un periodo de tiempo determinado evidenciando la capacidad que tiene para ser un nanotransportador y como antioxidante mediante la optimización del ensayo 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) en condiciones normales, para obtener el porcentaje de inhibición como captador de radicales libres.

ABSTRACT

The sinapic acid anions were intercalated in the interlaminar region of the double hydroxide in Zn-Al layers, by means of ion exchange, this being the most feasible method for the synthesis. The material generated by this process was structurally characterized and tested in two important applications: in vitro as a delivery agent in a system that mimics biological conditions for a given period of time, evidencing its ability to be a nanocarrier, and as an antioxidant by optimizing the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil (DPPH) assay under normal conditions, to obtain the percentage of inhibition as a free radical scavenger.

Introducción

Actualmente la búsqueda de matrices, orgánicas e inorgánicas, adecuadas para encapsular moléculas biológicamente activas (MBA) ha ido incrementado, debido a la necesidad de protegerlas de factores que alteren su integridad química. A medida que estos estudios avanzan, surgen nuevas necesidades para mejorar tanto la vía como la dosis de administración de las MBA en el organismo. Una necesidad específica, es proteger la MBA durante su paso por el tracto digestivo para que la liberación ocurra de manera sostenida y prolongada en el intestino, con el fin de reducir la frecuencia de ingesta (Rives et al., 2014). Se ha fijado gran atención en los sistemas bidimensionales biocompatibles, en específico los llamados hidróxidos dobles laminares (HDL); esto gracias a su gama de propiedades lo que les permite ser partícipes de una gran variedad de aplicaciones (Mishra et al., 2018).

Los HDL originalmente son un mineral tipo Hidrotalcita (HT) (Dana, James D. Dana n.d.), descubiertos en la naturaleza alrededor del año 1842, su composición química está representada por la fórmula general $[M^{II}_{1-x} M^{III}_{x} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} y^{-} H_2O]^{x-}$, donde M(II) y M(III) son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente y A^{n-} es un anión n-valente. Estos compuestos consisten en láminas octaédricas de tipo brucita cargadas positivamente, alternadas con capas intermedias que contienen aniones carbonato en el mineral natural u otros aniones intercambiables sintéticos similares a HT, junto con moléculas de agua (Skinner, 1963). En particular, si el anión es de naturaleza orgánica el nuevo material se considera un material híbrido debido a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes.

En los últimos años, se ha informado sobre la existencia de métodos sencillos y de bajo costo (Taylor, 1969; Birgül & Tasdemir, 2012; Evans & Duan, 2006) para preparar los materiales nanohíbridos (sólidos laminares) tal como la coprecipitación, el intercambio iónico y el efecto memoria.

Particularmente el intercambio iónico es un método comúnmente utilizado para esta síntesis, ha sido efectivo para la intercalación de diferentes tipos de aniones (Evans & Duan, 2006; Cunha et al., 2016; Kostadinova et al., 2016). El intercambio de huéspedes generalmente depende de las fuerzas electrostáticas entre las capas de HDL cargadas positivamente y los aniones en intercambio (Kuthati et al., 2015). Los aniones huésped, más comunes son NO^{-3}, Br^{-} y Cl^{-} (Rives et al., 2014), para evitar la intercalación de carbonatos.

La existencia de una interacción electrostática débil con las capas genera que estos aniones se pueden reemplazar fácilmente por aniones con una interacción electrostática más alta con las capas.

Teniendo como objetivo demostrar el uso potencial de ácido sinápico intercalado en HDL a base de ZnAl biocompatible. Llevando a cabo dos estudios in vitro para determinar la viabilidad de utilizar este material como antioxidante y también como un sistema prolongado de liberación.

Metodología

Síntesis del material

Se utilizó el método de hidrólisis de la urea para sintetizar ZnAl–NO_3 (Zn^{2+}/Al^{3+} = 2) doble capa de hidróxido (Pshinko et al., 2011). Brevemente, $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ se disolvieron en agua destilada y desionizada libre de CO_2. Luego, una mezcla de urea y amonio, se añadió nitrato y la mezcla se agitó magnéticamente. En un matraz fondo redondo de tres bocas equipado con reflujo condensador a 90 °C durante 10 h. El sistema fue purgado de CO_2 por gas argón burbujeante durante 1 h. El precipitado blanco se centrifugó durante 15 min, lavado con agua caliente desionizada y libre de CO_2 y finalmente secado a 120 °C durante 12 h en un horno. Después de preparar el HDL ZnAl-NO_3, el intercambio iónico en ZnAl, y de manera general, el ácido sinápico se disolvió en una mezcla etanol/agua libre de CO_2. Para asegurar la presencia de los aniones (provenientes de la deprotonación de la función ácido carboxílico del ácido sinápico) el pH de la solución se ajustó a 9. Seguido a esto, la solución se burbujeo durante 20 min con argón a fin de purgar y mantener una atmosfera inerte. Posteriormente se adiciono la proporción calculada del hidróxido doble laminar en su forma HDL-NO_3 que previamente se tenía sintetizada en el laboratorio. El burbujeo con argón se mantuvo durante 30 min para finalmente sellar el sistema y asegurar una atmósfera inerte. El sistema se dejó en agitación durante 4 días a temperatura ambiente. Luego de este tiempo, el sólido se separó por centrifugación y fue lavado con agua libre de CO_2 y etanol, pues evitó la competencia con los demás aniones o moléculas en la región interlaminar y por último fue secado a 35 °C durante 48 h (Jain et al., 1981).

Liberación Controlada

Previo a las pruebas de liberación se realizó una curva de calibración para poder determinar la cantidad de MBA liberada. Los resultados se reportan en una curva de porcentaje de liberación de MBA en función del tiempo.

Las pruebas de liberación se realizaron en un sistema buffer fosfato salino con pH=7.40, a una temperatura de 36.6 °C, manteniéndose en agitación constante dentro de una incubadora. Se uso una membrana de diálisis con los sistemas suspendidos en la solución salina. Tomándose alícuotas de la muestra en intervalos de tiempo durante varias horas, las cuales fueron analizadas mediante espectroscopia UV-vis.

Propiedad antioxidante

Para la actividad antioxidante se preparó una solución 0.1 mM de DPPH. Para la medición se tomaron distintas concentraciones de material hibrido. Brevemente, se pesaron y colocaron en viales ámbar, agregando DPPH (previamente preparada), las cuales fueron incubadas a 25 °C manteniéndose en agitación hasta la disolución de esta. A cada una de estas soluciones se le agrego etanol y se mantuvieron en agitación a T ambiente y en la oscuridad.

Resultados y discusión

Hidróxido Doble laminar

En la figura 1. se muestra el difractograma del sólido, así como la distancia interplanar d_{003}. Mediante la comparación con el patrón de difracción característico de la hidrotalcita. En la tabla 1. se muestra la distancia interlaminar y el parámetro de red c para el sólido ZnAl-NO_3, obtenidos por DRX, obedeciendo a la tendencia esperada según el tamaño del anión presente en la región interlaminar.

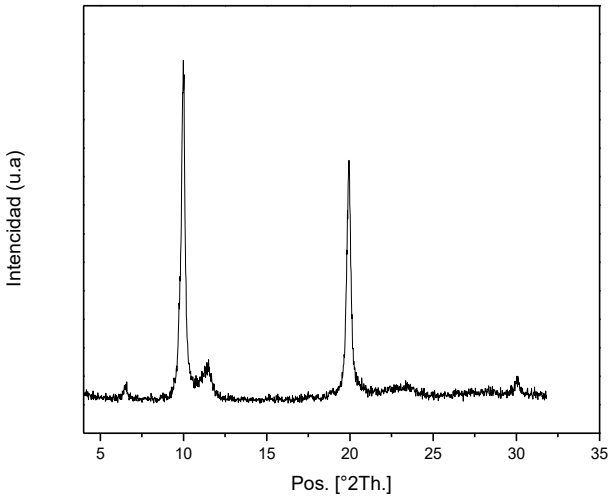


Figura 1. Difractograma del Hidróxido Doble Laminar ZnAl-NO_3.

Tabla 1. Parámetro de red c del HDL.

Solido	2θ (°)	d_{003} (Å)	Parámetro c (Å)
ZnAl-NO_3	9.86	8.96	26.88

El espectro infrarrojo mostrado en la figura 2. es congruente con lo reportado en la literatura. El sólido ZnAl-NO_3 muestra una banda de absorción ancha y muy intensa, centrada alrededor de 3445 cm^{-1}, que se atribuye a la frecuencia de vibración del modo de estiramiento αOH de los grupos O-H que forman las láminas tipo brucita, así como también es atribuible al mismo modo de vibración, pero de los grupos O-H del agua contenida en la región interlaminar.

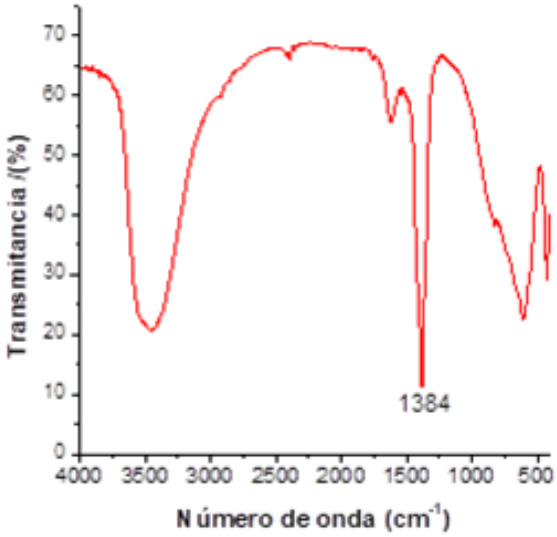


Figura 2. Espectro Infrarrojo del Hidróxido Doble Laminar ZnAl-NO_3.

La banda de absorción que se asocia al modo de vibración de flexión de los grupos O-H en las moléculas de H_2O aparece en 1616 cm^{-1}. El pequeño hombro situado alrededor de 3065 cm^{-1} se atribuye a la frecuencia del modo de vibración de los grupos O-H en las láminas. La región por debajo de 1000 cm^{-1} contiene bandas que se asignan a las vibraciones de los enlaces M-O y O-M-O que conforman la red. Finalmente, lo más importante en la caracterización del sólido es la presencia de la banda 1384 cm^{-1}, pues esta banda proviene de los modos de vibración de los aniones que residen en el espacio interlaminar. De esta forma, la primera banda situada a 1384 cm^{-1} para este sólido se le atribuye al modo de vibración 3 del grupo NO_3.

En la figura 3. se observa claramente el desplazamiento de la reflexión del plano 003 hacia 5.67° en 2θ, primer indicio de que se ha intercalado la MBA en su forma aniónica. Asimismo, se encuentran la reflexión armónica 006 en 11.17°. Lo anterior implica que la molécula se ha intercalado con orientaciones distintas.

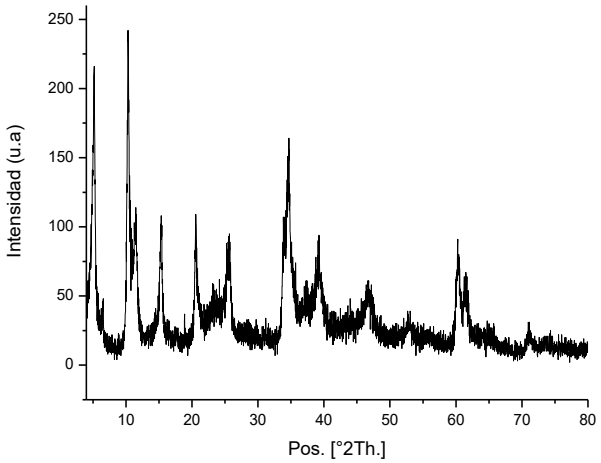


Figura 3. Difractograma del material ZnAl-NO_3–Ácido Sinápico.

Además, muestra la presencia de tres reflexiones entre los ángulos 30° y 40° en 2θ, que se atribuyen a las reflexiones características del ZnO.

Calculando la distancia interlaminar por la ecuación de la ley de Bragg en el plano basal (003), con la reflexión que muestra mayor intensidad, se obtiene un valor de d_{003}=14.524 Å y, por consiguiente, debido al tamaño de una lámina tipo brucita 4.8 Å, se obtiene una altura de galería de 9.7243 Å.

De igual forma, se muestran reflexiones después de los 60° en 2θ, las cuales equivalen a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y que pueden determinarse mediante el parámetro de celda a, de fórmula a=2d_{110}; donde d es calculada de la misma forma que la distancia interlaminar por la ley de Bragg y; el parámetro de red c, relaciona la distancia interlaminar a partir de la reflexión del plano basal (003), de fórmula c=3d_{003}. Así, los cálculos proporcionan los valores de los parámetros de celda a=3.0475 Å y c=43.5728 Å.

Por otra parte, se realizó la comparación entre la matriz y el material híbrido, con la MBA intercalada mediante espectroscopia IR.

En el espectro IR reportado en la figura 4, puede verse la presencia de un mayor número de bandas, correspondientes a los nuevos grupos funcionales que se han intercalado.

Existe una banda ubicada entre 3400 cm^{-1} y 3500 cm^{-1}, la cual está asociada a vibraciones de estiramiento y tensión de los grupos OH, en la capa del material híbrido; esta se encuentra seguida de una banda a 1640 cm^{-1}, atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces O-H.

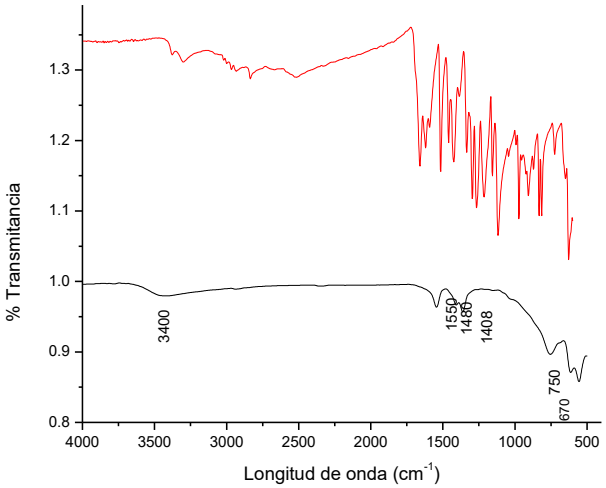


Figura 4. Espectro Infrarrojo del ZnAl-NO_3- – Ácido Sinápico.

El espectro de IR se encuentra en la región de la sustitución aromática, por su estructura, las señales se encuentran en 1550, 1408, 750 y 670 cm^{-1}. Así como un número de bandas por debajo de 1000 cm^{-1}, pertenecientes a las vibraciones de M-O y O-M-O, que son las vibraciones de los oxígenos que están coordinados a los iones metálicos y que, de igual forma, muestra un desplazamiento de las bandas.

Evaluación

La curva de espectrofotometría de la molécula del ácido sinápico que se muestra en la figura 5 presenta una de sus regiones de máxima absorción, mediante una comparativa de los diferentes números de onda, en un intervalo de 200 a 900 nm y a distintas concentraciones en un rango de 0 a 400 ppm.

Así, una máxima absorción para el ácido sinápico, detectada en el espectrofotómetro, ocurre a los 307 nm. Al graficar la concentración y la absorbancia a una longitud de onda, se obtiene una regresión lineal, definida por la ecuación y=0.0808x-0.2315 y un valor de correlación (r), igual a 0.9992

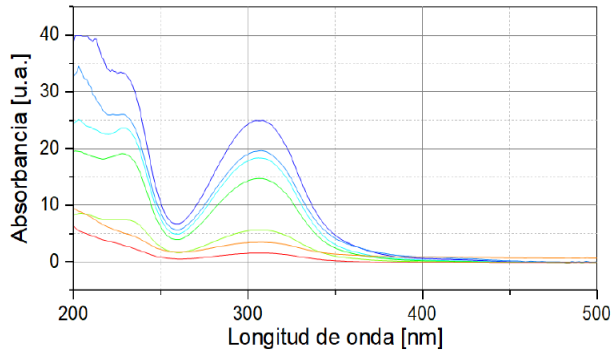


Figura 5. Espectro UV-Vis para soluciones de ácido sinápico.

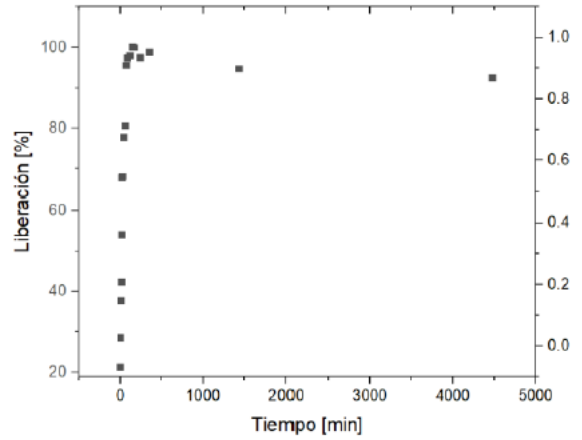


Figura 6. Liberación del material ZnAl-NO_3 - Ácido Sinápico.

Tal como se muestra en la figura 6. se obtuvieron resultados de 28.5 %, al haber transcurrido los primeros 5 minutos; 67%, antes de 30 minutos y el 100%, después de 150 minutos. Posteriormente, al aumentar los 150 minutos, la liberación finaliza con 92 % de liberación del total activo. Esto refleja valores decrecientes al haber alcanzado el 100%, lo cual se atribuye a una cristalización del sólido, que ha sido liberado inicialmente, así como al tiempo en el que se ha comenzado la liberación y las propiedades específicas del material híbrido.

Con esta evaluación se comprueba la habilidad de las matrices inorgánicas, para actuar como matrices huésped que logran encapsular una MBA y liberarla en un medio biológico, en proporción respecto al tiempo.

Finalmente, la actividad antioxidante es un método que se basa en medir la captación del radical libre DPPH por parte de la estructura antioxidante. Siendo este un radical estable que presenta en disolución un color violeta oscuro.

Una vez mezclado el radical y el antioxidante indica que a mayor captación del radical libre por parte del antioxidante, habrá una disminución de la absorbancia inicial en el DPPH, lo que conlleva una decoloración del color violeta inicial. Esta diferencia de absorbancia indica la capacidad antioxidante de la estructura de estudio.

Los resultados mostrados en la tabla 2. están expresados como porcentaje presentando buena capacidad antioxidante, con un promedio de 22.18 %. Estos datos nos indican que es importante conocer la cinética de la reacción y la capacidad del antioxidante para reaccionar con un radical específico; en el caso de la desaparición del radical DPPH que presenta una ecuación doble exponencial que sugiere la presencia de antioxidantes que actúan de forma rápida o lenta.

En este sentido, el ácido sinápico se considera con un efecto protector antioxidante y se evidencia en la **Tabla 2.** donde los valores obtenidos de absorbancia no varían a lo largo del ensayo, mostrando a tiempo cero un valor de absorbancia muy inferior al obtenido por el radical DPPH lo que se traduce en actividad antioxidante. Como la inactivación del radical se inicia tan pronto como se adiciona el material híbrido, no es viable la determinación directa de la absorbancia al tiempo cero, por lo que se evalúa la disminución de absorbancia a lo largo del tiempo

Tabla 2. Datos de absorbancia de la capacidad antioxidante.

Concentración (mg)	Absorbancia	% Cap. Antioxidante
$Dpph_{EtOH}$	11.53	
0.5	8.975	22.15958369
1	8.869	23.07892454
2	9.071	21.32697311
Promedio		22.18849378

Conclusiones

El conjunto de resultados y su análisis permite formular las siguientes conclusiones:

Se probó que el material obtenido por intercambio iónico (ZnAl-NO_3), logro reconstruirse y obtener el material hibrido HDL-AS requerido.

La caracterización y evaluación de los materiales, resultó indispensable para la determinación de lo anteriormente mencionado, así como de las características propias de cada material.

La evaluación de liberación controlada, reflejo el comportamiento de los materiales intercalados, en un medio que simula el pH y la temperatura fisiológica; en la que los materiales que contienen a la molécula huésped reflejan una mayor velocidad de liberación.

El HDL de partida, presento actividad antioxidante importante dejando en evidencia que el ácido sinápico es buen antioxidante.

Referencias

R., Adiga, K. C., & Pai Verneker, V. R. (1981). A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, 40, 71–79.

Kostadinova, D., Cenacchi Pereira, A., Lansalot, M., D'Agosto, F., Bourgeat-Lami, E., Leroux, F., Taviot-Guého, C., Cadars, S., & Prevot, V. (2016). Intercalation and structural aspects of macroRAFT agents into MgAl layered double hydroxides. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7, 2000–2012.

Kuthati, Y., Kankala, R. K., & Lee, C.-H. (2015). Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *Applied Clay Science*, 112-113, 100–116.

Pshinko, G. N., Kosorukov, A. A., Puzyrnaya, L. N., & Goncharuk, V. V. (2011). Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater. *Radiochemistry,* 53(3), 303–307.

Rives, Rives, V., del Arco, M., & Martín, C. (2014). Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Applied Clay Science*, 88-89, 239–269.

Skinner, B. J. (1963). The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. Yale University, 1837-1892. vol. 3, Silica Materials. Revised and enlarged by Clifford Frondel. Wiley, New York, ed. 7, 1962. xii + 334 pp. Illus. $7.95. Science, 139(3557), 821.

Taylor, H. F. W. (1969). Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, 37(287), 338–342.

Polímeros

Elaboración y caracterización de una membrana nanoestructurada de quitosano por electrohilado

Cruz Segundo Carlos Manuel[1*], Vásquez García Salomón Ramiro[1], Sánchez Orozco Raymundo[2], Flores Ramírez Nelly[3]

[1]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química. Av. Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria, Morelia, Mich. C.P. 58030. México.
[2]Tecnológico Nacional de México TecNM, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, División de Ingeniería Química. Carrerera Toluca – Atlacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín. Jocotitlán, Estado de México, C.P. 50700. México.
[3]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Av. Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria, Morelia, Mich. C.P. 58030. México.

*Autor para correspondencia: 2220337x@umich.mx ORCID *: 0000-0002-8250-8865

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
02/octubre/2023

Palabras clave:
Quitosano, electrohilado, membrana nanoestructurada

Keywords:
Chitosan, electrospining, nanostructured membrane

RESUMEN

El quitosano de naturaleza policatiónica y de alta actividad antibacteriana puede ser electrohilado para formar una membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), que sea económica, escalable a nivel industrial, ligera, de excelentes propiedades mecánicas, con ajuste en sus propiedades ópticas y funcionalidad, que puede usarse para el tratamiento de aguas. Así, el presente trabajo está enfocado en obtener una MNQt por electrohilado y compararla con una película de quitosano (PQt) obtenida por casting, para conocer los cambios moleculares (FT-IR), de hidrofilicidad (ángulo de contacto), estabilidad térmica (TGA/DSC) y cambios superficiales (SEM). Con MNQt, se observa la formación de fibras ultrafinas, con mayor incremento de hidrofilicidad, grupos OH´s y resistencia a la degradación térmica respecto a la PQt. Lo anterior indica que es posible obtener membranas de quitosano de mejor desempeño para el tratamiento de aguas. Como resultado, MNQT puede funcionar mejor para el tratamiento de agua residual en comparación con PQt.

ABSTRACT

Chitosan of polycationic nature and high antibacterial activity can be electrospun to form an economical chitosan nanostructured membrane (MNQt), scalable at an industrial level, lightweight, with excellent mechanical properties, with adjustment in its optical properties and functionality, which can be used for water treatment. Thus, the present work focuses on obtaining an MNQt by electrospinning and comparing it with a chitosan film (PQt) obtained by casting, to know the molecular changes (FT-IR), hydrophilicity (contact angle), thermal stability (TGA/DSC), surface changes (SEM). With MNQt, the formation of ultrafine fibers is observed with an increase in hydrophilicity, OH´s groups, and thermal degradation resistance when it is compared to the PQt. As result, the MNQT is able to perform better for water treatment compared to PQt.

Introducción

El quitosano es un biopolímero catiónico de una amplia variedad de aplicaciones, entre las que destaca su biocompatibilidad, biodegradabilidad y marcada actividad antibacteriana. Permitiendo el desarrollo de nanoadsorbentes selectivos para la eliminación de iones metálicos, tintes y pigmentos presentes en el agua (Cambell et al., 2022). Las membranas nanoestructuradas (MN) poseen un alto módulo, resistencia a la tracción, estabilidad térmica, baja expansión térmica y ajuste de sus propiedades ópticas-acústicas; siendo un soporte flexible en dispositivos electrónicos, recolección/almacenamiento de energía y tratamiento de aguas (Barhoum et al., 2017).

Por estas características, el generar una membrana de quitosano por electrohilado conduce a combinar las características del quitosano con aquellas que le ofrecen las membranas de diseño nanoestructurado. Así las membranas nanoestructuradas de quitosano (MNQt) pueden ser útiles para formar estructuras catiónicas antimicrobianas, plástica, resistente, transparente y biodegradable, que eliminen de colorantes y metales pesados comunes presentes en el agua (Barber et al., 2013).

Metodología

Preparación de la solución de quitosano para electrohilado y casting

Se preparó una solución de quitosano/NaOH (1/25 p/v), con NaOH al 50%, para hidrolizar el quitosano a 95 °C durante 48 h bajo agitación constante. La solución resultante se centrifugó por 25 min a 4000 rpm para separar el quitosano, el cual posteriormente se enjuagó con agua desionizada y se neutralizó con ácido acético al 70-80% en volumen, para finalmente ser secado en un horno de convección a 60 °C durante 16 h. A continuación, el quitosano se disolvió al 5 %p/v en AcOH al 90% a temperatura ambiente durante 48 h. Finalmente la solución obtenida fue sometida a dos procesos; electrohilado y el método de casting (Homayoni et al., 2009).

Membrana de quitosano por electrohilado (MNQt)

Para obtener la MNQt se emplearon parámetros específicos para producir fibras con un diámetro de ~140nm.

Los parámetros del electrohilado son; diámetro de la punta de la jeringa, la distancia punta-colector de la fibra, la velocidad de alimentación y el voltaje que tuvieron los valores de 0.7 mm, 16 cm, 8×10^{-2} mg/h (1.6 mm 3 /h) y 17 respectivamente (Homayoni et al., 2009).

Película de quitosano por casting (PQt)

Para obtener la PQt la solución se virtió en una caja petri para ser secada hasta peso constante a condiciones ambiente (25 °C) por 48 h, pasado el tiempo se introdujo a un horno de convección marca Memmert UF110plus, para ser secadas nuevamente a 60 °C durante 4 horas, para su posterior caracterización (Castro García & Vásquez García, 2020).

Caracterización de la MNQt y PQt

Para la membrana nanoestructurada (MNQt) y la película de quitosano (PQt), se determinaron los grupos funcionales-estructura molecular (FTIR), la hidrofobicidad (goniómetro), respuesta térmica (TGA-DSC) y la homogeneidad superficial y dispersión de hilado (MEB-EDS).

Espectrofotometría FT-IR

El análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo a temperatura y presión estándar en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400 con un rango de onda de 650 a 4000 cm^{-1} y 4 escaneos por medio de reflectancia total atenuada (ATR). Esta caracterización permitirá estudiar los grupos funcionales del quitosano sin tratar, quitosano hidrolizado, nanofibras y película de quitosano.

Ángulo de contacto

El análisis de la hidrofobicidad se realizó con un goniómetro, midiendo el ángulo de contacto, el cual se determinó inmediatamente después de que la gota de agua fue colocada sobre la superficie de la película. Se realizaron tres mediciones de cada muestra para posteriormente obtener el valor medio de la medición, esto a temperatura ambiente.

Análisis termogravimétrico TGA/DSC

Para determinar el cambio en las propiedades térmicas de quitosano, membrana nanoestructurada y la película, se utilizó el equipo STA 449, F3 Júpiter. Se emplearon 10 mg de muestra la cual se colocó en un crisol de aluminio con tapa perforada para la obtención de los termogramas, a una atmósfera inerte de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10 °C/ min. en un rango de temperatura de 30 a 600 °C.

Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) adaptado a EDS marca JEOL, modelo JSM-7600F. Previo a la obtención de las micrografías, las muestras se recubrieron con una capa delgada de cobre mediante la técnica de sputtering con el objetivo de aumentar la conductividad y evitar la acumulación de carga.

Las micrografías se obtuvieron a condiciones de operación de bajo vacío, 20 KV distancia de 12mm a X40 para observar la superficie, mientras que para observar el hilado de la MNQt se trabajó a alto vacío, 10.0 KV, distancia de 10 mm, con ampliaciones de X1500 y X3000.

Resultados y discusión

Caracterización de la MNQt y PQt

De la caracterización molecular, térmica y superficial de quitosano, MNQt y la PQt, se obtuvieron los siguientes resultados:

Espectrofotometría FT-IR

La figura 1 expone los FTIR´s de MNQt , PQt y Qt, donde para las tres muestras existe una banda intensa en la región 3355 y 3287 cm^{-1} por la tensión de los enlaces de los grupos N-H y O-H, las señales a 2916 y 2878 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces C-H; mientras las señales a 1648 y 1318 cm^{-1} son del C=O de la amida I y al estiramiento C-N de la amida III, respectivamente, donde la banda a 1555 cm^{-1} corresponde a la tensión deflexión N-H de la amina primaria. En un gráfico comparativo entre los espectros, se observa una mayor rigidez de los enlaces de la MNQt, respecto a los de la PQt, esto debido posiblemente a los enlaces entre CH_2, O-H, NH_2 lo que da múltiples señales en la región 3355-3287 cm^{-1}. Adicionalmente, para PQt la anchura de su banda en esta misma región indica un mayor número de enlaces polares por –O-H interactuando respecto a la muestra de quitosano en polvo; aunque esta muestra presente un mayor número de grupos –OH´s, estos están más libres.

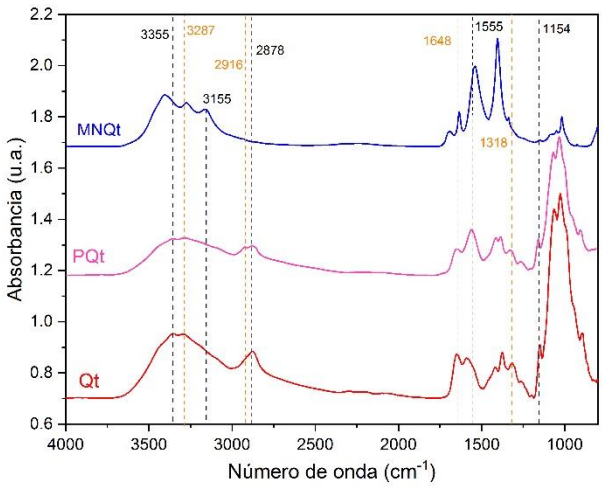


Figura 1. FTIR-ATR de membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt) y quitosano en polvo (Qt).

Ángulo de contacto

La figura 2 muestra la diferencia del ángulo de contacto de MNQt respecto a PQt al pasar de un valor de 55° a 72° respectivamente. Esto advierte que la MNQt tiene una mayor exposición superficial de grupos OH´s respecto a la PQt. Esta condición es interesante porque, aunque PQt, de acuerdo al análisis FTIR presenta una mayor concentración de grupos OH´s, estos no están dispuestos sobre la superficie, como sí los presenta MNQt. Así puede considerarse que los grupos polares como O-H y NH_2 del quitosano en PQt están al interior de la película formando enlaces inter-moleculares de muy baja asociación (de acuerdo al FTIR).

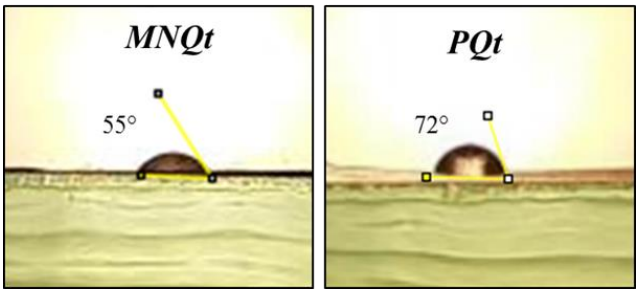


Figura 2. Ángulo de contacto al agua de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt) y la película de quitosano (PQt).

Análisis termogaviométrico TGA/DSC

Las figuras 3 y 4 muestran los resultados del TGA y la primera derivada de esta como DTG respectivamente, para las muestras de MNQt, PQt y Qt. Esta información esta complementada con los valores que se indican en la tabla 1**.** En general las curvas de TGA presentan tres zonas de pérdida de peso entre 30-200, 201-400 y 401-600°C. La primera está relacionada con la perdida de agua y compuestos volátiles (restos de ácido acético), la cual ocurre entre 40-110° con máximos de 70 y 80°C para Qt y MNQt respectivamente, con pérdidas máximas de peso masa para MNQt. Posteriormente, ocurren una importante pérdida de peso para PQt, Qt y MNQt a 283, 302 y 471 C° respectivamente que son producto de las escisiones en las cadenas poliméricas, denominados eventos de descomposición. Como se observa en estos últimos datos las degradaciones tuvieron lugar a mayores temperaturas para MNQt respecto a PQt y Qt. Lo anterior, puede permitir establecer que existe una mayor resistencia a la descomposición de MNQt respecto a sus comparativos. Esto coincide con los valores de atracciones polares para MNQt, ya que al contener menores asociaciones internas (inter-moleculares), existe una mayor capacidad de observar la salida de compuestos volátiles a bajas temperaturas y mantener su estructura a temperaturas superiores.

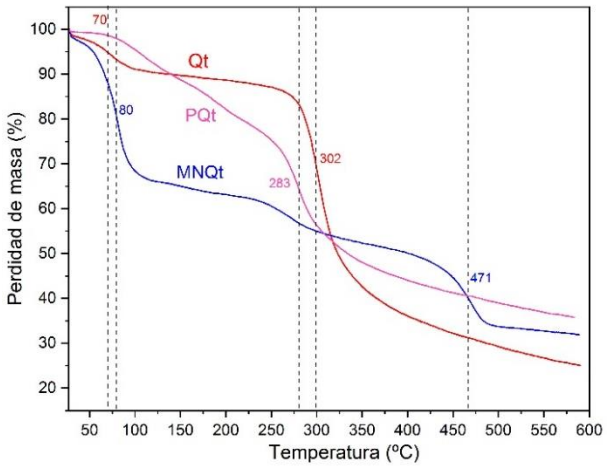


Figura 3. TGA de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt) y quitosano en polvo (Qt).

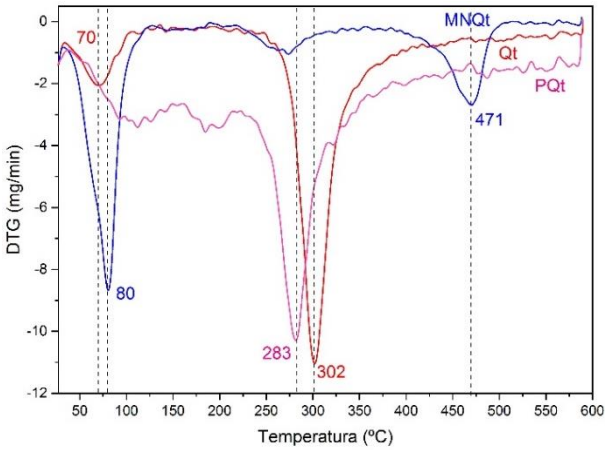


Figura 4. DTG de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt) y quitosano en polvo (Qt).

Tabla 1. Datos de TGA de pérdida de peso y temperatura de pico DTG para la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt) y quitosano en polvo (Qt).

Muestra	Región 1 30 a 200 °C	Región 2 201 a 400 °C	Región 3 401 a 600°C
	% Pérdida de peso	% Pérdida de peso	% Pérdida de peso
Qt	8.23	52.78	-
MNQt	33.15	-	20.14
PQt	-	42.88	-

Para el análisis Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mostrado en la figura 5 se presentan eventos exotérmicos, para la primera región de 30-200 °C esto debido a la eliminación de solventes residuales como el agua y ácido acético.

En la segunda región de 201-400 °C se presentan las transiciones de segundo orden debido a la fusión de los segmentos cristalinos de Qt y PQt lo que da como resultado flujos endotérmicos, mientras en este mismo rango se observa un flujo exotérmico de MNQt posiblemente a un arreglo de las cadenas. Este último evento pudo incrementar la resistencia térmica de esta membrana, lo que coincide con TGA-DTG.

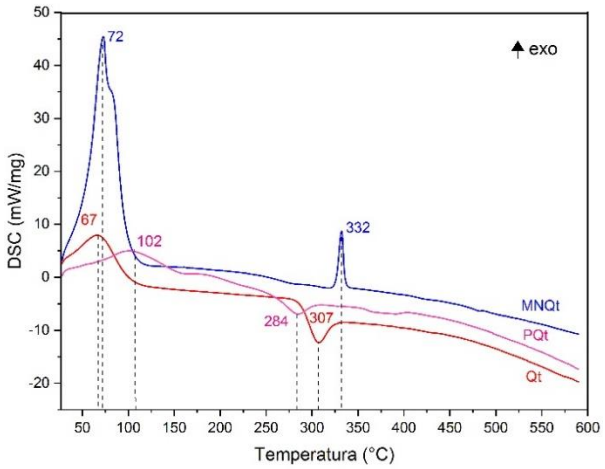


Figura 5. DSC de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt) y quitosano en polvo (Qt).

Microscopia electrónica de Barrido

La figura 6 muestra la micrografía del quitosano en su estado inicial (Figura 6a) y el quitosano después del proceso de hidrólisis (Figura 6b), en donde se observa que el quitosano inicialmente tiene una morfología fibrilar sin impurezas, mientras que el quitosano hidrolizado presenta un marcado cambio debido al fraccionamiento causado por la hidrólisis alcalina, lo que favorece la capacidad de solubilidad del quitosano en ácido acético y así mismo el proceso de electrohilado.

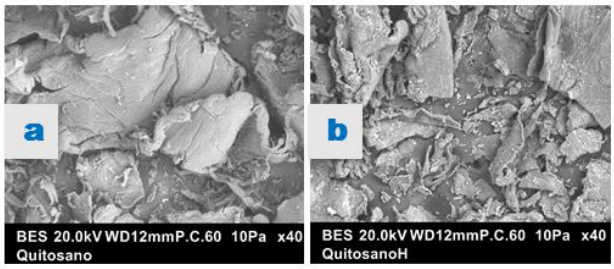


Figura 6. Imágenes MEB de Quitosano (a) y quitosano hidrolizado con NaOH (b).

Para el caso de la figura 7 se observa la superficie de la membrana nanoestructurada de quitosano (Figura 7a) y de la película de quitosano (Figura 7b).

La cual muestra que la MNQt presenta una superficie rugosa pero al mismo tiempo uniforme esto debido a la distribución de del hilado. Mientras que la PQt adquiere una superfice más homogénea y lisa, debido a la aplicación del método casting, en ambos casos. Lo anterior, concuerda con los resultados DSC de la figura 5 en donde se muestra que la MNQt tiene una estructura amorfa, mientras que la PQt es cristalina lo cual define la superficie del material debido al acomodo molecular.

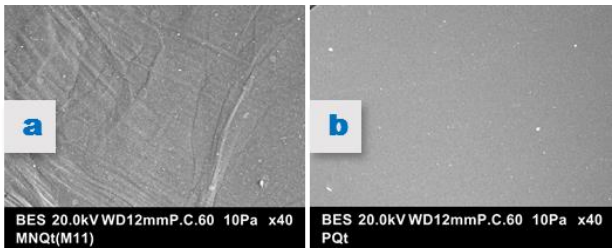


Figura 7. Imágenes MEB de: (a) membrana nanoestructurada de Quitosano (MNQt) y (b) pelicula de quitosano (PQt).

Finalmente en la figura 8 se puede observar que la solución y las condiciones de operación del electrohilado permitieron generar un hilado uniforme con un diámetro promedio de 140 nm, así mismo se muetran algunas perlas en las fibras esto se atribuye a que el proceso de electrohilado no es tan continuo, pero lo cual no es impedimiento para la formación de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt). A demás, se muestra que la distribución del hilado es al asar, lo cual contrastando con la figura 7a la distribución y la homogenidad en el tamaño de diámetro del hilado repercute directamente la morfología de la superficie de la membrana nanoestructurada de quitosano.

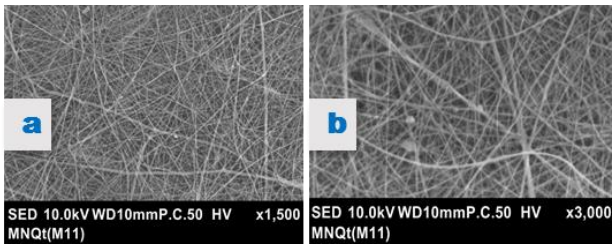


Figura 8. Imágenes MEB de la membrana nanoestructurada de Quitosano (MNQt) a: (a) X1500 y (b) X3000.

Conclusiones

Con base a los resultados, se puede establecer la comparación entre las películas quitosano (PQt) y las membranas de quitosano por electrohilado (MNQt).

Estas últimas formaron estructuras con fibras ultrafinas uniformes de superficie lisa de diámetros de fibras manométricos, con enlaces más rígidos, pero con mayor exposición de los grupos OH´s y NH_2 lo que le confiere una mayor hidrofilicidad superficial, lo cual fue confirmado por un decremento en el ángulo de contacto del 20% adicional a un incremento en su resistencias a la degradación. Con esto es posible establecer la formación de membranas más rígidas y con posibilidad de ser aplicadas en la filtración de aguas residuales.

Agradecimientos

Se extiende el agradecimiento a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán por proporcionar los espacios necesarios para la realización de este trabajo de investigación. Así mismo al CONAHCYT por el apoyo al becario.

Referencias

Barber, P. S., Griggs, C. S., Bonner, J. R., & Rogers, R. D. (2013). Electrospinning of chitin nanofibers directly from an ionic liquid extract of shrimp shells, *Green Chemistry*, 15(3), 601-607.

Barhoum, A., Samyn, P., Öhlund, T., & Dufresne, A. (2017). Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers, *Nanoscale*, 9(40), 15181-15205.

Cambell, J. L., Driscoll, C. T., Jones, J. A., Boose, E. R., Dugan, H. A., Groffman, P. M., Jackson, C. R., Jones, J. B., Juday, G. P., Lottig, N. R., Penaluna, B. E., Ruess, R. W., Suding, K., Thomson, J. R., & Zimmerman, J. K. (2022). Forest and freshwater ecosystem responses to climate change and variability at US LTER sites, *BioScience*, 72(9), 851-870.

Homayoni, H., Hosseini Ravandi, S. A., & Valizadeh, M. (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization, *Carbohydrate polymers*, 77(3).

Obtención de membranas de celulosa bacteriana con medios de cultivo estandarizados, no estandarizados y enriquecidos: análisis de rendimiento y características físicas

Cruz Barrera Guadalupe Jasmin[1], Gomez-Maldonado Diego[3], Vigueras Ramírez Gabriel[2], Hernández Guerrero Maribel[2*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería. Av. Vasco De Quiroga No.4871, Sta. Fe Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05348. México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana- Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología. Av. Vasco De Quiroga No.4871, Sta. Fe Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05348. México.
[3]Department of Chemical Engineering, Northeastern University, 360 Huntington Ave, Boston, MA 02115, USA.

*Autores para correspondencia: mhernandez@cua.uam.mx

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
08/octubre/2023

Palabras clave:
Celulosa bacteriana, medios de cultivo, fermentación

Keywords:
Bacterial cellulose, growth medium, fermentation

RESUMEN

Debido a su producción por fermentación, la celulosa bacteriana (CB) tiene propiedades que la hacen interesante para aplicaciones de alto valor agregado. Sin embargo, debido a su actual precio, no es un producto competitivo comercialmente. El mayor costo asociado es el medio de cultivo, por lo cual en este trabajo se compararon tres medios, Hestrin y Schramm (H-S), el medio no estandarizado a base de nitrógeno (Yeast nitrogen base, YNB), y una solución de fertilizante comercial (Nitro Tabs). Estos presentaron un rendimiento de $0.75 \pm 0.01\%$, $0.81 \pm 0.01\%$ y 0.0%, respectivamente. Asimismo, se comparó el uso de glucosa grado alimenticio (pureza de 99%) y grado analítico (99.9%) demostrando distinto color y propiedades, pero rendimientos similares. Finalmente, se estudió la integridad química mediante FT-IR encontrando solo las bandas funcionales correspondientes a la celulosa. Este trabajo demuestra que se puede obtener rendimientos similares usando insumos de menor costo.

ABSTRACT

Due to its production by fermentation, bacterial cellulose (BC) has properties that make it interesting for high added value applications. However, due to its current price, it is not a commercially competitive product. The greatest associated cost is the culture medium, which is why in this work three culture media were compared, Hestrin and Schramm (H-S), non-standardized nitrogen-based medium (Yeast nitrogen base, YNB), and a commercial fertilizer solution (Nitro Tabs). The production yields on each media were 0.75 ± 0.01%, 0.81 ± 0.01% and 0.0%, respectively. Likewise, the use of food grade glucose (99% purity) and analytical grade (99.9%) was compared, resulting in membranas with different coloration and properties, but with similar yields. Finally, the chemical composition was studied using FT-IR, finding only the functional bands corresponding to cellulose. Thus, this work demonstrated that similar yields can be obtained using lower cost inputs.

Introducción

La celulosa vegetal (CV) es uno de los polímeros naturales más importantes del planeta. Se estima una obtención anual superior a 7.5×10^{10} ton. (Brinchi et al., 2013), aunque también la podemos encontrar distribuida en menor grado en algunos animales marinos como tunicatos, así como en algas, hongos, bacterias, invertebrados e incluso amebas. Sin embargo, la celulosa bacteriana (CB) es considerada una alternativa a la CV, debido a que presenta un mayor grado de pureza, al no tener lignina, hemicelulosa o pectinas en sus macrofibras. Para poder aislar la CV pura, se requiere de un arduo proceso de purificación, lo cual genera un alto costo de producción y un mayor impacto ambiental por el uso de múltiples solventes y una alta cantidad de residuos (Santos et al., 2015).

La CB es un polímero extracelular obtenido por fermentación con microorganismos de diferentes géneros, pero se reporta con mayor eficiencia a las bacterias de la especie *Gluconacetobacter xylinum* (Castro, 2015; Tuya et al., 2021). Sin embargo, este trabajo utilizó un cultivo microbiano conocido como SCOBY (Cultivo simbiótico de bacterias y levaduras), el cual está conformado por bacterias del género, *Acetobacter, Gluconacetobacter, Leuconostoc, Allobaculum, Ruminococcaceae, Enterococcus, Thermus*, así como levaduras como *Zygossacharomyces, Brettanomyces, Saccharomyces* (Victoriano et al., 2022), obtenido de una bebida fermentada denominada kombucha. Este material ha tomado gran interés en las últimas décadas. Debido a su formación extracelular, la CB presenta diferencias significativas en su conformación estructural y propiedades físicas (Santos et al., 2015). Además de su alta pureza, la CB presenta una elevada cristalinidad, durabilidad, resistencia mecánica, moldeabilidad, biocompatibilidad y una gran capacidad de retención de agua (Santos de Dios, 2015; Tuya et al., 2021). La CB tiene una nanoestructura especial porque sus microfibrillas son 100 veces más pequeñas que las de CV (Victoriano et al., 2022). Estas características, resultado de una estructura reticulada ultrafina, han dado lugar a muchas aplicaciones de la CB en diversas áreas, tales como, biotecnología, medicina, alimentos, microbiología, ciencia de los materiales, entre otras (Tuya et al., 2021; Santos et al., 2015; Santos de Dios, 2015).

En la figura 1 se observa la formación de fibras de celulosa a partir de un consorcio microbiano obtenido de una bebida fermentada kombucha.

Estas fibras de CB recién generadas se dirigen hacia la interfase aire/líquido del medio de cultivo, donde se entrelazan con otras fibras para formar una membrana denominada celulosa bacteriana (Colvin y Leppard, 1977; Carreño et al., 20212).

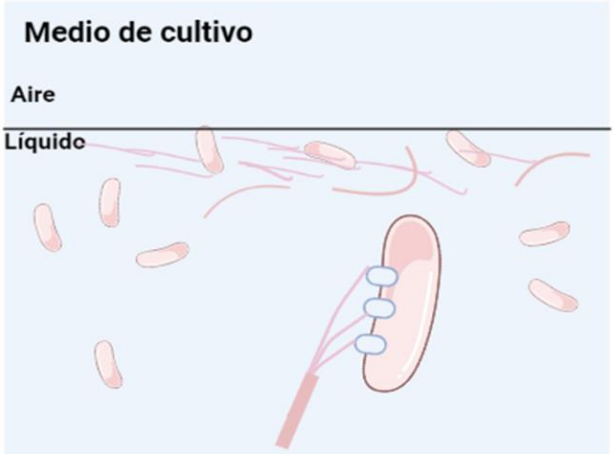


Figura 1. Esquema de la formación de la celulosa y su excreción al medio de cultivo a través de la membrana celular del consorcio microbiano. Creado con BioRender.com.

Un factor importante en las propiedades de la CB es el medio de cultivo utilizado para su fermentación (Hernández R., 2018; Carreño et al., 2012).

El enfoque de este trabajo fue analizar el rendimiento y características físicas de membranas de CB comparando diferentes medios y condiciones de cultivo para poder optimizar el proceso de producción. Se ha observado que estos factores influyen en la morfología macroscópica del material. Así, un cultivo estático generará una membrana en la interfase aire/líquido del medio, mientras que en cultivo agitado la celulosa se agrupa en gránulos irregulares (Santos et al., 2015). Otros factores importantes considerados son la fuente de carbono y nitrógeno.

Actualmente, el precio de producción de CB es muy elevado para hacerlo atractivo comercialmente, del costo total el medio de cultivo representa un 30% (Hernández R., 2018). En este trabajo se compararon dos diferentes fuentes de carbono (glucosa grado alimenticio y glucosa grado analítico), con la finalidad de observar el impacto en la formación y crecimiento de membranas de CB con reactivos e insumos más económicos. Se compararon rendimientos, se purificaron las membranas y se caracterizaron a través de la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés).

Metodología

Materiales

Como agente de biosíntesis se utilizó un consorcio de bacterias y levaduras SCOBY (del inglés: Symbiotic Culture Of Bacteria and Yeast) obtenido de la fermentación del Kombucha.

Tres diferentes medios de cultivo fueron usados:

(1) Hestrin-Schramn (Medio H-S): 40 g/L de glucosa; 5.0 g/L, de extracto de levadura; 5.0 g/L de peptona; 2.7 g/L de fosfato disódico; 1.15 g/L de ácido cítrico Hestrin-Schramn (1954).

(2) Medio de base de nitrógeno (Yeast Nitrogen Base, YNB): Se preparó un stock del YNB con sulfato de amonio. El medio contenía 17 g/L de YNB concentrado a 10x filtrado con un filtro de jeringa de 0,45 µm de polietersulfona (PES) estéril; 7.54 g/L de sulfato de amonio y 40 g/L de glucosa grado analítico con una pureza del 99.9% como medio de carbono en una relación C/N= 10.

(3) Medio fertilizante (Nitrotabs): contenido 25% N, 12% P, 7% K; se adicionó 6.4 g/L del fertilizante en agua destilada; se adicionó 40 g/L de glucosa.

La fermentación se llevó a cabo en condiciones estáticas, usando tubos falcón (50 mL con diámetro de 35 mm) al cual se adicionó 35 mL del medio, 10% de medio de arranque y 1 cm^2 de SCOBY, volumen total de 40 mL, a pH 5±0.1, los medios fueron esterilizados, se incubaron a temperatura de 28°C durante 15 días. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Cultivo en medio H-S variando la fuente de glucosa

Las fuentes de carbono utilizadas fueron: glucosa anhidra grado alimenticio de la marca Droguería cosmopolita y glucosa grado analítico de la marca J.T. Baker CAS No. 5996-10.1. Se enriqueció el medio H-S: 40 g/L de glucosa; 5.0 g/L, de extracto de levadura; 5.0 g/L de peptona; 2.7 g/L de fosfato disódico; 1.15 g/L de ácido cítrico Hestrin-Schramn (1954); las fuentes de carbono (glucosa) se esterilizaron en matraces Erlenmeyer por separado para prevenir reacciones de Maillard. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Se usaron vasos de precipitados de vidrio con una capacidad de 295 mL y con diámetro de 60 mm, se adicionó 150 mL del medio, 10% de medio de arranque y 1 cm^2 de SCOBY, volumen total del medio 167 mL, a pH de 5±0.1, se incubó a temperatura de 28°C durante 15 días en condiciones estáticas.

Cultivo en medio H-S variando el tiempo de fermentación

Se preparó medio H-S: 40 g/L de glucosa; 5.0 g/L, de extracto de levadura; 5.0 g/L de peptona; 2.7 g/L de fosfato disódico; 1.15 g/L de ácido cítrico Hestrin-Schramn (1954). Se adicionó glucosa grado analítico como fuente de carbono previo a la esterilización. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Se utilizaron frascos de vidrio con una capacidad de 1000 mL con diámetro de 96 mm, se adicionó 200 mL del medio, 10 % de medio de arranque y 2 cm^2 de SCOBY, volumen total del medio de 222 mL, se ajustó el a pH 5±0.1, se incubaron en condiciones estáticas a temperatura de 28°C variando dos tiempos de fermentación 1) a 5 días y 2) 15 días.

Purificación

Después de obtener las membranas de CB se llevó a cabo la purificación con NaOH al 2% (p/v) a temperatura ambiente. Se realizaron tres lavados con NaOH el primero por 72 h, el segundo por 44 h, el tercero por 24 h, seguidos de lavados con agua entre cada paso.

Lavados y secado en horno

Se realizaron lavados de las membranas con agua destilada hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado. Posteriormente se eliminó el agua no adsorbida en las membranas en un horno a temperatura de 50° C por aproximadamente 40 h. Una vez secas, las membranas fueron pesadas en una balanza analítica con una incertidumbre de $\pm 0.0001\, g$. Se calculó el rendimiento de las membranas secas a través de la ecuación siguiente y las membranas fueron almacenadas a temperatura ambiente hasta su posterior uso.

$$Y\frac{X}{B} = \frac{promedio\ de\ celulosa\ bacteriana\ (mg)}{sustrato\ inicial\ (g)}$$

Se estimó la desviación estándar de los datos obtenidos.

Caracterización de la película por FT-IR

La caracterización química de las membranas de CB se realizó mediante espectroscopía infrarroja en un equipo FT-IR Bruker Tensor 27 con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Se adquirió un espectro de celulosa microcristalina (Sigma-Aldrich 310697). Las mediciones se hicieron en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} con 512 y 1024 lecturas a una resolución de 4 cm^{-1}. Las membranas se colocaron directamente en un cristal de ZnSe y los espectros obtenidos se analizaron con el software OPUS 2.1.

Resultados y discusión

De los tres diferentes medios de cultivo solamente se observó crecimiento de membranas de CB en la interfase aire/líquido en los medios YNB y H-S (Figura 2). El medio compuesto por el fertilizante no presentó formación de membrana.

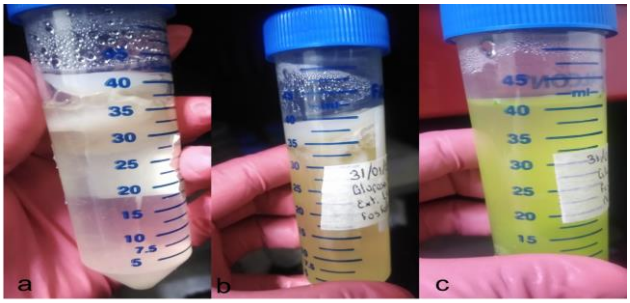


Figura 2. Medios de cultivo a los 15 días de fermentación en estado estático. (a) Medio YNB, (b) Medio H-S, (c) Medio con fertilizante.

Los rendimientos obtenidos a partir de las membranas del medio H-S y medio YNB fueron $7.50\frac{mg}{g}$ (0.75%)$\pm$0.007 y $8.16\frac{mg}{g}$ (0.81%)$\pm$0.01 respectivamente. Por los datos obtenidos podemos observar que se genera más cantidad de celulosa (mg) por sustrato inicial (g) en el medio no estandarizado con base de nitrógeno YNB.

Medio H-S enriquecido con diferentes fuentes de carbono

La figura 3 muestra las membranas obtenidas del proceso de fermentación con medio H-S enriquecido con glucosa grado alimenticio y glucosa grado analítico. Se observa una variación en el color y transparencia, observándose más blancas las membranas obtenidas con glucosa grado analítico con una pureza de 99.9%.

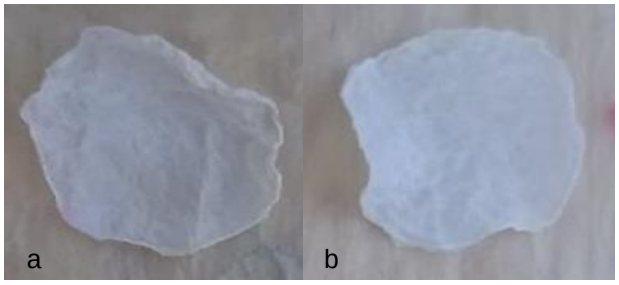


Figura 3. Membranas de celulosa bacteriana purificadas y deshidratadas, obtenidas de la fermentación en medio H-S con diferente fuente de carbono: (a) glucosa grado alimenticio, (b) glucosa grado analítico.

Los rendimientos de las membranas obtenidas a partir del medio H-S con glucosa grado alimenticio y glucosa grado analítico fueron, $9.9\frac{mg}{g}(0.99\%) \pm 0.02$ y $10.6\frac{mg}{g}$ $(1.06\%) \pm 0.03$ respectivamente, ambas a una concentración de 40 g/L. Con base en la literatura *Hernández L., 2018* muestra un rendimiento de $1.53 \pm 2.37x\ 10^{-5}\%$ a una concentración de 60 g/L, donde se observa que la obtención de membranas de celulosa está determinada por la concentración de glucosa y síntesis de la celulosa, debido a que la fuente de carbono, la glucosa, se beneficia de los citratos del ácido cítrico utilizado y se convierte más fácil en ácido glucónico y ácido ceto-glucónico, lo que conduce a un proceso de síntesis de celulosa más directo.

Lo que indica que podría obtenerse celulosa con fuentes de carbono más económicas reduciendo los costos.

Medio H-S variando diferentes tiempos de fermentación

Se obtuvieron membranas de celulosa bacteriana en los dos tiempos de fermentación. A los 5 días se generó $0.21 \pm 0.07\ g$ de celulosa mientras que a los 15 días de fermentación se obtuvo $0.29 \pm 0.04\ g$ de celulosa. Con base en la literatura *Hernández L., 2018* muestra un promedio en peso de $0.11 \pm 8.66x\ 10^{-5}\ g$ después de cuatro días de fermentación. *Castro, M. 2015* reportó que a partir de 9 días de fermentación se muestra una producción constante de CB, lo que indica que ya no hay un aumento en el crecimiento de la membrana. Con las condiciones utilizadas en este trabajo se puede obtener membranas de celulosa reduciendo tiempos de fermentación con un peso promedio aceptable.

Características físicas de las membranas de celulosa variando los tiempos de fermentación

En la figura 4 y tabla 1 se observa la diferencia entre las membranas obtenidas por fermentación con medio H-S, usando como fuente de carbono glucosa grado analítico, después de un proceso de purificación y secado.

La membrana obtenida a los 5 días de fermentación presentó un color translúcido y mayor flexibilidad al tacto, con un diámetro de 79.5 mm, grosor de 0.1 mm y con textura aparentemente más lisa.

Sin embargo, la membrana obtenida a los 15 días de fermentación presentó una transparencia menor, fue menos flexible al tacto, tuvo un diámetro de 83.4 mm y un espesor de 0.2 mm.

Estos resultados indican que la transparencia, color y grosor de las membranas de CB dependen de las condiciones del medio, así como el tiempo de fermentación.

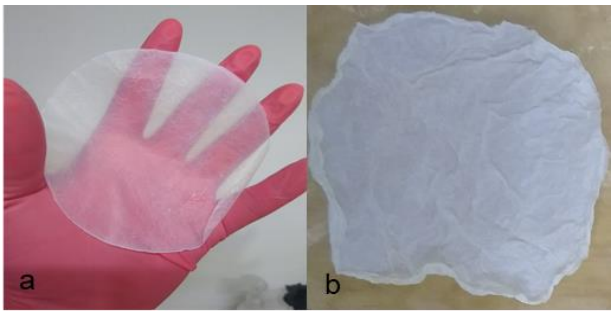


Figura 4. Membranas de CB obtenidas del medio H-S a diferentes tiempos de fermentación, (a)5 días, (b)15 días.

Se observó también que la producción de celulosa bacteriana está afectada por el tamaño superficial del recipiente donde se lleva a cabo el cultivo (Tubos falcon, vasos de vidrio, frascos de vidrio), obteniendo un mayor rendimiento al utilizar un recipiente de mayor volumen con respecto al diámetro. Esto se debe a que la membrana de celulosa se forma en la interfase aire-líquido por bacterias aeróbicas, por lo que a mayor área superficial hay mayor producción de CB. *Goh et al, 2012* mencionan que el volumen y área superficial del recipiente son factores determinantes para el crecimiento y formación de la membrana de celulosa ya que a mayor cantidad de células bacterianas se produce más dióxido de carbono que se acumula debajo de la membrana inhibiendo a las bacterias acéticas las cuales son aerobias estrictas.

Tabla 1. Características físicas de las membranas de celulosa bacteriana obtenidas en dos diferentes tiempos de fermentación. Escala + (baja), ++ (media), +++(alta).

Características	Tiempo de fermentación / días	
	5	15
Color	Translúcido	Blanco
Transparencia	+++	+
Flexibilidad al tacto	+++	+
Espesor (mm)	0.10 ± 0.00	0.2 ± 0.06
Peso promedio (g)	0.21 ± 0.07	0.29 ± 0.04

FT-IR de las membranas de CB

Todas las membranas obtenidas correspondieron a CB (Figuras 5 y 6) con las bandas características mostradas en alrededor de O-H (3500 cm^{-1}), C-H (2900 cm^{-1}) y C-O (1050 cm^{-1}). No se observó diferencia entre las membranas obtenidas con diferentes medios de cultivo estandarizado y no estandarizado (Figura 5) y medios de cultivo enriquecidos con glucosa (Figura 6).

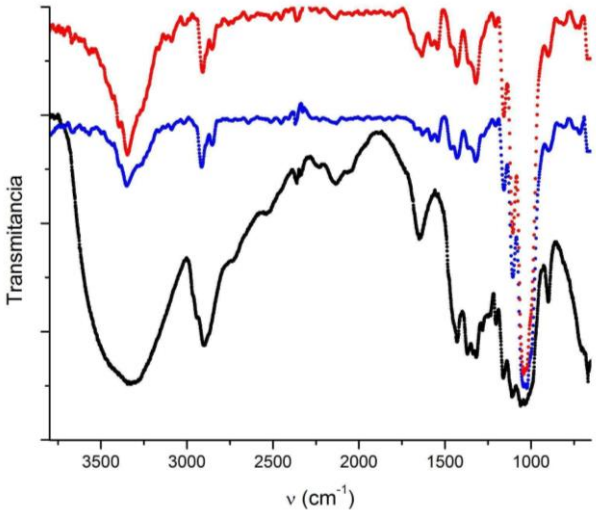


Figura 5. FT-IR de membranas de CB. — Control celulosa microcristalina, —Medio YNB, —Medio H-S

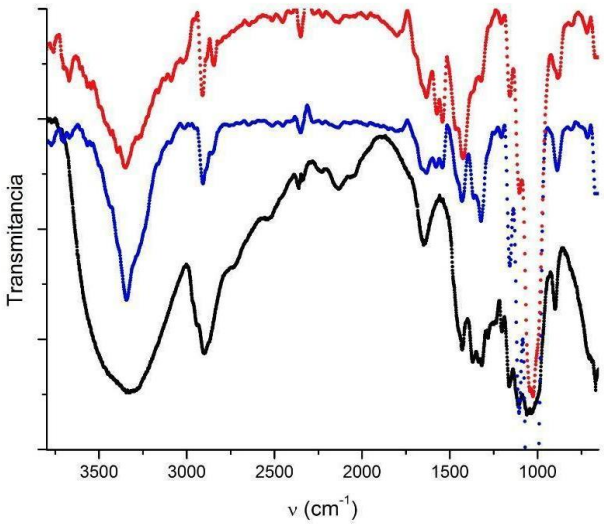


Figura 6. FT-IR de membranas de CB obtenidas con medios enriquecidos. — Control celulosa microcristalina, —Glucosa grado alimenticio, —Glucosa grado analítico

Conclusiones

Se determinó que la composición del medio de cultivo y las condiciones que se proporcionen al microorganismo para su crecimiento son determinantes en la cantidad y calidad de la celulosa sintetizada.

El medio no estandarizado con base nitrógeno reportó un mayor rendimiento 0.81 ± 0.01% a comparación del medio estandarizado H-S 0.75 ±0.007%.

Se logró obtener membranas de celulosa a partir de glucosa grado alimenticio con un rendimiento de 0.99 ± 0.02% a una concentración de 40 g/L.

Se pueden obtener membranas de celulosa reduciendo tiempos de fermentación (5 días) con un peso promedio aceptable y con propiedades físicas diferentes, como, mayor translucides y flexibilidad.

Todas las membranas obtenidas por los diferentes medios de cultivo, mostraron bandas características de los grupos funcionales presentes en la celulosa. Lo que confirma la obtención de celulosa bacteriana pura, sin presencia de otros grupos funcionales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONAHCYT por la beca otorgada a la alumna Guadalupe Jasmin Cruz Barrera durante su estancia en el Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería y también al laboratorio de Química y Farmacéutica de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería de la UAM-C por las facilidades para la realización de las pruebas por FT-IR.

Referencias

Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Elsevier*. *Carbohydrate Polymers*. 94, pp. 154-159. DOI:/10.1016/j.carbpol.2013.01.033

Carreño, P. L., Caicedo, M. L., Martínez, R. C. (2012). Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. *Ingeniería y ciencia*. 8(16), pp. 307–335

Castro, R.M. (2015). Determinación de las condiciones de cultivo para la producción de celulosa por la bacteria nativa *Gluconacetobacter medellinensis.* Tesis de Maestría, Universidad Pontificia Bolivariana. https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/2851/Tesis%20Margarita%20Castro.pdf?sequence=1

Colvin, J. R., Leppard, G. G. (1977). The biosynthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum* and *Acetobacter acetigenus*. *Canadian Journal of Microbiology*, 23(6), 701–709. DOI: 10.1139/m77-105

Goh, W., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A., Bhat, R. (2012). Fermentation of black tea broth (Kombucha): Effects of sucrose concentration and fermentation time on the yield of microbial cellulose. *International Food Research Journal*, 19(1).

Hernández, R. L. (2018). Determinación del rendimiento y caracterización de la producción de celulosa bacteriana de Kombucha. Guatemala. Universidad Rafael Landivar. http://recursosbiblio.url.edu.gt/tesiseortiz/2018/02/02/Hernandez-Lisbeth.pdf

Hestrin, S., Schramm, M. (1954). Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum: Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. *Biochemical Journal*, 58(2).

Santos de Dios, S. (2015). Aplicación de la celulosa bacteriana a la restauración del patrimonio bibliográfico y documental en papel. Universidad Politécnica de Madrid. https://oa.upm.es/39035/1/07_2015_SARA_MARIA_SANTOS_DE_DIOS.pdf

Santos, S., Carbajo, J., Villar, J. (2015). Celulosa bacteriana. ResearchGate. DOI: 10.13140/RG.2.1.4462.2801

Tuya, S. J., Gutiérrez, M. S., Merino, R., F. (2021). Ensayos preliminares para producción de celulosa por bacterias aisladas de caña de azúcar. Revista de la sociedad química de Perú. 87(2). DOI:10.37761/rsqp.v87i2.339

Victoriano N., Alcántara S., Soto S., Zaca P., Orduña A., Arcila L., Rojas M. (2022). Efecto de la sacarosa en la síntesis de celulosa bacteriana por fermentación de kombucha en té negro (*Camellia sinensis*). Frontera Biotecnológica, 22(2). https://www.revistafronterabiotecnologica.cibatlaxcala.ipn.mx/volumen/vol22/pdf/vol-22-2.pdf

Desarrollo de cápsulas de calcio-alginato para la adsorción de zinc en sistemas acuosos

Meneses López Magda Micaela, Páez Hernández María Elena, Ibarra Ortega Israel, Nieto Velázquez Silvia, Pérez Silva Irma*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184. México.

*Autor para correspondencia: iperez@uaeh.edu.mx ORCID *: 0000-0001-7600-6706

Recibido:
07/mayo/2023

Aceptado:
02/octubre/2023

Palabras clave:
Zinc,
adsorción,
cápsulas de calcio-alginato

Keywords:
Zinc,
elimination,
calcium-alginate capsules

RESUMEN

Actualmente se han empleado diversos biopolímeros para la adsorción de contaminantes debido a que son amigables con el medio ambiente y a su alta rentabilidad. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se desarrollaron cápsulas de calcio-alginato con extractante Cyanex 923 para la adsorción de zinc en sistemas acuosos. Se estudiaron diversos factores para determinar la eficacia de las cápsulas, como el pH, la concentración de Cyanex 923, el tiempo de adsorción y la concentración de $CaCl_2$. También se evaluó la capacidad máxima de adsorción mediante el modelo de Langmuir obteniéndose un proceso favorable y por monocapas con una capacidad máxima 0.26 mg/g. Por otro lado, con la aplicación de la isoterma de Dubinin-Radushkevich fue posible conocer que el proceso de adsorción es de tipo físico ya que la energía es inferior a 8 KJ/mol.

ABSTRACT

Biopolymers have been developed for the adsorption of pollutants due to that they are eco-friendly and profitable. Considering this, in this work, calcium-alginate capsules with Cyanex 923 were developed for the adsorption of zinc present in aqueous samples. Different factors were studied to determine the efficiency of the capsules, such as pH, the concentration of Cyanex 923, adsorption time and $CaCl_2$ concentration. The maxim capacity adsorption of 0.26 mg/g was obtained for the Langmuir model, with a favorable process by monolayers. The Dubinin-Radushkevich isotherm shows a physical process due to the energy being lower than 8 KJ/mol.

Introducción

En los últimos años, se han desarrollado nuevos materiales rentables y amigables con el medio ambiente. Un ejemplo de este tipo de materiales son los biopolímeros, los cuales son macromoléculas derivadas de diversos recursos renovables (George et. al., 2020).

Los biopolímeros como el quitosan, la quitina, la lignina y el alginato son producidos de animales, microorganismos y plantas. Por ejemplo, el alginato de sodio es un polisacárido lineal derivado del ácido algínico el cual se encuentra en la pared celular de las algas pardas, y se puede emplear en la fabricación de alimentos, fármacos, textiles, etc. (Loureiro dos Santos, 2017).

Otra de las aplicaciones del alginato es la encapsulación de diversas sustancias, esto debido a su facilidad de manejo, bajo costo, biocompatibilidad, baja toxicidad y alta capacidad de gelificación (Huang y Voit, 2013; Parra, 2011).

La gelificación del alginato se realiza en presencia de iones divalentes como el calcio, lo cual permite la formación de redes tridimensionales debidas al entrecruzamiento del polímero, lo anterior les confiere diversas morfologías a las cápsulas (irregular, mononuclear, polinuclear, etc.), tamaño de poro y resistencia mecánica lo cual influye en la eficiencia de encapsulación (Martins, 2017).

Debido a esto, las cápsulas de calcio-alginato pueden tener una infinidad de aplicaciones, dependiendo de la naturaleza del fluido encapsulado. Considerando esto, en el presente trabajo se propuso la utilización Cyanex 923 para llevar a cabo la adsorción de zinc presente en muestras acuosas mediante este tipo de cápsulas.

El Zn(II) es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, se encuentra en todos los alimentos, el aire, suelo y agua ya que se deriva de actividades antropogénicas tales como la minería, la fundición, la galvanoplastia, la aplicación de lodos industriales y el uso de productos químicos agrícolas (Orroño, 2011).

En su forma pura elemental (o metálica), el zinc es un metal brillante de color blanco-azulado (ATSDR, 2005). Además, es relativamente insoluble y la exposición prolongada en ambientes acuáticos y terrestres puede llevar a la liberación de compuestos tóxicos, particularmente en el ambiente acuático (Teck, 2018).

Dentro de los efectos tóxicos producidos por una ingesta excesiva de zinc se encuentra problemas gastrointestinales (vómitos, hemorragias gastrointestinales, etc.) hipertensión arterial, arritmia, anemia, leucopenia, etc. (Nriagu, 2007), por lo que su control es necesario para evitar problemas de salud.

Para la evaluación del material propuesto se modificaron diversas variables como la cantidad de agente extractante empleada, la cantidad de cloruros presentes en la solución de zinc, pH y capacidad de adsorción.

Metodología

Para la elaboración de las cápsulas de calcio-alginato se utilizó la técnica de goteo, para lo cual se preparó una solución polimérica al 1.5% p/v de alginato de sodio (Deiman), 0.1% de Tween y diferentes concentraciones de Cyanex 923 (agente extractante). La solución polimérica obtenida fue goteada en un baño de endurecimiento de cloruro de calcio (Deiman) 0.1 M. Las cápsulas obtenidas se lavaron con agua desionizada para la eliminación de posibles impurezas presentes en ellas (Martins, 2017). Se colocaron 0.5 g de cápsulas de calcio-alginato en contacto con 10 mL de una solución de 3 mg L^{-1} de zinc en presencia de $CaCl_2$ por un tiempo de 4 h en un sistema batch con la finalidad de evaluar las mejores condiciones de adsorción. Es importante mencionar que en todos los casos las pruebas se realizaron por triplicado y el monitoreo de la cantidad de Zn(II) presente en la fase acuosa se realizó empleando un equipo Varian SpectrAA880. Toda la metodología se muestra en la figura 1.

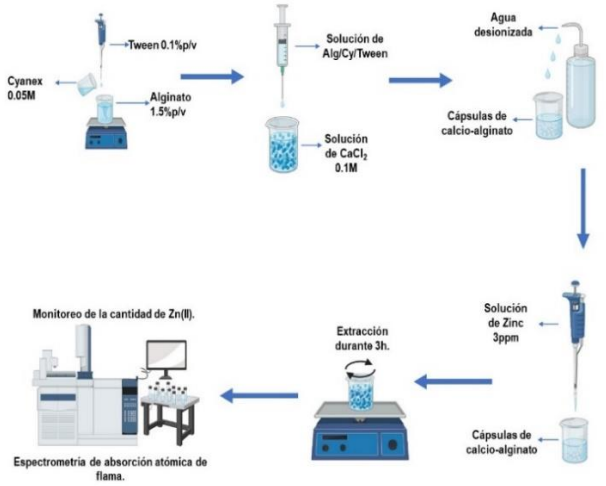


Figura 1. Metodología empleada para la evaluación de la adsorción de zinc empleando cápsulas de calcio-alginato con Cyanex 923.

Resultados y discusión

Influencia de la concentración de Cyanex utilizado

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la naturaleza y la cantidad de líquido que sea encapsulado será la aplicación y eficiencia de las cápsulas, por lo que el primer parámetro a evaluar fue la concentración de Cyanex 923 empleado para su elaboración. Para lograr lo anterior, se modificó la cantidad de Cyanex 923 presente en la solución polimérica (en un intervalo de 0 a 0.5 M) con los resultados obtenidos en la tabla 1.

Tabla 1. Influencia de la concentración de Cyanex 923 empleado en la elaboración de las cápsulas de calcio-alginato. Condiciones de trabajo: 10 mL de una solución de 3 $mg.L^{-1}$ de Zn(II) en 0.05M de $CaCl_2$ a pH=8, 0.5 g de cápsulas de calcio-alignato, tiempo de contacto 4 h.

[Cyanex] (M)	% Adsorción	CV
0.000	6.52	50.53
0.025	73.05	1.06
0.050	89.29	0.84
0.100	85.22	0.71
0.500	74.05	0.65

De acuerdo a la tabla 1, se puede observar que cuando únicamente se utilizan cápsulas de calcio-alginato la adsorción de Zn(II) es baja e irregular, lo cual pone en evidencia la importancia del encapsulamiento del agente extractante. Por otro lado, se puede observar que un incremento en la concentración de Cyanex 923 permite una mayor adsorción de Zn(II), lo cual puede atribuirse a que a concentraciones bajas de extractante no existe la cantidad suficiente de sitios activos (Vellaichamy y Palanivelu, 2011).

Sin embargo, a concentraciones de 0.5 M, se tiene un menor porcentaje de extracción, lo cual permite suponer que un exceso de agente extractante puede modificar la viscosidad de la fase dispersa y afectar la formación de la cápsula, al mismo tiempo que podría causar algún grado de saturación de moléculas de Cyanex en el medio de reacción, obstruyendo así la formación de la cápsula o bien ocluir sus poros constituyéndose en fracciones de microesferas o aglomeración de material en su superficie (Canales, 2008). Considerando lo anterior la concentración a utilizar de agente extractante será de 0.05 M.

Influencia del pH en el proceso de adsorción

Para evaluar el efecto del pH en la adsorción de Zn(II) empleando esferas de calcio-alginato se impusieron diversos valores de pH en el medio en un intervalo de 3 a 8.6. La Tabla 2 muestra que a valores de pH bajos la sorción del Zn(II) no es buena lo cual se puede atribuir a que el Cyanex 923 es un extractante por solvatación por lo que al trabajar en medios ácidos puede existir una competencia entre el analito de interés y los protones del medio (Alguacil et. al., 1996). Considerando lo anterior se utilizará un valor de pH de 8.6 para pruebas posteriores.

Tabla 2. Resultados de la extracción de zinc a distintos valores de pH. Condiciones de trabajo: 10 mL de una solución de Zn(II) 3 $mg.L^{-1}$ en 0.05 M de $CaCl_2$, 0.5 g de cápsulas de calcio-alignato 0.05 M de cyanex 923, tiempo de contacto 4 h.

pH	%Extracción	CV
3.1	22.98	4.17
5.2	49.89	5.10
6.7	60.76	3.18
8.6	93.67	0.57

Influencia de la concentración de $CaCl_2$ en el medio

Es importante mencionar que para que la adsorción del zinc sobre las cápsulas calcio-alginato se lleve a cabo es necesario que se forme un complejo con cloruros de acuerdo con lo siguiente (Alguacil y Martinez, 2001a).

$$Zn^{2+}_{aq} + 2Cl^{-}_{aq} + pL_{org} \leftrightarrow ZnCl_2 \cdot pL_{org}$$

Por lo que, se varió la concentración de $CaCl_2$ que se tenía en el medio de acuerdo con lo mostrado en la tabla 3. Se puede observar que el porcentaje de extracción más alto se tiene con una concentración de $CaCl_2$ 0.05 M, lo cual se puede deber a la especie de zinc presente en el sistema (Alguacil y Martinez, 2001b).

Tabla 3. Resultados de la extracción de zinc a diferentes concentraciones de $CaCl_2$. Condiciones de trabajo: 10 mL de una solución de Zn(II) 3 $mg.L^{-1}$ pH=8.6, 0.5 g de cápsulas de calcio-alignato 0.05 M de cyanex 923, tiempo de contacto 4 h.

[$CaCl_2$] (M)	%Extracción	CV
0.000	56.28	15.21
0.001	65.88	2.25
0.025	65.59	3.23
0.050	94.29	0.51

Tiempo de adsorción

El tiempo de contacto fue evaluado desde 5 min hasta 4 h con los resultados que se muestran en la figura 2. Se puede observar que la adsorción se hace de forma paulatina alcanzando el equilibrio en 3 h, lo cual puede deberse a la cinética de adsorción que presentan las cápsulas de calcio-alginato (Tang et. al., 2018). Es importante mencionar que, a partir de las 2 h el porcentaje de extracción es superior al 90%, por lo que si se requiere tener un método con menor consumo de energía podría utilizarse este tiempo.

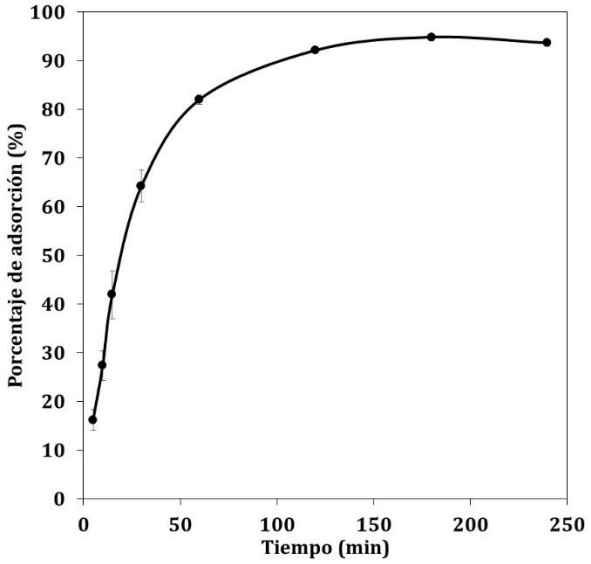


Figura 2. Resultados de la extracción de zinc a diferentes tiempos de contacto. Condiciones de trabajo: 10 mL de una solución de Zn(II) 3 $mg.L^{-1}$ pH=8.6 en 0.05 M de $CaCl_2$, 0.5 g de cápsulas de calcio-alignato 0.05 M de cyanex 923, tiempo de contacto 4 h.

Isotermas de adsorción

Con la finalidad de conocer cómo se lleva a cabo el proceso de adsorción del Zn(II), se realizaron tres diferentes isotermas (Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich) con concentraciones de 1 hasta 85 mg/l.

De acuerdo con los datos de la tabla 4 se tiene un proceso favorable ($0.12<R_L<0.95$) y por monocapas (modelo de Langmuir), por lo que la capacidad máxima y la constante de sorción son de 0.26 mg/g y 0.25 L/mg respectivamente. Es importante mencionar que la capacidad máxima de adsorción obtenida es similar a la presentada por otro tipo de materiales semejantes (Tabla 5).

Tabla 4. Constantes de las diferentes isotermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich) del proceso de sorción del Zn(II) mediante la utilización de cápsulas calcio-alignato.

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
q_o (mg/g)	K_L (L/ mg)	R^2	K_F (L/g)	n_o	R^2
0.26	0.25	0.986	0.05	1.98	0.952

Isoterma de Dubinin-Radushkevich		
β (mol/ J^2)	E (KJ/mol)	R^2
0.008	7.62	0.992

Por otro lado, con la aplicación de la isoterma de Dubinin-Radushkevich es posible conocer que el proceso de adsorción es de tipo físico (fisisorción) ya que la energía es inferior a 8 KJ/mol (Yuan, et al., 2010; Ahmet, et al., 2006).

Tabla 5. Capacidades máximas de diferentes biopolímeros empleados para la adsorción de metales.

Material	Elemento	q_{max}
Resina de celulosa con Aspergillus sp. Inmovilizada (Woińska et. al., 2011)	Pd^{2+}	1.24
Microesferas de alginato de sodio/celulosa/arcilla (Matei et. al., 2020)	Pb^{2+}	0.30
Cápsulas de calcio-alginato con Cyanex 923 (este trabajo)	Zn^{2+}	0.26
Perlas de agar con biomasa de pseudomonas (Meringer et. al., 2021)	Cu^{2+}	0.25

q_{max}: capacidad máxima ($mg.g^{-1}$)

Conclusiones

Fue posible elaborar cápsulas de calcio-alginato con Cyanex 923 como agente extractante de manera exitosa mediante la técnica goteo que permiten la adsorción de zinc en muestras acuosas.

Las mejores condiciones encontradas para la adsorción de zinc fue un pH= 8.6, con una concentración de $CaCl_2$ en el medio de 0.05 M y 0.5 g de cápsulas de alginato de celulosa con una concentración de Cyanex 923 de 0.05 M en la solución polimérica y 3 h de agitación, con lo cual fue posible obtener un 94% de adsorción y una capacidad máxima de acuerdo con Langmuir de 0.26 mg-g^{-1}, siendo competitivo con otros materiales de este tipo.

Lo anterior abre una ventana de oportunidad para el diseño de nuevos materiales simples, económicos y amigables con el medio ambiente para la adsorción de diferentes especies de interés ambiental. Sin embargo, con los resultados obtenidos una de las limitantes que se podría encontrar en la aplicación de este trabajo es la capacidad máxima de adsorción.

Referencias

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (2005). Reseña Toxicológica del Cinc (versión para comentario público) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.html

Ahmet, C., Tamer, A., Sibel, T., Ozge, T., (2006) Biosorption characteristics of Bacillus sp. ATS-2 immobilized. *Journal of Hazardous Materials* 136, 317-323, 10.1016/j.jhazmat.2005.12.019

Alguacil, F. J., & López, F. A. (1996). The extraction of mineral acids by the phosphine oxide Cyanex 923. *Hydrometallurgy,* 42(2), 245–255. doi:10.1016/0304-386x(95)00101-l

Alguacil, F. J., Martinez, S. (2001a). Solvent extraction equilibrium of zinc (II) from ammonium chloride medium by Cyanex 923 in solvesso 100. *Journal of chemical engineering of Japan,* 34(11), 1439-1442, http://dx.doi.org/10.1252/jcej.34.1439

Alguacil, F. J., & Martínez, S. (2001b). Solvent extraction of Zn(II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* 76(3), 298–302. doi:10.1002/jctb.369

Canales Vera, J. P. (2008). Estudio de remoción y/o recuperación de cobre y cinc desde soluciones acuosas ácidas mediante microencapsulación de extractantes no específicos mediante polimerización radicalaria in situ. [Tesis de licenciatura, Universidad de Chile]. https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/105276

George, A., Sanjay, M. R., Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International Journal of Biological Macromolecules,* 154, 329–338.

Huang, X., Voit, B. (2013). Progress on multi-compartment polymeric capsules. *Polym. Chem., 4(3), 435–443.* doi:10.1039/c2py20636f

Loureiro dos Santos, L. A. (2017). Natural Polymeric Biomaterials: Processing and Properties ☆. Reference Module in *Materials Science and Materials Engineering.* doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.02253-0

Martins, E., Poncelet, D., Rodrigues, R. C., & Renard, D. (2017). Oil encapsulation techniques using alginate as encapsulating agent: applications and drawbacks. *Journal of Microencapsulation*, 34(8), 754–771. doi:10.1080/02652048.2017.1403495

Matei, E., Rapa, M., Covaliu, C. I., Predescu, A. M., Turcanu, A., Predescu, C., Turcanu, A., Vlad, G. (2020). Sodium alginate-cellulose-nano-clay composite adsorbent applied for lead removal from wastewater. *Revista De Chimie*, *71*, 416-424.

Meringer, A., Liffourrena, A. S., Heredia, R. M., Lucchesi, G. I., & Boeris, P. S. (2021). Removal of copper and/or zinc ions from synthetic solutions by immobilized, non-viable bacterial biomass: Batch and fixed-bed column lab-scale study. *Journal of Biotechnology*, 328, 87–94. doi:10.1016/j.jbiotec.2021.01.011

Nriagu, J. (2007). Zinc toxicity in humans. School of Public Health, University of Michigan, 1-7.

Orroño, D. I. (2011). Acumulación de metales (cadmio, zinc, cobre, cromo, níquel y plomo) en especies del género Pelargonium: suministro desde el suelo, ubicación en la planta y toxicidad. [Tesis de Maestría, Universidad de Buenos Aires]. http://ri.agro.uba.ar/files

/download/tesis/doctorado/2011orronodanielaines.pdf

Parra, R. (2011). Revisión: Microencapsulación de Alimentos. *Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín*, *63*(2), 5669–5684. http://www.scielo.org.co/pdf/rfnam/v63n2/a20v63n01.pdf

Tang, J., Ylmén, R., Petranikova, M., Ekberg, C., & Steenari, B.-M. (2018). Comparative study of the application of traditional and novel extractants for the separation of metals from MSWI fly ash leachates. Journal of Cleaner Production, 172, 143–154. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.152
Teck. (2018). Metal Zinc. Hoja de datos de seguridad. [Archivo PDF]. https://www.teck.com/media/Zinc-Metal-Spanish-SDS.pdf

Vellaichamy, S., Palanivelu, K. (2011). Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1131–1139. doi:10.1016 /j.jhazmat.2010.10.023

Woińska, S.; Godlewska-Żyłkiewicz, B. (2011) Determination of platinum and palladium in road dust after their separation on immobilized fungus by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Particle B: Atomic Spectroscopy,* 66: 522–528. doi:10.1016/j.sab.2011.03.009.

Yuan, Y., Liu, J., Zhou, B., Yao, S., Li, H., Xu, W., (2010). Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). *Hydrometallurgy*. 101. 148-155. Doi;10.1016/j.hydromet.2009.12.010.

Formulación y caracterización de biopelículas de alginato con refuerzo lignocelulósico

Sánchez Orozco Raymundo[1*], Bernal Martínez Lina Agustina[1], Cruz Segundo Carlos Manuel[2]

[1]Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, División de Ingeniería Química. Carrerera Toluca – Atlacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín. Jocotitlán, Estado de México, C.P. 50700. México.
[2]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química. Av. Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria, Morelia, Mich. C.P. 58060. México.

*Autor para correspondencia: r.sanchez@tesjo.edu.mx ORCID *: 0000-0003-0006-1711

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
11/octubre/2023

Palabras clave:
Biopelícula,
alginato,
cáscara de naranja,
glicerol

Keywords:
Biofilm,
alginate,
orange peel,
glycerol

RESUMEN

En este estudio se desarrollaron películas de bioplástico utilizando alginato de sodio y glicerol, enriquecidas con cáscara de naranja en polvo para formar una red polimérica interpenetrada. Las películas se prepararon mediante la técnica de vaciado en placa y se investigaron los efectos del contenido de la matriz biopolimerica y del plastificante sobre las propiedades físicas (SEM), estructurales (FTIR, DRX) y térmicas (DSC). De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de plastificante a las soluciones filmógenas disminuyó la presencia de grietas visibles, además superó la naturaleza frágil y quebradiza de las biopelículas. Se demostró que la concentración del plastificante influyó en el espesor de las películas, la solubilidad y capacidad de absorción de agua.

ABSTRACT

In this study, bioplastic films were developed using sodium alginate and glycerol, enriched with orange peel powder to form an interpenetrated polymeric network. The films were prepared by plate casting technique and the effects of biopolymeric matrix and plasticizer content on physical (SEM), structural (FTIR, XRD) and thermal (DSC) properties were investigated. According to the results obtained, the addition of plasticizer to the filmogenic solutions decreased the presence of visible cracks and overcame the fragile and brittle nature of the biofilms. It was demonstrated that the concentration of the plasticizer influenced the thickness of the films, solubility and water absorption capacity.

Introducción

La contaminación por plásticos se ha convertido en uno de los problemas medioambientales más preocupantes del mundo. La estrategia de mitigación más eficaz es reducir los insumos de plásticos petroquímicos (Azucena Castro-Yobal et al., 2021; Hubbe et al., 2021). Por lo tanto, es esencial diseñar plásticos de origen biológico con propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y viabilidad económica que pueda utilizarse como alternativa potencial a los plásticos petroquímicos (Bhardwaj et al., 2020).

En la actualidad, cada vez se da mayor importancia a los bioplásticos derivados de fuentes renovables como la biomasa, almidón, celulosa y hemicelulosa para sustituir a los plásticos petroquímicos (Agumba et al., 2023; Ortega et al., 2022; Silva-Pereira et al., 2015). Se han realizado numerosos esfuerzos para desarrollar bioplásticos compuestos con materias primas de biomasa con gran resistencia y estabilidad al agua, pero los avances distan de ser satisfactorios. La celulosa proveniente de la biomasa lignocelulósica es el biopolímero más abundante de la tierra, ha despertado gran interés como sustituto del petróleo en la producción de plásticos (Bhardwaj et al., 2020; Manrich et al., 2017).

Los bioplásticos preparados a partir de alginatos son limitados, ya que presentan elevada rigidez, alta fragilidad, baja deformabilidad y sensibilidad a la humedad en comparación con los plásticos sintéticos convencionales. Sin embargo, estos problemas pueden remediarse mediante la combinación con otros polímeros naturales, plastificantes y materiales de refuerzo (Nawab et al., 2016).

En la literatura se ha descrito el uso del alginato como bioplástico en combinación con biopolímeros secundarios, diferentes concentraciones de plastificantes y distintos tratamientos de reticulación (Dawam Abdu et al., 2018). Diversos autores han reportado el uso de subproductos agrícolas en matrices poliméricas, como la adición de bagazo de caña, de agave, yute, entre otros (Mostafa et al., 2018), donde se ha observado una mejora de sus propiedades mecánicas, térmicas, así como una mayor compatibilidad de sus componentes a nivel microscópico (la hidrofilicidad y el débil entrecruzamiento de las fibras incrementa la adhesión interfacial de los componentes dentro de la matriz polimérica) (Acquavia et al., 2021). Sin embargo, a pesar de los reportes recientes, todavía se requieren estudios más profundos para la revalorización de subproductos agroindustriales como agentes de refuerzo que promuevan mejores características en los bioplásticos.

Se sabe que residuos como la cáscara de naranja es rica en fibras como celulosa, hemicelulosa y lignina, así mismo, estos no poseen valor económico por lo que representan un recurso sostenible para la producción de bioplásticos (Yaradoddi et al., 2021). Debido a lo anterior, este trabajo documenta el desarrollo biopelículas a base de alginato como matriz biopolimérica, glicerol como agente de plastificación y cáscara de naranja en polvo adicionada como relleno de refuerzo, estudiando concentraciones variables de alginato de sodio y glicerol. Las películas formuladas se caracterizaron en términos de sus propiedades físicas, estructurales y térmicas.

Metodología

Elaboración de las películas

Para el proceso de hidrólisis y plastificación, la cáscara de naranja en polvo (5 %p/v) se agregó a una solución acuosa de ácido acético (1 %v/v) y se agitó a 350 rpm durante 1 h a 80 °C. Esta etapa promovió la fragmentación estructural de polisacáridos para facilitar la gelatinización y formación de películas. Concluida la hidrólisis, se agregó a la solución anterior el agente reticulante (0-10 %p/p), la temperatura se mantuvo a 80°C bajo agitación constante de 350 rpm durante 30 min. Posteriormente, se agregó el plastificante (0-30 %p/p) y continuó la agitación durante 1.0 h a 85 °C hasta obtener una fase homogénea. Finalmente, las soluciones filmogénicas se vertieron en placas de Petri para obtener películas después del secado durante 24 h a 40 °C.

Caracterización de las películas

Espesor

El espesor de las películas se determinó con un micrómetro digital manual de tornillo (Mitutoyo, H-2780, Japón). Las mediciones se realizaron en 10 puntos aleatorios de las películas y el valor medio del espesor se utilizó para calcular la permeabilidad y las propiedades mecánicas de las películas.

Solubilidad en agua

La solubilidad (%S) se determinó considerando muestras de 20×20 mm, mismas que fueron pesadas (m_1) previo al secado en horno (Memmert, UN55, Alemania). Después del primer pesaje, las películas se sumergieron en 50 mL de agua destilada bajo agitación de 150 rpm durante 24 h a 25 °C.

Las muestras insolubilizadas se retiraron de las soluciones y se secaron a 105 °C durante 24 horas para determinar el peso seco final de la película (m_2).

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La caracterización por FTIR se realizó para estudiar cambios en los grupos funcionales de las películas utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo (Perkin Elmer, Spectrum Two, E.U) equipado con un accesorio universal ATR. Las muestras se colocaron en una placa de cristal ZnSe/diamante y se escanearon dentro de un intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1}.

Microscopía electrónica de barrido

La estructura superficial de las películas se observó a través de un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-IT100, Japón) en modo Low-vac. Las muestras se cubrieron con una película de oro para evitar la acumulación de cargas estáticas y así mejorar la calidad de las micrografías. El microscopio será configurado a un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 10 mm.

Análisis térmico

Las temperaturas de transición de las biopelículas se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (Perkin Elmer, DSC 4000, E.U.). Los pesos de las muestras oscilaron entre 3 y 5 mg y se calentaron a rangos de temperatura entre -20 a 250 °C a 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno.

Difracción de rayos X

Los difragtogramas de rayos X se midieron utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Advance Da Vinci, Bruker, EE.UU) con una fuente de radiación CuKα a una velocidad de exploración 0.08°/s en el rango de 5 y 60°. El voltaje y la corriente de operación se mantuvo en 40 kV y 35 mA, respectivamente.

Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos, se identificaron algunas características como la transparencia, el espesor, el color y la flexibilidad. El porcentaje de plastificante y reticulante influyó en el aspecto visual del material polimérico. La película P1 con 0% de reticulante y 30% de plastificante presentó una apariencia suave y flexible al tacto, no posee brillo, fue la película más opaca.

Además, presentó un color ligeramente más oscuro en relación a las películas reticuladas; en tanto que las películas P2, P3 y P4 mostraron menor flexibilidad, mayor brillo y disminución en el espesor (Figura 1). Las películas se tornaban a un color amarillo claro y con poca variación entre ellas.

Las cualidades anteriores se presentaron cuando la concentración de glicerol disminuía y el alginato de sodio aumentaba. La película P5, preparada sin plastificante y con 10% del reticulante se mostró muy rígida, quebradiza, frágil y con ínfima flexibilidad. Cabe resaltar que las cinco biopelículas preparadas no presentaron formación de burbujas ni grietas, es decir, mostraron una estructura uniforme y a simple vista no presentan textura rugosa.

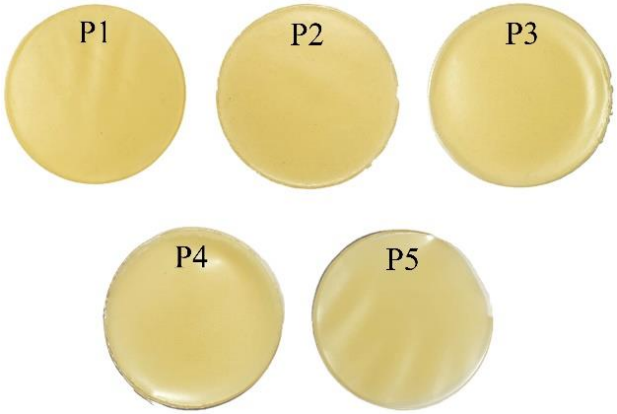


Figura 1. Apariencia física de las biopelículas.

Por otro lado, se analizó la solubilidad como una medida de resistencia al agua e integridad de las biopelículas, la cual está determinada por la composición química de la matriz estructural y la naturaleza de los componentes, generalmente, mayor solubilidad indica menor resistencia al agua.

Los resultados mostrados en la tabla 1 evidencian que la película con mayor porcentaje de solubilidad (82%) se obtuvo en el tratamiento con 0% de reticulante y 30% de plastificante, en comparación con la película P5 con ausencia de plastificante, donde el porcentaje de solubilidad fue de 35%.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se infiere que la concentración de plastificante fue el principal factor que influyó en la variación de los niveles de solubilidad, es decir, a medida que incrementó la concentración de glicerol, la solubilidad de las películas disminuyó notablemente.

Así, debido a la fuerte afinidad del glicerol con las moléculas de agua, promovió menor interacción entre las cadenas moleculares poliméricas, aumentando el volumen de espacio libre entre dichas cadenas. Esto a su vez favoreció la difusión del agua en la matriz de la película y, en consecuencia, aumentó la solubilidad de las películas plastificadas.

Tabla 1. Espesor y solubilidad de las biopelículas.

Muestra	Espesor (mm)	Solubilidad (%)
P1	0.1662 ±0.02	82.250
P2	0.1427 ± 0.02	70.400
P3	0.1169 ± 0.02	68.120
P4	0.1030 ± 0.02	67.973
P5	0.0903 ± 0.02	35.150

En la figura 2, se muestran los espectros FTIR de las formulaciones de biopelículas obtenidas. El enlace de hidrógeno formado por la interacción de los grupos O-H al final de la cadena polimérica del alginato de sodio y el glicerol se muestra a través de la banda de absorción amplia en la región de 3550 - 3200 cm^{-1}. El enlace de hidrógeno en las películas plastificadas se identifica por el cambio de frecuencia de las bandas anchas del grupo hidroxilo.

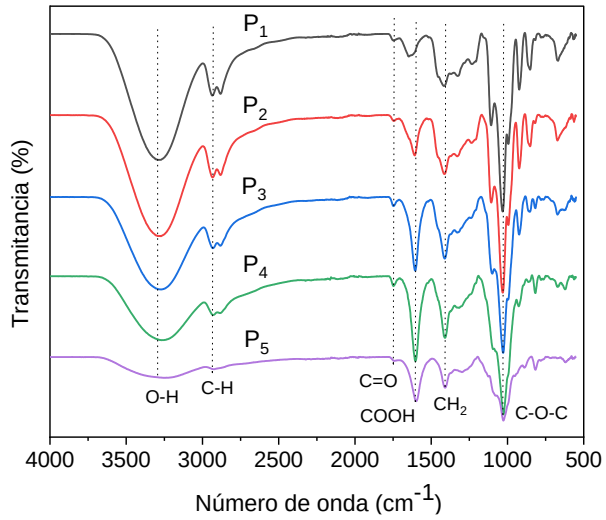


Figura 2. Espectros FTIR de las biopelículas.

Los picos alrededor de 2931 cm^{-1} se atribuyen a la absorción alifática del enlace C-H, mientras que los picos de baja intensidad ubicados en 1746 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=O del grupo carbonilo. Los picos localizados alrededor de 1598 cm^{-1} confirman la vibración de estiramiento del grupo –COOH y presentaron mayor intensidad en comparación con la banda de absorción en 1644 cm^{-1} como consecuencia de la reacción de reticulación entre el alginato de sodio y el glicerol.

Además, se observaron bandas de vibración simétricas y asimétricas del enlace C-O-C de polisacáridos alrededor de 1022 y 1030 cm^{-1}. Los resultados obtenidos indican que todas las películas mostraron picos de absorción en las mismas regiones, independientemente de la concentración del plastificante y reticulante, evidenciando que poseen grupos funcionales similares.

Por otra parte, la microestructura superficial de las películas producidas y analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió determinar diferencias morfológicas ocasionadas por la concentración del plastificante y reticulante. Las biopelículas con nula concentración de reticulante muestran discontinuidad e irregularidades formando una superficie rugosa (Figura 3a), que se puede vincular a la presencia de restos de gránulos de cáscara de naranja dentro de la matriz polimérica. Mientras que las superficies más lisas y con menos protuberancias se observaron en las películas con mayor concentración de reticulante (Figura 3b).

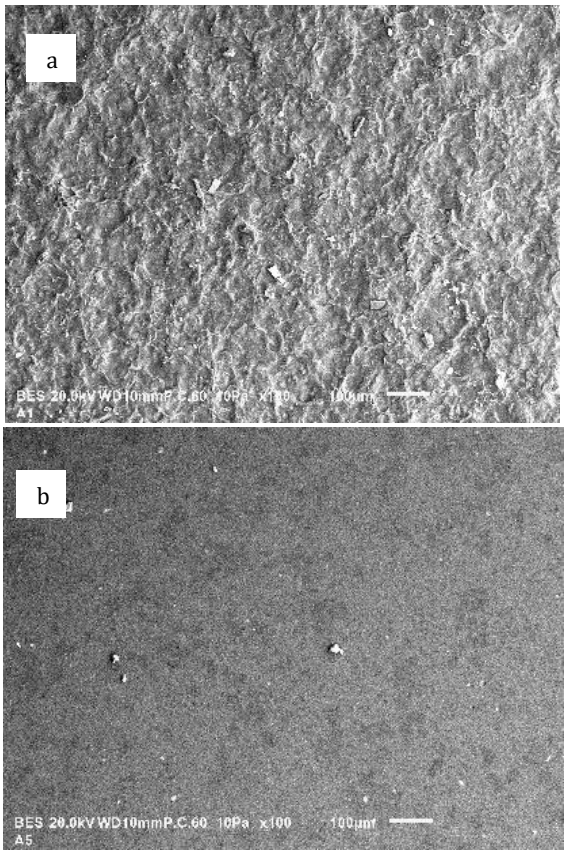


Figura 3. Análisis superficial, (a) película con 0% de reticulante y 30% de plastificante;(b) película con 10% de reticulante y 0% de plastificante.

A medida que disminuyó la concentración de partículas de alginato, aumentaron las irregularidades de las películas. La homogeneidad superficial de las películas con menor concentración de plastificante puede atribuirse la formación efectiva de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares entre el plastificante y la matriz biopolimérica.

Esto confirma amplia compatibilidad entre los componentes de la biopelícula, lo que contribuyó en gran medida a la formación de una estructura de red interpenetrada más homogénea, continua y compacta. Además, no se observaron burbujas de aire y poros en las biopelículas. La estructura compacta y homogénea es un indicador de la integridad estructural y como consecuencia, las buenas propiedades mecánicas como alta resistencia y elongación al rompimiento.

Adicionalmente, el análisis DSC (Figura 4) sugirió una transición térmica significativa de las películas a un estado cristalino. Es decir, a medida que aumentó la temperatura durante el análisis DSC, la región amorfa de los biopolímeros se vuelve menos viscosa.

Cuando alcanza una temperatura determinada (denominada temperatura de cristalización), las moléculas obtienen suficiente grado de libertad para organizarse espontáneamente en un estado cristalino.

Los dos picos endotérmicos presentes en el termograma DSC indican la transición del estado cristalino al amorfo (temperatura de fusión) del polímero. La posible razón de los dos picos endotérmicos podría deberse a algunos cambios conformacionales en las moléculas de polisacáridos.

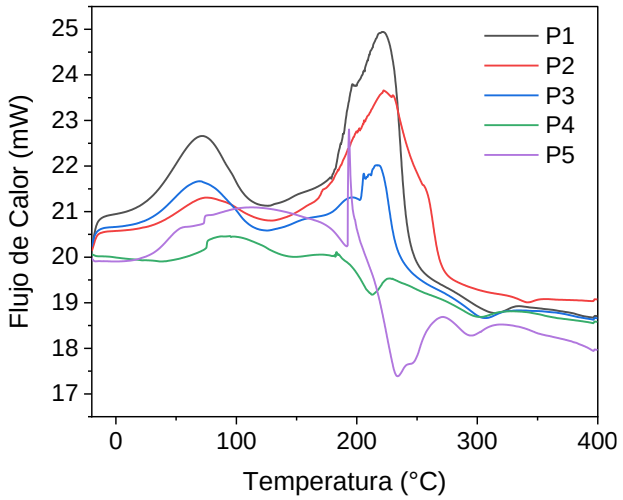


Figura 4. Termograma de DSC paras las muestras de biopelícula.

Los resultados de DRX (Figura 5) indican que las muestras presentan picos en posiciones similares con intensidades diferentes. Dicho cambio en la intensidad del pico podría atribuirse a la diferencia de concentración de glicerol añadido a las películas.

En los difractogramas de las muestras plastificadas se observa un pico amplio a 2θ ≈ 21.36°, confirmando la naturaleza amorfa de las biopelículas desarrolladas.

Los picos de P5 aparecen en ángulos de 16° y 21.81° demostrando así, su naturaleza semicristalina.

La transición de la forma semicristalina a amorfa posterior a la adición de glicerol sugiere la plastificación efectiva de alginato, así como la interpenetración de la CN en la matriz polimérica, lo que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las películas.

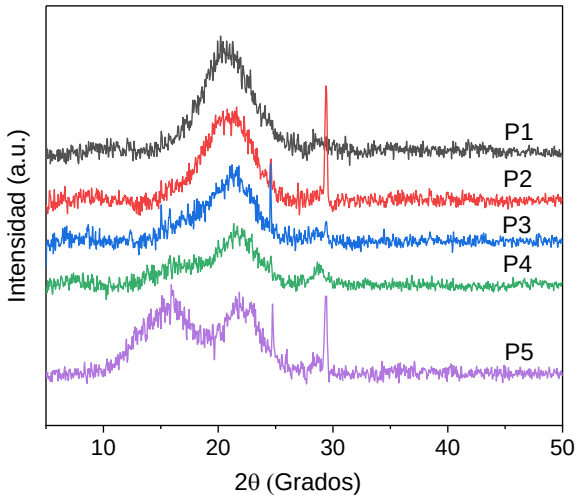


Figura 5. Difractograma de rayos X (DRX) de las muestras.

Conclusiones

En el presente estudio, se formularon películas que contenían alginato de sodio y glicerina con refuerzo de relleno de cáscara de naranja en polvo, combinando procesos de hidrólisis en medio ácido diluido, plastificación y mezcla con el material de refuerzo.

La caracterización de las biopelículas reveló que sus componentes son compatibles y que interactúan a través de enlaces de hidrógeno intermolecular.

La presencia de diferentes concentraciones de plastificante tuvo una influencia mensurable en las propiedades de las películas. En general, la flexibilidad y manejabilidad de las películas aumentaban al aumentar la concentración del plastificante.

Los resultados demostraron que la concentración de alginato y glicerol influyen en el espesor de la película, el contenido de humedad, la solubilidad, y la absorción de agua.

Los principales componentes de las películas de origen biológico, es decir, el alginato y las fibras celulósicas de la cáscara de naranja, proporcionan la resistencia necesaria y aseguran su biodegradabilidad, por lo que podrían emplearse como material de envasado de alimentos a corto plazo.

La valorización de residuos de naranja genera amplias expectativas para la producción de nuevos bioplásticos que representan una tecnología ecológica alternativa a los plásticos convencionales derivados del petróleo.

Referencias

Acquavia, M. A., Pascale, R., Martelli, G., Bondoni, M., & Bianco, G. (2021). Natural polymeric materials: A solution to plastic pollution from the agro-food sector. *In Polymers, 13*(1), 1–39. https://doi.org/10.3390/polym13010158

Agumba. D., Pham, D., Kim J. (2023). Ultrastrong, hydrostable, and degradable straws derived from microplastic-free thermoset films for sustainable development. *ACS Omega, 8*(8) 7968-7977. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07797

Bhardwaj, A., Alam, T., Sharma, V., Alam, M. S., Hamid, H., & Deshwal, G. K. (2020). Lignocellulosic Agricultural Biomass as a Biodegradable and Eco-friendly Alternative for Polymer-Based Food Packaging. *Journal of Packaging Technology and Research, 4*(2), 205–216. https://doi.org/10.1007/s41783-020-00089-7

Dawam Abdu, A. H., Pudjirahar, S., Karina, M., Dwi Putri, O., & Fauziyyah, R. H. (2018). Fabrication and Characterization of Sweet Potato Starch-based Bioplastics Plasticized with Glycerol. *Journal of Biological Sciences, 19*(1), 57–64. https://doi.org/10.3923/jbs. 2019.57.64

Manrich, A., Moreira, F. K. V., Otoni, C. G., Lorevice, M. V., Martins, M. A., & Mattoso, L. H. C. (2017). Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. *Carbohydrate Polymers, 164*, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.075

Mostafa, N. A., Farag, A. A., Abo-dief, H. M., & Tayeb, A. M. (2018). Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arabian Journal of Chemistry, 11*(4), 546–553. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.008

Nawab, A., Alam, F., Haq, M. A., & Hasnain, A. (2016). Biodegradable film from mango kernel starch: Effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties. *Starch/Staerke, 68*(9–10), 919–928. https://doi.org/10.1002/star.201500349

Ortega, F., Versino, F., López, O. V., & García, M. A. (2022). Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. *Emergent Materials, 5*(3), 873–921. https://doi.org/10.1007/s42247-021-00319-x

Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A., & Stefani, R. (2015). Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT, 61*(1), 258–262. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.041

Yaradoddi, J. S., Banapurmath, N. R., Ganachari, S. v., Soudagar, M. E. M., Sajjan, A. M., Kamat, S., Mujtaba, M. A., Shettar, A. S., Anqi, A. E., Safaei, M. R., Elfasakhany, A., Haque Siddiqui, M. I., & Ali, M. A. (2021). Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. *Journal of Materials Research and Technology. 17*(1), 3186-3197. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.016

Síntesis de un biopolímero a partir de residuos de cáscara de papa con características plásticas, como propuesta de material para la generación de bolsas compostables

Flores Salgado Casandra Aketzally[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1]*, Salazar Cano Juan Ramón[2], Gómora Herrera Diana Rosa[3], Santana Cruz Alejandra[4]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento Ingeniería en Sistemas Ambientales, Wilfrido Massieu s/n U. Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biofísica, Wilfrido Massieu s/n U. Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[3]Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Análisis Ambientales, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P 07730, Ciudad de México, México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: cesanchez@ipn.mx ORCID *: 0000-0002-5634-7455

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
17/octubre/2023

Palabras clave:
Biopolímero, cáscara de papa, compostable

Keywords:
Biopolymer, potato peel, compostable

RESUMEN

El presente trabajo muestra una propuesta de aprovechamiento de las cáscaras de papa para la elaboración de bolsas compostables. En la elaboración del material, primero se extrajo almidón a partir del sustrato de cáscara de papa mediante técnicas físicas y químicas. Posteriormente, se confirmó y caracterizó la presencia del almidón en solución, el almidón obtenido fue caracterizado por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La síntesis de los biopolímeros se realizó por medio del método de polimerización, después se realizaron pruebas mecánicas, comparándolos con las características de bolsas compostables comerciales y, finalmente se evaluó la asimilación del biomaterial en una composta casera en condiciones controladas, llevado a cabo en el hogar debido a la pandemia por covid-19.

ABSTRACT

This work shows a proposal for the use of potato peels for the production of compostable bags. In the elaboration of the material, starch was first extracted from the potato peel substrate by means of physical and chemical techniques. Subsequently, the presence of starch in solution was confirmed and characterized, and the starch obtained was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The synthesis of the biopolymers was carried out by the polymerization method, then mechanical tests were performed, comparing them with the characteristics of commercial compostable bags and, finally, the assimilation of the biomaterial was evaluated in a home compost under controlled conditions, carried out at home due to the covid-19 pandemic.

Introducción

Un residuo orgánico es todo aquel material que proviene de especies de flora o fauna y es susceptible de descomposición por microorganismos, o bien consiste en restos, sobras o productos de desecho de cualquier organismo (Comisión para la Cooperación Ambiental [CCA], 2017). Algunos ejemplos son: desechos alimentarios (es decir, comida desechada y cualquier parte no comestible de un alimento), desechos de jardín (por ejemplo, hojas y recortes de hierba), cartón y otros productos de papel, desechos de madera (salvo escombros de construcción y demolición) y desechos de mascotas.

De acuerdo con datos de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT, 2020), menciona que el mayor porcentaje de generación de residuos sólidos urbanos es de los residuos alimentarios con un 33.07%.

Desde mediados del siglo XX, han ocurrido muchos cambios drásticos en la superficie del planeta. Uno de los más evidentes es la presencia y abundancia de desechos plásticos (Barnes et al., 2009). Sólo en 2015 la producción global de plásticos fue de 380 millones de toneladas (Geyer et al., 2017); el problema es que éstos pueden permanecer en la naturaleza entre cientos y miles de años (Andrady, 2017; Barnes et al., 2009). En virtud de ello, se reconoce que los desechos de plásticos hoy son una grave amenaza a escala global (Barboza et al., 2019).

Aunque China encabeza la producción de plástico mundial, América del Norte (México, Estados Unidos y Canadá) sigue al país asiático con 18 % de la producción. De acuerdo con la Asociación Nacional de la Industria del Plástico (ANIPAC), en México se producen más de siete millones de toneladas de este material al año, 48 % de ellas destinadas a envases, empaques y embalajes. A muchos de estos productos se les denomina plásticos de un solo uso (SUP, siglas de *single-use plastics*) y dan forma a bolsas, popotes o vajilla desechable, botellas de agua y refrescos, empaques de snacks, así como a contenedores de aceites, lavatrastes, detergentes, champú y otros variados artículos de aseo (Rivera, et al., 2020).

El presente trabajo pretende utilizar la cáscara de papa para realizar una propuesta de material para la elaboración de bolsas compostables, debido a que se ha incrementado la demanda de bolsas de plástico de un solo uso, esto a causa de los cambios de hábitos de la sociedad, provocando mayor contaminación en México, ya que estas tardan alrededor de 50 años en degradarse.

Las cáscaras de papa no son aprovechadas en su totalidad, ya que actualmente no existe el interés para utilizar dichos residuos, siendo así su implementación en el proceso productivo de elaboración de un biomaterial disminuyendo el impacto de contaminación por estos desechos orgánicos.

La papa posee un alto contenido de agua que varía entre un 63.20 % y 86.80 %, está constituida principalmente por almidón y en menor proporción por proteínas, azúcares, celulosa, minerales, ácidos orgánicos, vitaminas y otros compuestos. Cada componente depende del genotipo y de su interacción con el medio ambiente, dándole al tubérculo características que determinan su calidad, valor tecnológico y nutritivo (Lisinska y Leszczynski, 1989), por lo que es viable para la obtención de biomaterial.

Metodología

Los residuos de papa fueron colectados de un establecimiento de comida rápida, situado en una esquina de la avenida Querétaro Pte-Guadalajara, Chicoloapan de Juárez, Estado de México.

Extracción de almidón

El método de extracción de almidón por decantación se realizó de acuerdo con lo descrito por Ojeda, (2008), el cual fue modificado para adaptarlo en el hogar. A continuación, se explica el procedimiento para la extracción del almidón, ver figura 1.

La materia prima se seleccionó a partir de residuos de cáscara de papa y se emplearon 500 g de la muestra. Las cáscaras se agregaron a una licuadora y se mezclaron con agua potable, la molienda obtenida se pasó por una muselina reservando el líquido filtrado y se pesó la muestra que resultó retenida, este procedimiento se realizó por duplicado a la misma muestra, para conseguir la mayor cantidad de almidón.

La muestra obtenida de los filtrados se sedimentó por 4 horas, pasado este tiempo se retiró el sobrenadante por decantación, después se agregó 1 L de agua potable y se volvió a sedimentar por 1 h con 30 min, esto para obtener una capa densa de almidón y un sobrenadante claro. Se retiró el sobrenadante y se agregó 500 mL de una solución de NaOH al 0.02 % (p/v) para solubilizar los polisacáridos (amilosa y amilopectina), dejando sedimentar por 3 horas. De manera consecutiva se ajustó el pH agregando una solución de HCl 2 N hasta tener un pH neutro. Una vez ajustado el pH se pasó por filtro para café y el residuo se secó a temperatura ambiente por 24 horas.

Para tener una mayor comprensión del proceso de obtención del almidón en la figura 1 se tiene el diagrama de flujo que describe los pasos a seguir; el proceso se realizó por triplicado para optimizar la obtención de almidón.

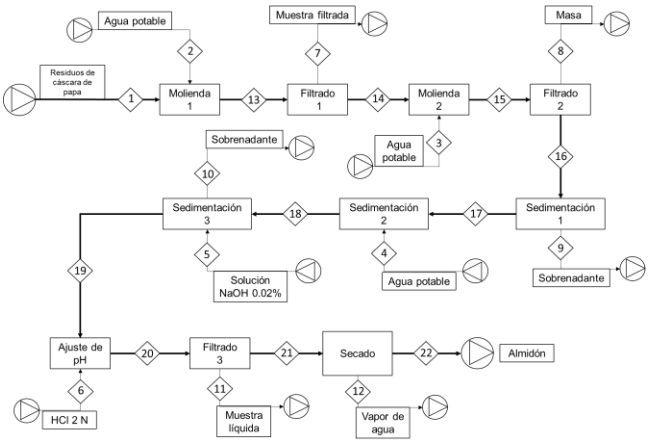


Figura 1. Diagrama de flujo para la obtención del almidón de papa.

Confirmación de extracción de almidón

Para verificar la obtención del almidón se realizaron 3 pruebas características, las cuales se describen a continuación:

Prueba de solubilidad, tomando en cuenta a Waterschoot et al. (2015) se tomaron 5 g del almidón obtenido y se agregaron 15 mL de agua a temperatura ambiente (20°C), con ayuda de una cuchara se revolvió la mezcla y se tomaron las anotaciones pertinentes, se realizó el mismo procedimiento, pero con agua a una temperatura de 45°C.

Gelatinización, para esta prueba se consideró las temperaturas de gelatinización del almidón de papa de acuerdo con Guilbot y Mercier, (1985); se tomaron 5 g del almidón obtenido en este trabajo y se le agregó 15 mL de agua, se calentó de tal manera de llegar al intervalo de 55 a 66 °C, se consideraron las características descritas por Franco, (2003).

Prueba de yodo, se realizó una dilución tomando 1 gota de isodine y añadiendo 10 gotas de agua potable, una vez lista la dilución, se tomó un recipiente en el cual se agregó 5 g del almidón obtenido y un poco de agua, posteriormente se le agregaron tres gotas de la dilución de Isodine® (10% PVP-I), (Aragón, 2015).

Caracterización por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se analizaron las muestras de almidón obtenido por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en un espectrofotómetro ThermoScientific Nicolet 8700, divisor de haz de KBr, resolución de 4 cm^{-1}, detector DTGS TEC; por la técnica de pastilla al 5 % en KBr, con intervalo de trabajo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}. Se realizó el análisis de tres muestras del almidón obtenido, de tal modo se tomaron tres espectros de absorbancia de infrarrojo.

Síntesis del biopolímero

Para la síntesis del biopolímero se prepararon muestras por triplicado variando el contenido de los reactivos utilizados, siguiendo el procedimiento de Álvarez, et al. (2017), con modificación para realizarse en el hogar.

Se realizaron tres tipos de biopolímeros para encontrar el óptimo en comparación de una bolsa compostable.

Biopolímero 1. Se diluyó en agua caliente a 45 °C el almidón obtenido, posteriormente se le agregó 5 mL de ácido acético y 2 mL de glicerina, para finalizar se siguió calentando hasta obtener una mezcla pastosa.

Biopolímero 2. Se diluyó en agua caliente el almidón obtenido, una vez realizado la dilución se agregó 5 g de carboxi metil celulosa (CMC), esto para dar consistencia y viscosidad a la mezcla, agitando constantemente para formar una mezcla pastosa, después se adicionó una pequeña cantidad de ácido acético y glicerina.

Biopolímero 3. Se diluyó en agua caliente el almidón obtenido, una vez realizada la dilución se agregó 5 g de carboxi metil celulosa (CMC), después se adicionó 5 mL de ácido acético y 2 mL de glicerina, para finalizar la mezcla se añadió 2 g de cloruro de sodio (NaCl) comercial al 99% de pureza, previamente diluido en una pequeña cantidad de agua, esto para dar transparencia a la mezcla.

Obtención del biomaterial

La obtención del biomaterial se realizó tomando en cuenta el procedimiento de Buensuceso, (2010) con modificaciones propias:

El biomaterial se preparó por vertido en placa, tratando de hacer una biopelícula delgada, se secó a temperatura ambiente por día y medio, al terminar el tiempo se desprendió.

Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) se utilizó un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG, que fue empleado para determinar los cambios de masa y fases, de tres muestras respecto a la temperatura, teniendo una velocidad de calentamiento de 5 °C /min. Las muestras se calentaron en un crisol de alúmina hasta los 800 °C, empleando una purga inicial de aire seco durante 20 min.

Evaluación de la compostabilidad

La evaluación de la compostabilidad se hizo en una composta casera con las siguientes características:

Se elaboró con residuos orgánicos de cocina y los residuos que se generaron de la masa húmeda en el método de extracción de almidón.

Se colocó una primera capa de suelo, después se colocó una capa de residuos orgánicos de cocina, posteriormente una capa de los residuos de la masa húmeda, y así sucesivamente, lo anterior descrito se colocó en una caja de cartón, la composta fue aireada cada semana para tener un metabolismo aerobio.

El biomaterial se sometió en la composta 30 días monitoreando las condiciones de pH y temperatura, para ello se consideró la norma australiana AS 5810—2010 plásticos biodegradables: plásticos biodegradables adecuados para compostaje doméstico.

Resultados y discusión

Extracción de almidón

La tabla 1 muestra los resultados de las pruebas de extracción de almidón obtenidas por triplicado, donde se aprecia la cantidad de almidón obtenido a partir de los 500 g de cáscaras de papa. Las tres pruebas efectuadas son coincidentes en los valores obtenidos; por lo que se puede inferir que al realizar la extracción de almidón con el proceso descrito en la metodología es posible alcanzar de 9 y 10 g de almidón. Aunado a esto se llevó a cabo el cálculo para determinar la cantidad requerida en kilogramos de cáscara de papa para conseguir un kilogramo de almidón (cantidad vendida comercialmente), de esta manera se estableció que aproximadamente se necesitan 14.7 kg. Al establecer cuánto se requiere de materia prima para la obtención de un kilogramo de almidón, se puede conocer la cantidad de biomaterial que se producirá, de esta manera se puede visualizar la viabilidad del proyecto a mayor escala.

Tabla 1. Cantidad de almidón obtenido a partir de 500 g de cáscara de papa.

Proceso-operación unitaria	Prueba 1	Prueba 2 (g)	Prueba 3	Producto obtenido
Molienda 1	239	232	231	Masa húmeda
Molienda 2	188	189	188	Masa húmeda
Secado	9	10	10	Almidón

Prueba de solubilidad

La figura 2 muestra la apariencia física del almidón que se obtuvo cuando se disolvió en agua a 20 °C, tardando alrededor de 3 minutos, además se realizó esta misma prueba a 45 °C, tal como se aprecia en la figura 3, se observó que la solubilidad es más rápida a temperaturas mayores a 20 °C y menor a 100 °C, esto ocurre porque los gránulos del almidón comienzan a hincharse.

Figura 2. Solubilidad del almidón a temperatura ambiente.

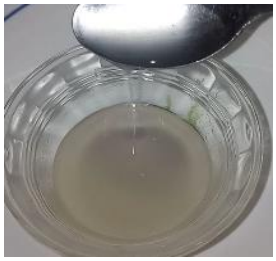


Figura 3. Solubilidad en agua caliente (45°C).

Tomando en cuenta a Ojeda (2008) cuando los gránulos de almidón se sumergen en agua, las moléculas de agua se difunden al interior del gránulo por lo que se hincha. Al calentarse se incrementa el volumen llegando el almidón a perder su cristalinidad y la amilosa puede ser lixiviada notablemente formando así un gel.

Una característica importante del almidón es la solubilidad, de acuerdo con Waterschoot *et al.* (2015) la solubilidad representa los porcentajes de amilosa y lixiviados de amilopectina a diferentes temperaturas.

Por ejemplo, a temperatura ambiente, los gránulos de almidón pueden absorber hasta un 30 por ciento de su peso en exceso de agua sin hinchazón notable. Sin embargo, durante el calentamiento, los gránulos de almidón absorben mucha más agua y se hinchan.

Tanto en la figura 2 y 3 se observa la solubilidad en agua a temperatura ambiente y a 45°C, demostrando la obtención del almidón. Se debe de tener en cuenta que esta propiedad está influenciada por las características de la amilosa y amilopectina en cuanto a la distribución del peso molecular, grado de ramificación, longitud de las cadenas y conformación de las moléculas (Robles, 2012).

Gelatinización

Otra prueba para comprobar la obtención de almidón es la gelatinización, en la figura 4 se visualiza el proceso en el cual es fácil caracterizar el color del almidón ya que se vuelve opaco, además, su estructura cristalina y ordenada se pierde, esto coincide con lo descrito por Franco (2003).

Figura 4. Proceso de gelatinización del almidón de papa.

Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización presentarán diversas propiedades las cuales van a depender del contenido de amilosa, amilopectina, porcentaje de humedad y la temperatura (Franco, 2003).

Prueba de yodo

Aragón (2015), menciona que la prueba del yodo es la reacción entre el yodo y el almidón, es el resultado de la formación de cadenas de poliyoduro (generalmente triyoduro, I^{3-}) que se enlazan con el almidón en las hélices del polímero. En concreto, es la amilosa del almidón la que se une a las moléculas de yodo, que se visualiza con un color azul oscuro (púrpura) a veces prácticamente negro. La amilopectina no reacciona apenas con el yodo. No es, por tanto, una verdadera reacción química, sino que se forma un "compuesto de inclusión" que modifica las propiedades físicas de esta molécula, apareciendo la coloración azul violeta.

Se puede emplear como reactivo yodopovidona, o más comúnmente conocido como "isodine®" que se emplea como antiséptico. Se debe diluir 1/10 [1 gota de isodine por 10 gotas de agua] (Aragón, 2015).

Por lo explicado anteriormente en la figura 5 se observa una coloración azul marino al agregar unas gotas de la disolución de Isodine® con agua potable, dando así positivo a la prueba del yodo.

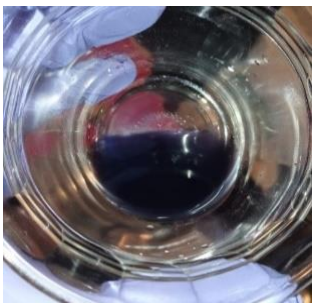


Figura 5. Prueba del yodo del almidón obtenido.

A continuación, en la figura 6 se observa la comparación de textura y color del almidón obtenido contra el almidón de papa y maíz comerciales. Se aprecia que existe poca variación tanto en color y textura del almidón obtenido con los almidones comerciales. La diferencia de color radica en que el almidón obtenido no tuvo una fase de blanqueamiento como lo tienen los otros, este paso se omitió ya que no se creía conveniente gastar en más reactivos debido a que la coloración no variaba mucho; en cuanto a la textura, los almidones comerciales se sentían como un polvo fino, suave y seco, mientras que el almidón obtenido resultó ser un polvo más compacto, debido a que se utilizó una licuadora para poder obtener el material, aun así resultó ser suave y seco.

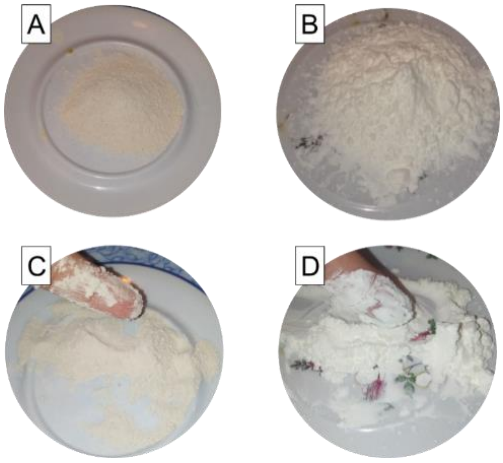


Figura 6. A y C es el almidón de papa obtenido experimentalmente, B y D es el almidón de papa comercial.

En la tabla 2 se muestra el resumen de las pruebas realizadas a los diferentes tipos de almidón antes mencionados, con el fin de determinar si el almidón obtenido cumple con las características apropiadas para implementarlo en la producción del biomaterial.

Tabla 2. Resumen de pruebas realizadas a diferentes tipos de almidón para determinar si el almidón obtenido se puede implementar para la producción del biomaterial.

Almidón	Prueba de yodo	Solubilidad		Temperatura de gelatinización (°C)
		En agua a temperatura ambiente	En agua caliente	
Almidón de papa	Positiva	Soluble	Soluble	54
Almidón de maíz	Positiva	Soluble	Soluble	69
Almidón de papa obtenido	Positiva	Soluble	Soluble	57

La tabla 2 muestra que el almidón de papa obtenido es adecuado para implementarlo en la producción del biomaterial, como propuesta de bolsas compostables, debido a que cumplió con las 3 características esenciales de un almidón. De acuerdo con Guilbot y Mercier (1985) describen las temperaturas de gelatinización reportadas para diferentes almidones las cuales son: papa: 55-66 °C; trigo: 52-63 °C; maíz (con 25 % de amilosa) 62-72 °C, arroz 66-77 °C y yuca 61-71 °C, siendo así que la temperatura de gelatinización alcanzada experimentalmente para el almidón obtenido fue de 57°C, lo cual es aceptable tomando en cuenta que está dentro del rango teórico.

Caracterización del almidón por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 7, se observa el espectro de infrarrojo del almidón obtenido, en donde las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH-) se observan en 3360, 3373 y 3398 cm^{-1}, las bandas de flexión de los grupos hidroxilo se muestran 1644, 1651 y 1647 cm^{-1}, presentes en las unidades de glucosa que conforman las cadenas de amilosa y amilopectina de acuerdo con Bastidas, et al. (2020). Tomando en cuenta a Martínez, *et al.* (2019), se observa una señal de 2892 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de estiramiento asimétrico del grupo metileno (CH_2), posteriormente el pico entre 2923 a 2930 cm^{-1} denota el estiramiento C-H de la unidad de anhidro-glucosa de la molécula del almidón (Bastidas, et al. 2020). La banda de 929 a 932 cm^{-1} es la vibración del enlace C-O de hidroxilos secundarios (Vargas y Medina, 2019).

Para la señal de 1005 a 1014 se identifica al grupo alcano (C-H) que se encuentra fuera del plano como lo describe Bastidas, et al. (2020).

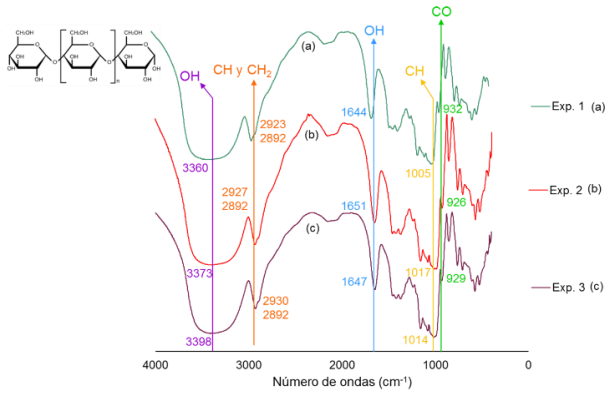


Figura 7. Espectro de IR en transmitancia para el almidón obtenido en este trabajo.

La tabla 3 muestra la longitud de onda para los grupos funcionales característicos de la molécula del almidón, donde se puede apreciar que las longitudes de onda obtenidas en este trabajo son similares a las referenciadas por otros autores.

Tabla 3. Frecuencia de las longitudes de onda para los grupos funcionales del almidón.

Grupo funcional	Frecuencia obtenida en este trabajo (cm^{-1})	Frecuencia por otros autores (cm^{-1})	Referencia
OH estiramiento	3360, 3373 y 3398	3000-3700	Bastidas, et al. (2020)
OH flexión	1644, 1651 y 1647	1641-1644	Bastidas, et al. (2020)
CH_2	2892	2928	Martínez, et al. (2019)
CO	932, 926 y 929	995	Vargas, y Medina (2019)
CH estiramiento	2923, 2927 y 2930	2925-2930	Bastidas, et al. (2020)
CH fuera del plano	1005, 1017 y 1014	980-1076	Bastidas, et al. (2020)

Síntesis del biopolímero

La síntesis del biopolímero se llevó a cabo como se mencionó en la metodología, resultando en tres tipos de mezclas para la formación de los biopolímeros, la figura 8 muestra una representación el proceso de mezclado de los reactivos para el experimento 2.

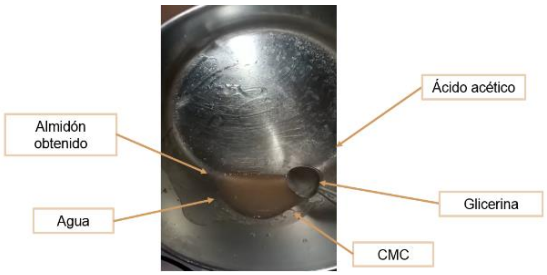


Figura 8. Proceso de síntesis del biopolímero (experimento 2).

Obtención del biomaterial

Para la elaboración de los biomateriales fue por medio de vertido en placa, cada biopolímero se vació en tres placas de vidrio tratando de hacer una biopelícula delgada como se ilustra en la figura 9 se dejaron secar por día y medio, se desprendieron cuidadosamente y se obtuvieron tres biomateriales como se observa en la figura 10.

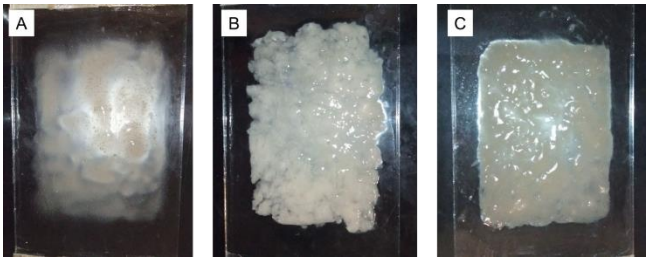


Figura 9. Biopolímeros por vertido en placa
(A) experimento 1, **(B)** experimento 2 y **(C)** experimento 3.

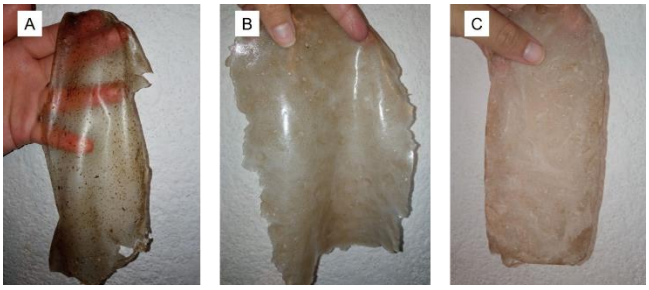


Figura 10. Biomateriales desprendidos de la placa de vidrio **(A)** experimento 1, **(B)** experimento 2 y **(C)** experimento 3.

Pruebas mecánicas

Los biomateriales obtenidos fueron sometidos a tres pruebas mecánicas para ser comparados con una bolsa compostable comercial, estas pruebas fueron: textura, resistencia al agua y elongación. A continuación, se describe cada una de estas pruebas.

Resistencia al agua

Se realizó una pequeña bolsita con cada biomaterial obtenido de tal manera que no se pudiera derramar ningún líquido, se agregó una pequeña cantidad de agua, aproximadamente 10 mL y se cerró con ayuda de una liga, se dejó reposar por 15 minutos y se compararon con dos bolsas que se dicen ser compostables a las cuales se les efectuó el mismo procedimiento como se visualiza la figura 11.

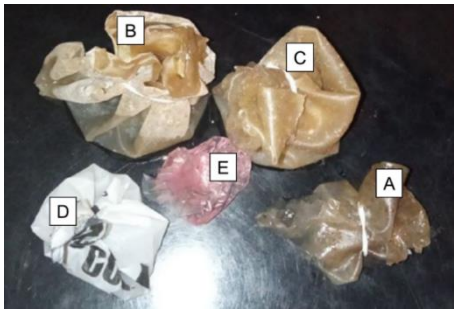


Figura 11. Prueba de resistencia al agua (A) experimento 1, (B) experimento 2, (C) experimento 3, (D) es una bolsa compostable de tienda departamental y (E) es una bolsa compostable de supermercado.

Al finalizar el tiempo de reposo se observó que el experimento 1 y 3 no soportaron la prueba, debido a que se estaban deshaciendo al concluir la misma, recordando que el experimento 1 era el que tenía menos reactivos y el experimento 3 se infiere que quedo con partículas de NaCl por lo que su textura era muy granulada en cuento al experimento 2, presentó poca degradación al estar en contacto con el agua y las bolsas que dicen ser compostables D y E no presentaron cambio alguno. Puesto que los biomateriales del experimento 1 y 3 se degradaron aproximadamente un 70 %, esto se calculó mediante el peso inicial y final de la prueba de resistencia al agua; las siguientes pruebas se realizaron únicamente con el biomaterial del experimento 3.

Prueba de textura

Se colocó en una superficie inclinada (110°) una tira del experimento 2 como se aprecia en la figura 12 de aproximadamente 19 cm de largo y 6 cm de ancho.

Se agregó una gota de agua en el extremo superior de la tira para observar cuanto tiempo transcurría en llegar hasta el otro extremo de la tira, se realizó el mismo procedimiento con las bolsas que dicen ser compostables. La tabla 4 muestra los resultados del tiempo de recorrido de la gota en las diferentes tiras.

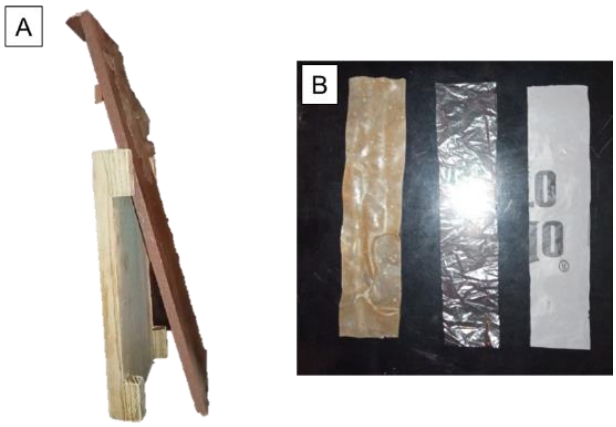


Figura 12. Prueba de textura **(A)** arreglo de superficie para observar la trayectoria de la gota de agua y **(B)** tiras a utilizar en la prueba.

Tabla 4. Tiempo recorrido de la gota de agua por las diferentes tiras.

Material	Tiempo (s)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Biomaterial (B)	9.30	8.17	8.65
Bolsa compostable de tienda departamental	1.78	1.74	1.20
Bolsa compostable de supermercado	1.86	2.07	1.77

La tabla 4**.** muestra los tiempos de recorrido de la gota de agua sobre tres superficies: experimento 2, bolsa compostable de tienda departamental y bolsa compostable de supermercado, observando que el biomaterial del experimento 2 tenía una textura rugosa debido a que la gota se tardó más tiempo en recorrer la tira de este material, teniendo un tiempo de recorrido de 8.7 segundos.

Mientras que la bolsa de tienda departamental y de supermercado tuvieron un tiempo de recorrido de 1.57 segundos y 1.9 segundos respectivamente; lo que quiere decir, que la bolsa de tienda departamental estaba más lisa que la bolsa compostable de supermercado. Esto es de interés ya que comúnmente se suele optar por bolsas plásticas lisas ya que a la vista son más estéticas.

Prueba de elongación

Se llenaron botellas con agua, hasta obtener las cantidades de los 100 g a los 500 g con un incremento de 100 en 100 g.

Se cortó una tira del experimento 2 y de las bolsas compostables de tal manera que tuvieran aproximadamente las mismas medidas de 14.5 cm de largo y 3.5 cm de ancho. Posteriormente se hizo un pequeño agujero en el centro de una tapa de botella con ayuda de un tornillo, se marcó la distancia de un centímetro en cada extremo de las tiras y se perforaron con ayuda de un tornillo para sujetarlas de ambos extremos. Se tomó la primera tira la cual fue del experimento 2 y se atornilló a una varilla de madera como se muestra en la figura 13, este procedimiento se repitió con las demás tiras de las bolsas que mencionan ser compostables y así como se describe en la tabla 5 se efectuaron las mediciones.

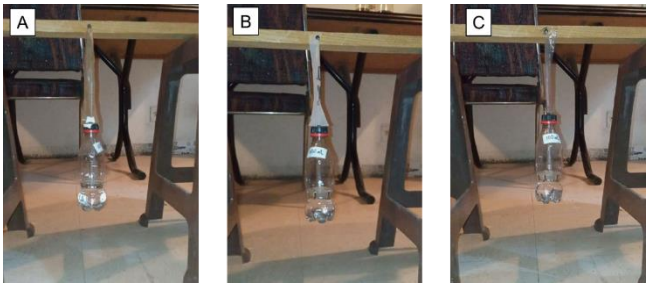


Figura 13. Prueba de elongación **(A)** experimento 2 **(B),** bolsa compostable de tienda departamental y **(C)** bolsa compostable de supermercado.

Tabla 5. Datos de elongación a diferentes fuerzas por unidad de área.

Material	Capacidad de las botellas de agua (g)				
	100	200	300	400	500
Experimento 2	18.5 cm	19 cm	20 cm	**	**
Bolsa compostable de tienda departamental	16.1 cm	16.6 cm	17.3 cm	17.5 cm	17.7 cm
Bolsa compostable de supermercado	15.5 cm	16 cm	16.5 cm	**	**

** No se pudo registrar el dato, debido a que la tira se fracturó.

Considerando la siguiente ecuación para la obtención el % de elongación final se tiene la figura 14 que muestra un gráfico de barras del porcentaje de elongación del biomaterial del experimento 2, bolsa compostable de tienda departamental y bolsa compostable de supermercado.

$$\% \text{ Elongación} = \frac{Longitud\ final - Longitud\ inicial}{Longitud\ inicial} \text{ x } 100$$

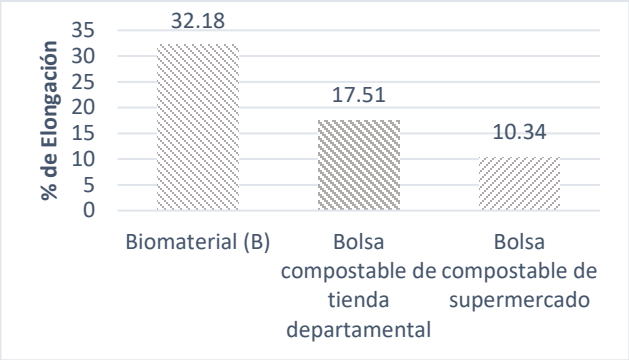


Figura 14. Gráfico de barras del % de elongación elástica de cada material sometido a dicha prueba.

De acuerdo con la figura 14 se observó que el biomaterial posee un mayor porcentaje de elongación, recordando que la elongación es el máximo alargamiento longitudinal total que un material puede estar sujeto antes de su rotura (Mariano, 2011), entonces se puede decir que este biomaterial podría tener gran facilidad de estiramiento, pero sólo para cargas pequeñas, ya que la tabla 5 muestra que el biomaterial se rompió a una carga de 400 g, mientras que la tira de bolsa compostable de tienda departamental tuvo un 17.51% de elongación y esta soportó cargas de hasta 500 g, por lo que se puede decir que se encuentra en un intermedio de resistencia y para la bolsa compostable de supermercado el porcentaje de elongación fue de 10.34% y se fracturó cuando llegó a la carga de 400 g, por lo que se deduce que no es un material resistente, ya que el biomaterial obtenido tuvo mejores resultados que este último.

Caracterización por TGA y DSC

La figura 15, muestra el termograma del experimento 1, dónde se aprecia que a una temperatura de 138 °C se tiene una pérdida de masa de 8.70%, esto se asume por la vaporización del agua contenida en el biomaterial. Se tiene otro cambio de masa de 53.90% a 278 °C el cual se sugiere que es por la descomposición del almidón, ya que la temperatura de descomposición de dicho compuesto es a 250 °C, enseguida se tiene una reducción de masa de 21.25% a una temperatura de 345 °C, relacionado a la glicerina, ya que, de acuerdo con Ruiz (2006) esto ocurre a temperaturas entre 275 y 278 °C debido, posiblemente, a la diferente velocidad de degradación de la amilosa y amilopectina causada por su diferente grado de interacción con la glicerina, para finalizar se tiene una pérdida de masa de 11.0 % a 540 °C, esto ocurre porque hay una descomposición total de la estructura del biomaterial quedando simplemente CO_2 y vapor de agua.

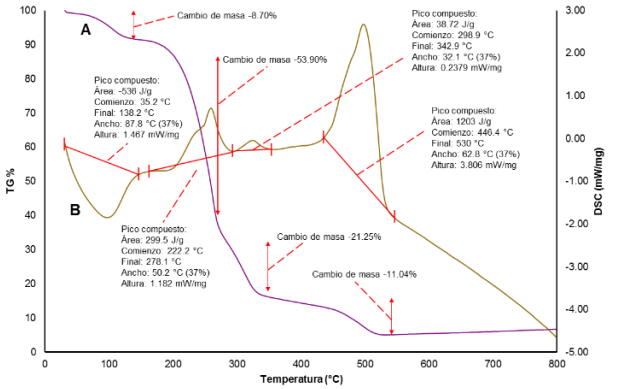


Figura 15. Termograma de la muestra del experimento 1. (A) TGA y (B) DSC.

En cuanto a la figura 16 se tiene el termograma del experimento 2, en el cual se encuentra un cambio de masa de 9.97% a una temperatura de 120°C, esto es atribuido a la evaporación del agua y de algunos compuestos de bajo peso molecular, como es el ácido acético (Ruiz, 2006), consecutivamente se tiene otra pérdida de masa de 73.96% a una temperatura de 700°C, aquí es dónde se tiene la mayor pérdida de todos los compuestos, entre los que se asumen son: la descomposición de la glicerina a una temperatura de 290°C, la carboxi metil celulosa, teniendo una temperatura de descomposición a 274°C y la descomposición del almidón, ya que esto ocurre a 250°C; al finalizar se tiene un último cambio de masa de 7.54% a una temperatura de 778°C, se asume que es el residuo del biomaterial, quedando CO_2 y vapor de agua.

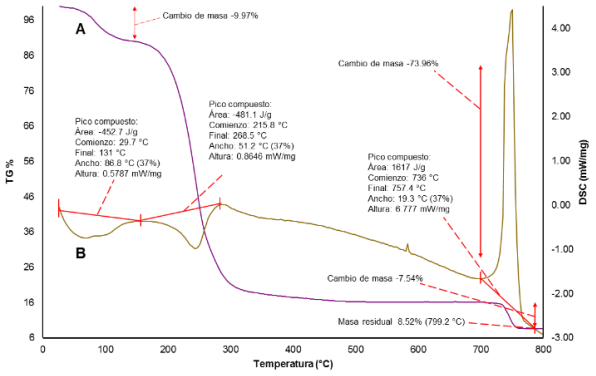


Figura 16. Termograma de la muestra del experimento 2. (A) TGA y (B) DSC.

La figura 17 es el termograma del experimento 3, dónde es posible visualizar un cambio de masa de 9.11% a 120°C, se asume que es debido a la evaporación del agua y compuestos de bajo peso molecular como el ácido acético (Ruiz, 2006).

Posteriormente se tiene una pérdida de masa de 56.67% a una temperatura de 400°C, es aquí donde se tiene la mayor pérdida de todo el biomaterial, aquí se asume que se descomponen compuestos como: el NaOH, la glicerina, la carboxi metil celulosa, así como el almidón. Para finalizar se tiene una disminución de masa de 12.93% a 690°C, asumido al residuo del biomaterial, produciendo de CO_2 y vapor agua.

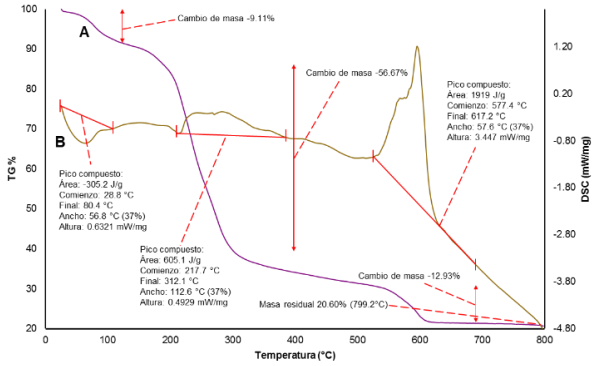


Figura 17. Termograma de la muestra del experimento 3. (A) TGA y (B) DSC.

Evaluación de la compostabilidad

Se elaboró una composta casera con residuos orgánicos de cocina y los residuos que se generaron de la masa húmeda en el método de extracción de almidón; se colocó una primera capa de suelo aproximadamente 1.5 cm, después se colocó una capa de residuos orgánicos de cocina con 5 cm de grosor, posteriormente una capa de los residuos de la masa húmeda y así sucesivamente, se colocó en una caja de cartón, la composta fue aireada cada semana para tener un metabolismo aerobio, en la figura 18 se visualiza la composta casera.

Figura 18. Composta casera.

Los biomateriales se sometieron en la composta por 30 días, para evaluar las condiciones de pH y temperatura. Se consideró la norma australiana AS 5810—2010 plásticos biodegradables: plásticos biodegradables adecuados para compostaje doméstico.

En la figura 19 se aprecia que los biomateriales comenzaron a tener degradación a tan sólo 5 días de colocarlos en la composta como se puede observar en la imagen II experimento 2 (B) y experimento 3 (C) su estructura se empezó a reducir en tamaño, tomando una coloración más opaca y el experimento 1 (A) tuvo una reducción de tamaño de manera notable, en cuanto a las bolsas que mencionan ser compostables no se notó cambio alguno.

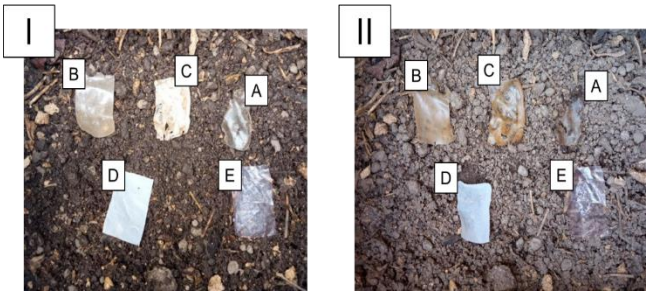


Figura 19. Degradación de los biomateriales y de las bolsas compostables, (I) es la degradación al día cero y (II) es la degradación a los 5 días; (A) experimento 1, (B) experimento 2, (C) experimento 3, (D) bolsa compostable de tienda departamental y (E) bolsa compostable de supermercado.

La figura 20 muestra la degradación de los materiales a los 15 días, se notó que los biomateriales estaban reduciendo su estructura química de manera significativa.

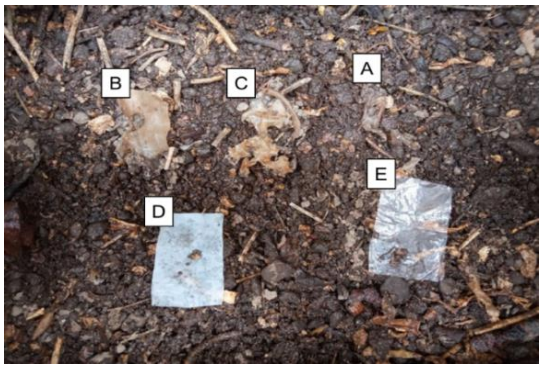


Figura 20. Degradación de los biomateriales y de las bolsas compostables a los 15 días; (A) experimento 1, (B) experimento 2, (C) experimento 3, (D) bolsa compostable de tienda departamental y (E) bolsa compostable de supermercado.

En A se apreció mayor degradación esto debido a que fue el biomaterial con menos reactivos químicos añadidos. De igual manera el biomaterial C tuvo una gran disminución heterogénea ya que la biopelícula tenía bordes más gruesos, por lo que en sus extremos se puede notar mayor degradación que en su centro.

Como se puede observar el biomaterial B fue el menor degradado en comparación a los otros biomateriales. Las bolsas que dicen ser compostables no se presentaron ningún cambio en este lapso.

La figura 21 es la degradación de los materiales, pero a 30 días de haber estado en la composta. Se aprecia mayor degradación entre los biomateriales, siendo que el A sigue con mayor degradación, le sigue el C y al finalizar el B, pero este último fue el óptimo en las pruebas mecánicas y presentó mayor degradación en comparación con las bolsas compostables, en cuanto a las bolsas compostables de tienda departamental y de supermercado no se visualizó cambio alguno de degradación a los 30 días.

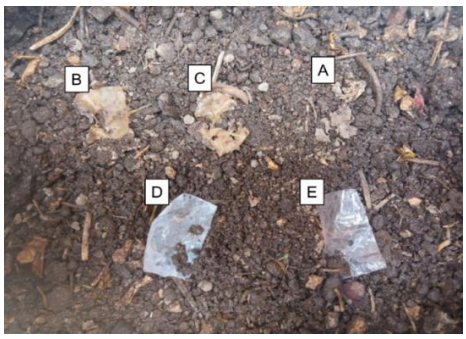


Figura 21. Degradación de los biomateriales y de las bolsas compostables a los 30 días; (A) experimento 1, (B) experimento 2, (C) experimento 3, (D) bolsa compostable de tienda departamental y (E) bolsa compostable de supermercado.

Disposición final de los residuos

Para la extracción de almidón, se obtuvieron 2 tipos de residuos: la masa húmeda y el líquido de los sobrenadantes, al trabajar con residuos orgánicos se decidió desechar los residuos líquidos de los sobrenadantes a un jardín de casa y la masa húmeda obtenida en el método de extracción de almidón se desechó a la composta casera, la figura 22 ilustra los residuos aprovechados.

Figura 22. (A) muestra que los residuos de la masa húmeda son desechados a la composta casera y **(B)** que los residuos líquidos de los sobrenadantes son desechados a un jardín de casa.

Conclusiones

La extracción del almidón se obtuvo a partir de los residuos de cáscara de papa, mediante técnicas físicas y químicas, empleándolo en la elaboración del biopolímero.

Para confirmar la extracción de almidón se realizó un FTIR, demostrando que las frecuencias de los grupos funcionales son correspondientes a las del almidón, además de obtener salir positivo a la prueba del yodo con una coloración azul marino, ser soluble en agua a temperatura ambiente como a 45 °C y tener una temperatura de gelatinización de 57 °C.

Se sintetizaron tres biopolímeros mediante el método de polimerización por adición a partir de residuos de cáscara de papa poseyendo características plásticas.

El biomaterial obtenido presentó características similares a una bolsa compostable, pese a que el biomaterial fue poco resistente al agua por lo que hace falta aplicar modificaciones en su estructura química, la textura determinada en el material fue más arrugada en comparación con las bolsas compostables. Se efectuó una prueba de elongación en la cual se visualizó mejores propiedades del biomaterial obtenido frente a una bolsa compostable de supermercado, por lo que es posible ocupar este biomaterial para la propuesta de bolsas compostables.

En cuanto a la caracterización de los biomateriales mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se confirmó la presencia del almidón, glicerina, CMC, agua, NaCl y su temperatura de descomposición.

La degradación total del biomaterial en la composta casera con condiciones controladas de potencial de hidrógeno (pH) y temperatura, se estima en tres meses a partir del monitoreo efectuado y la comparación con bolsas compostables comerciales.

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Cinthia Erika Sánchez Fuentes por ser mi asesora en este proyecto, al Dr. Juan Ramón Salazar Cano por ser mi coasesor, la Dra. Diana Gómora Herrera por ayudar en los experimentos de laboratorio, a la Sra. Antonia por darme la confianza para apoyar a este proyecto con la materia prima y a toda mi familia que siempre estuvo presente en este trabajo. Sin ustedes no hubiera sido posible.

Referencias

Álvarez, R., Rondón, C., Gutiérrez, F., Aguilar, F., Suárez, I., & Hernández, F. (2017). Alternativa ecológica en la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca dulce. Noviembre 15, 2020, de Agrollania. Sitio web: http://www.postgradovipi50webs. Com/archivos/agrollania/2017/agro.pdf.

Andrady, A. L. (2017), The plastic in microplastics: a review, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 119, núm. 1, pp. 12-22.

Aragón, L. (2015). Prácticas de Laboratorio. octubre 17, 2021, de Universidad de Cádiz Sitio web: https://rodin.uca.es/bitstream/handle/10498/20933/PR%C3%81CTICAS%20DE%20LABORATORIO.pdf?sequence=1

Barnes, D. K., F. Galgani, R. C. Thompson & M. Barlaz (2009), Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments, Philosophical Transactions of the Royal Society B, *Biological Sciences*, vol. 364, núm. 1526, pp. 1985-1998.

Buensuceso, V. (2010). Elaboración y caracterización de biopelículas a partir de almidón de yuca (*manihot esculenta crants).* Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional.

Comisión para la Cooperación Ambiental [CCA] (2017), Caracterización y gestión de los residuos orgánicos en América del Norte, informe sintético, Comisión para la Cooperación Ambiental, Montreal, 52 pp.

Franco, M. (2003). Agregación en gránulos de almidón. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Querétaro.

Geyer, Roland, Jenna R. Jambeck y Kara Lavender Law (2017), Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, vol. 3, núm. 7, p. 5, disponible en: https://doi.org/10.1126/ sciadv.1700782

Guilbot, A. and Mercier, C. 1985. Starch. In the Polysaccharides, ed. O. Aspinall. Academic Press, New York, pp. 209-282.

Lisinska, G. y W. Leszczynski. (1989). Potato Science and Technology. Nueva York: Elsevier Applied Science Publishers.

Mariano, M. (2011). Propiedades Mecánicas. abril 14, 2022, de Tecnología de los Plásticos Sitio web: https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/propiedades-mecanicas.html.

Martínez, P., Peña, F., Gómez, Y., Vargas, G., & Velezmoro, C. (2019). Propiedades fisiquímicas, funcionales y estructurales de almidones nativos y acetilados obtenidos a partir de la papa (*Solanum tuberosum*) var. 'única'. agosto 09, 2022, de Scielo Perú Sitio web: http://dev.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2019000300006

Ojeda, M. (2008). Comparación de Algunas Propiedades Físicas y Composición Química del Almidón de Piñón (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch), Papa (*Solanum tuberosum* L. ssp. *tuberosum Hawkes*) y Maíz (*Zea mays* L.). Memoria de título Ingeniero en Alimentos. Valdivia. Universidad Austral de Chile. 68p.

Rivera, O., Álvarez, L., Rivas, M., Garelli, O., Pérez, E., y Estrada, N (2020). Impacto de la contaminación por plástico en áreas naturales protegidas mexicanas. Greenpeace México.

Robles, M. (2012). Relación entre algunas propiedades fisicoquímicas y térmicas de gelatinización y retrogradación en almidón de papa nativa de Chiloé. Septiembre 27, 2021, de Universidad Austral de Chile Sitio web: http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2012/far666r/doc/far666r.pdf

Ruiz, A. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. agosto 09, 2022, de Ingeniería y Ciencia Sitio web: https://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/ingciencia/article/view/457/1550

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2020). Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. 1 de noviembre de 2020, de Banco Interamericano de Desarrollo Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo- 2020.pdf

Vargas, P. & Medina, O. (2019). Influencia del tipo de plastificante en la elaboración de bioplásticos, a partir de almidón de papa (*Solamun tuberosum*). agosto 09, 2022, de Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-Tunja, Boyacá, Colombia Sitio web: https://ojs.unipamplona.edu.co/ojsviceinves/index.php/bistua/article/view/253/237

Waterschoot, J., Gomand, S., Fierens, E. y Delcour, J. (2015). Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. *Starch-Stärke* 67(1-2):14-29.

PVC como recubrimiento anticorrosión salina del acero AISI-304

Santiago Hernández Rubí[1], Espinoza Vázquez Araceli[2], Martínez Jiménez Anatolio[1], Ángeles-Beltrán Deyanira[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Veracruzana, Boca del Río, Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Veracruz, México

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
24/octubre/2023

Palabras clave:
PVC,
corrosión,
AISI 304

Keywords:
PVC,
corrosion,
AISI 304

RESUMEN

La corrosión ocasionada por iones cloruro provenientes, por ejemplo, del agua salada, es una de las principales causas de deterioro de muchos materiales, los aceros no son la excepción. Con el propósito de crear protección anticorrosión, se han empleado sustancias orgánicas, capas cerámicas y otros mecanismos para atenuar el proceso. El PVC es un polímero común en nuestra vida cotidiana, pero, que como residuo sólido genera grandes problemas que actualmente son el centro de la atención grupos de investigación multidisciplinarios. En el presente trabajo, se implementó, caracterizó y estudió un recubrimiento de PVC para proteger al acero AISI 304 en un medio salino, usando microscopía electrónica de barrido (SEM), de fuerza atómica (MFA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

ABSTRACT

Corrosion caused by chloride ions coming from, for example, salt water, is one of the main causes of damage to materials, and steels are no exception. In order to create anti-corrosion protection, organic substances, ceramic layers, and other mechanisms have been used to mitigate the process. PVC is a common polymer in our daily lives, but as a solid waste, it generates major problems that are currently the center of attention of multidisciplinary research groups. In the present work, a PVC coating was implemented, characterized, and studied to protect AISI 304 steel in a saline environment, using scanning electron microscopy (MEB), atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Introducción

El PVC

El Policloruro de Vinilo (PVC), por sus siglas en inglés y fórmula (C_2H_3Cl), es un polímero que se obtiene por reacciones de adición en cadena, catalogado como un termoplástico de uso común con propiedades características como: dureza, rigidez, bajo coste y buena resistencia química, además de ser flexible y blando si se le adiciona algún plastificante. El PVC ha desempeñado un papel clave en el desarrollo de la industria del plástico debido a su enorme versatilidad y rango de aplicación, pues podemos encontrarlo desde películas decorativas y hules, hasta materiales con aplicaciones médicas, y comúnmente en productos rígidos como tuberías y piezas para construcción. La figura 1 muestra diversos productos de PVC (Patrick, 2005).

Figura 1. Productos de PVC de uso común.

El PVC al igual que otros polímeros, puede degradarse de distintas formas, aunque está diseñado para soportar diversos tipos de ambientes, se ve afectado al con la exposición prolongada a la radiación ultravioleta, ya que, al contener de aditivos con distintos grupos funcionales, estos absorben la radiación, sufriendo reacciones iniciadoras de su degradación, lo que provoca cambios en las propiedades físicas y químicas del material, como la pérdida de peso y la aparición de rugosidad superficial. Después de su vida útil, el reciclaje del policloruro de vinilo es complejo, puesto que los centros de recolección deben asumir costos de transporte, clasificación y separación, por lo que usualmente termina en cualquier otro lugar sin ningún tratamiento previo, además de que sus altas concentraciones de Cl no permiten un efectivo procesamiento, pues al incinerarlo se generan gases ácidos.

Los residuos de PVC, polipropileno (PP) y poliestireno (PS) representan en México un promedio del 2.8 % en peso total de la basura doméstica (Secretaría del Medio Ambiente, 2021). Por ello, se buscan alternativas que disminuyan el impacto ambiental generado por este polímero.

La corrosión

La corrosión es un proceso químico que afecta las propiedades de los metales o aleaciones causando deterioro, como resultado de su interacción con el medio, ya sea bajo condiciones de ambientes agresivos en medios gaseosos o acuosos de carácter ácido, básico o alcalino, o bien por la exposición prolongada de los metales a la intemperie durante largos periodos tiempo, generando daños irreversibles en sus superficies y pérdidas económicas debido a la reparación, mantenimiento o reposición de estructuras, tuberías, maquinaria y demás. Se han descrito distintas formas do corrosión como la generalizada, por picado, galvánica, intergranular entre otras y con el propósito de disminuir el proceso de corrosión en los metales se han explorados diversos métodos o tratamientos como recubrimientos, compuestos orgánicos y capas protectoras, entre otras. Los inhibidores de la corrosión son sustancias que se añaden en las superficies de los metales con la finalidad de disminuir la velocidad de reacción ante el medio corrosivo, actuando en la interfase entre el metal y la solución abrasiva. La resistencia a la corrosión es una propiedad que depende del ambiente al que esté expuesto el metal, sin embargo, la presencia de algunas sales en el agua promueve el proceso corrosivo, tal es el caso del cloruro de sodio, debido a la afinidad que presentan los iones de cloro (Cl^-) con el hierro (Fe^{2+}) presente de la aleación. La corrosión ocasionada por iones cloruro es una de las principales causas de deterioro, ya que el agua que se dispersa entre los intersticios del metal genera que algunos iones de Fe^{2+} se disuelvan y queden atrapados, siendo atraídos los iones de Cl^- por los cationes de Fe^{2+}, dando paso a la dispersión por el intersticio de una solución ácida la cual genera corrosión por picaduras (Valdez, 2023).

Acero 304 (AISI-304)

Por su nomenclatura -American Iron and Steel Institute- (AISI), este acero inoxidable de tipo austenítico es el grado de acero inoxidable de uso común, el cual se compone químicamente de Cr (entre un 16% y 24%), Ni (hasta un 35%), pequeñas cantidades de Si, Mn y C y el resto es principalmente Fe.

El acero 304 tiene aplicaciones en diversos sectores como la farmacéutica, la industria química, aeronáutica, arquitectura, entre otras, en aplicaciones concisas como maquinarias (equipos químicos), estructuras y electrodomésticos, además de utensilios, tuberías, revestimientos y un sin número más, que además por sus propiedades, son la serie de aceros más rentables económicamente. Aunque en general los aceros destacan por ser resistentes a la corrosión, el AISI-304 es susceptible a la corrosión en soluciones de cloruro o ambientes salinos, puesto que los iones de cloruro crean áreas localizadas de corrosión, formando picaduras (Mendoza, 2012).

En este trabajo de investigación se propone el empleo de una película protectora de PVC de desecho como inhibidor de la corrosión de un acero en presencia de una solución salina. Para evidenciar las propiedades de inhibición de la corrosión de la aleación, se utilizó Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Fuerza Atómica (AFM).

Metodología

Obtención de la película protectora de PVC

Se pesaron 15 g de una película comercial de PVC (Hule PVC) recuperado como polímero de desecho, la cual posteriormente, se cortó en pequeñas láminas que se colocaron en un matraz al cual se añadieron 150 mL tetrahidrofurano (THF). La mezcla se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación con las siguientes condiciones: $T_{ambiente}$,750 rpm, y t=24 h. Transcurrido el tiempo de agitación programado, la soluciónse etiquetó y guardó para su posterior análisis. La solución de PVC se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un espectrómetro Bruker Alpha II en modo reflectancia total atenuada.

Preparación de las probetas

Se emplearon cuatro probetas cilíndricas de 5 mm × 20 mm × 30 mm de acero inoxidable 304 (AISI304), las cuales se lijaron con papeles abrasivos de carburo de silicio de tamaños de grano de 600, 1000 y 1200, removiendo con etanol las impurezas generadas sobre las superficies. Una de las probetas se utilizó tal cual (testigo) y a la otra se le colocaron 0.3 mL de solución de PVC de desecho, posteriormente se le sometió a secado en una estufa universal marca Mermmet durante 24 h a 100°C. Las probetas se prepararon por duplicado.

Para el estudio de inhibición de la corrosión, dos las probetas se sumergieron en una solución 3.5% wt de NaCl durante 24 h una con la película de PVC y la otra sin protección. Las pruebas electroquímicas se realizaron empleando un potenciostato/galvanostato Gill AC con un arreglo experimental de tres electrodos. Al término de los experimentos, las probetas se extrajeron de la solución y se observaron en el microscopio electrónico de barrido Zeiss SUPRA 55 VP usando el detector de electrones secundarios y en el de microscopio de fuerza atómica Digital Instruments (Bruker), con controlador Nanoscope III A y escáner E en modo de contacto intermitente. El barrido de la superficie se realizó con una punta de silicio monolítico (10 nm, 300 kHz y 40 N/m).

Resultados y discusión

Caracterización de la solución del PVC

Mediante el análisis por FT-IR de la solución de PVC, fue posible observar las bandas características en 3500 cm^{-1} correspondientes a la humedad del disolvente al que no se le realizó secado previo, otra en 1064 cm^{-1} que corresponde al grupo éster del furano la cual es una banda de estiramiento del enlace C-O típica de los ésteres alifáticos, entre 300 y 2500 cm^{-1} se observan las vibraciones de los CH_2- del disolvente, en 1720 cm^{-1} del carbonilo del aditivo y alrededor de los 730 cm^{-1} se aprecian las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-Cl del PVC, esto se muestra en la figura 2.

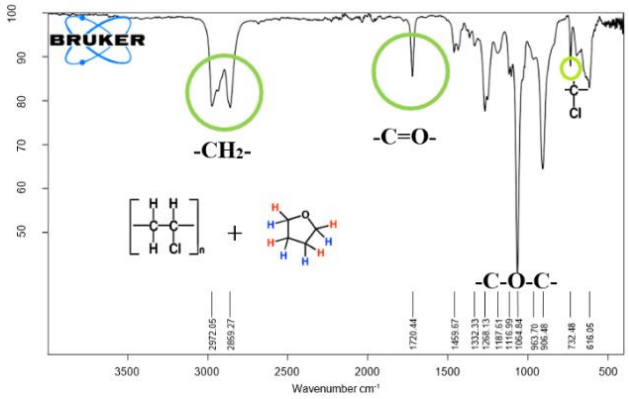


Figura 2. Espectro de FT-IR de la solución de PVC.

Resultados de las pruebas de corrosión

Las imágenes que se muestran a continuación corresponden a las probetas (a) pulida testigo, (b) pulida y sumergida en la solución salina corrosiva, (c) pulida y protegida con la película de PVC y (d) pulida, protegida con la película de PVC y sumergida en la solución salina.

En la imagen **c** de la figura 3 se muestra la placa de acero recubierta con la solución obtenida del residuo polimérico, en la que se formó una película uniforme como medio de protección contra la corrosión. En la imagen **d** se observa la placa con la película protectora de PVC después de estar expuesta en el ambiente salino, en la que se observó la formación de puntos característicos de corrosión por picadura, en menor proporción comparada con la placa sin recubrir de la imagen **b** de la misma figura, en la que se aprecia la formación de una superficie rojiza y rugosa del óxido de hierro y del cloruro del metal como productos de corrosión. En cambio, la capa de PVC que se obtuvo como protección se adhirió de manera eficiente a la superficie metálica como se aprecia en la imagen **c**. Al observar las probetas después del ataque químico, se puede destacar que la película de PVC sí actuó como una protección contra el ataque por la solución salina sobre el acero, pues el color rojizo y textura rugosa en la muestra sin recubrir (imagen b) confirman la formación de una capa de óxido, misma que se ve en mucho menor intensidad en la probeta con la película protectora (imagen d).

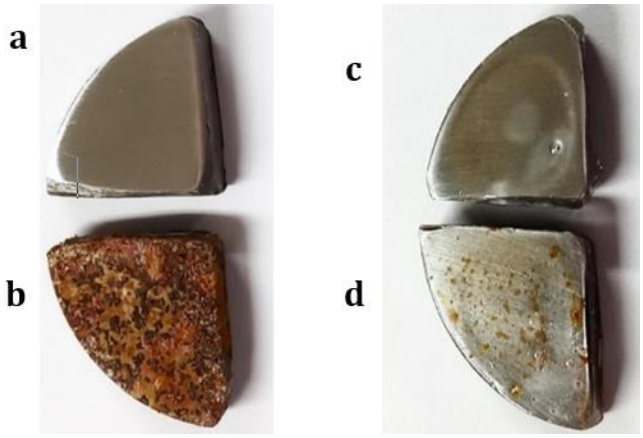


Figura 3. Imágenes de las probetas de acero antes y después del experimento de corrosión sin (a) y (b) y con (c) y (d) recubrimiento de película de PVC.

En la micrografía obtenida por SEM de la muestra testigo de acero pulido de la figura 4 (a) se observan solo las líneas del pulido unidireccional y en la (B) se observa la superficie con los productos de corrosión después de haber expuesto a la muestra de metal a la solución salina sin la protección de PVC.

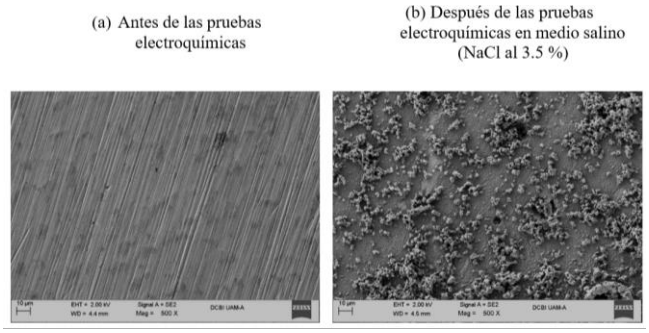
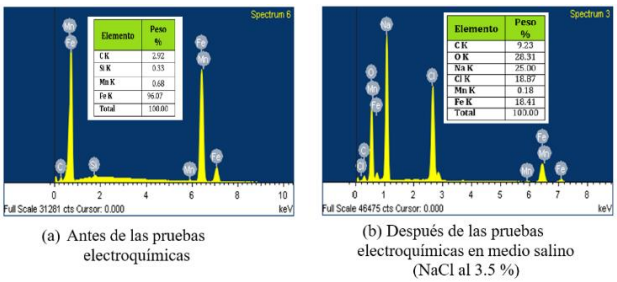


Figura 4. Micrografías de las probetas de acero AISI-304 antes y después de la prueba de corrosión a 500X.

En los espectros de emisión (figura 5) obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X de la probeta testigo (a) se detectaron C, Si, Mn y Fe que son característicos de la aleación. En el espectro de la muestra que se sometió al proceso de ataque químico (b) después de sumergirla en la solución salina y secarla adecuadamente, se detectaron además de los elementos antes mencionados se observaron oxígeno, cloro y sodio corresponden a los productos de corrosión formados.



(a) Antes de las pruebas electroquímicas

(b) Después de las pruebas electroquímicas en medio salino (NaCl al 3.5 %)

Figura 5. Espectros de emisión y composición de las probetas antes y después de la prueba de corrosión a 500X.

En la figura 6 (a) correspondiente a la imagen topográfica obtenida por AFM de una parte representativa de la superficie del metal después de pulir y antes de realizar las pruebas electroquímicas, solo se observan irregularidades en forma lineal, atribuidas a los granos de los papeles abrasivos durante el alisamiento, alcanzando alturas de 81.3 nm. En la figura 6 (b), corresponde a la superficie del metal después de las pruebas de EIS, en la cual observó una morfología similar a dendritas y canales los cuales resultan de la formación de productos de corrosión sobre la aleación, que de acuerdo con lo observado en el metal pertenece a la corrosión por picadura, la altura representativa fue de 2000 nanómetros.

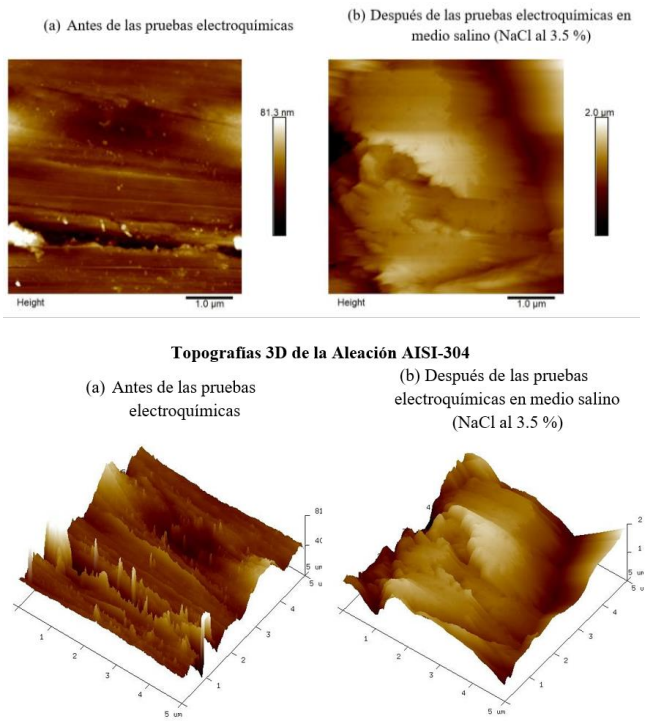


Figura 6. Imágenes-AFM 3D de la aleación AISI-304 sin recubrimiento antes y después de las pruebas EIS.

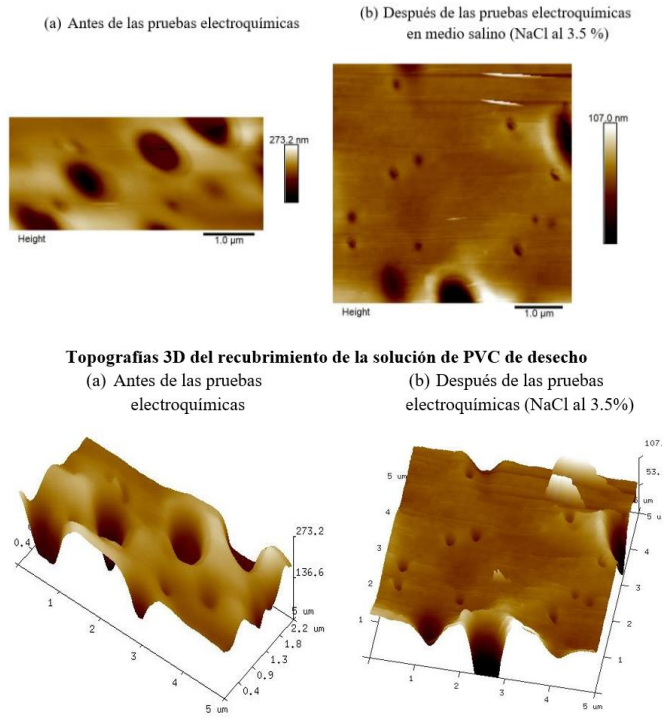


Figura 7. Imágenes-AFM 3D de la aleación AISI-304 con recubrimiento antes y después de las pruebas de corrosión.

Las imágenes de AFM de la figura 7 corresponden a los recubrimientos de la solución polimérica de PVC sobre la placa de acero, antes (a) y después (b) de las pruebas electroquímicas. Se observa que los recubrimientos obtenidos fueron uniformes. Ambas superficies de las películas muestran porosidad propia de la evaporación del disolvente, además de presentan protuberancias como la formación de valles o algún otro tipo de irregularidades como la rugosidad debida a la corrosión.

En la figura 7 (a) la altura máxima de la superficie protectora fue de 273.2 nm, mientras que en la figura 7 (b) fue de 107.0 nm, lo cual nos indica que sólo se presentó una disminución del espesor, destacando que la película de PVC obtenida mantiene las propiedades características del material, pues la eficiencia obtenida fue considerable al resultar estable frente al ataque químico de la solución expuesta, lo cual corresponde con lo esperado.

Los diagramas de Nyquist de las pruebas EIS que se presentan en la figura 8, son los resultados obtenidos de las dos condiciones evaluadas.

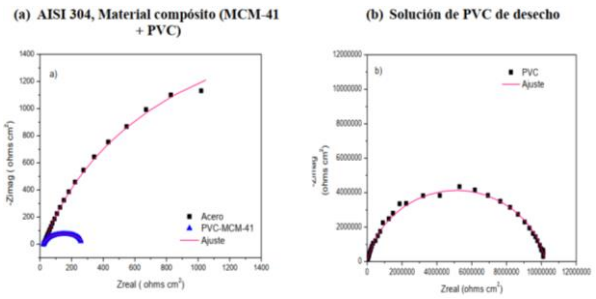


Figura 8. Diagrama de Nyquist (a): Placa de acero y material compósito (MCM-41 + PVC) y (b): Recubrimiento de la solución de PVC de desecho.

En el diagrama (a) se observan dos semicírculos, uno correspondiente a la lectura de la placa de Acero Inoxidable sin recubrir, la cual alcanzó un valor de Z real de 3772.3 Ohms cm^2 y la otra al material compósito, donde el sistema no mostró algún efecto positivo en la protección contra la corrosión, ya que el semicírculo obtenido es menor a los otros sistemas.

Mientras que en el diagrama (b) correspondiente a la solución de PVC de desecho, se observa un aumento significativo en el diámetro del semicírculo, proponiendo dos constantes de tiempo: una relacionado con la transferencia de carga y la otra con la película del recubrimiento. Siendo ésta, el mejor sistema contra la corrosión.

Para la interpretación de los diagramas de Nyquist es necesario utilizar circuitos eléctricos equivalentes que nos proporcionan información acerca de las contribuciones del sistema, como la resistencia a la transferencia de carga (Rtc), resistencia del recubrimiento (Rmol), resistencia de la solución (RS), ya que el metal se evaluó en una solución acuosa de NaCl al 3.5% y elementos de fase constante asociados a cada resistencia (Q). En general, para que un sistema esté protegido contra la corrosión se espera que la Rtc aumente en comparación con el metal sin ningún recubrimiento y viceversa para el caso de la Cdl, el cual indica que no hay transferencia de electrones para que el metal se disuelva con mayor facilidad. Las resistencias contenidas en la tabla 1 se obtuvieron mediante la aplicación de los circuitos equivalentes (Figura 9), utilizando el programa Z Sim. En los cuales se puede notarla resistencia a la transferencia de carga (Rtc) en aumento con la solución de la película de PVC de desecho, donde la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) se ve disminuida como resultado de la protección contra la corrosión.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos.

Sistema	Rs (Ωcm2)	(n)	Cdl (μF/cm2)	Rtc (Ωcm2)	Rmol (Ωcm2)	Rtotal (Ωcm2)
Placa de Acero 304	24.7	0.8	613.6	3680.0	92.3	3772.3
Material compósito	22.2	0.8	3612.7	149.3	102.8	252.1
Solución de PVC de desecho	25.0	0.9	175.8	10,200 000	-	10, 200 000

Los valores de Cdl se obtuvieron mediante la ecuación 1.

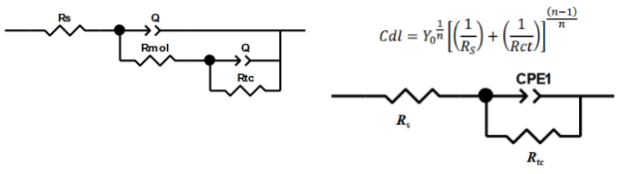


Figura 9. Capacitancia de la doble capa electroquímica (Cd) y circuito equivalente.

La eficiencia de inhibición del sistema se calculó mediante la ecuación 1, la cual resulta de restar las resistencias de transferencias de carga del blanco y del inhibidor como recubrimiento empleado, entre el blanco multiplicado por cien, como se muestra a continuación. Obteniendo así, que el mejor inhibidor fue el recubrimiento de la solución obtenida del polímero de desecho, con un 99.97 % de eficiencia.

$$EI(\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc\ blanco}} - \frac{1}{R_{tc\ inh}}}{\frac{1}{R_{tc\ blanco}}}\right) \times 100 \qquad \text{Ecuación 1}$$

Conclusiones

Se obtuvo una película de PVC de desecho que fue eficiente como inhibidor de la corrosión de un acero en medio salino. Se caracterizó la película por técnicas ópticas, electrónicas y químicas, que evidenció la creación de una capa protectora de una pieza metálica de acero ante un medio corrosivo salino. Se contribuyó al campo de la inhibición de la corrosión y al uso de un material de desecho para una aplicación de utilidad de interés en ingeniería.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional del Microscopía Electrónica de Barrido 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. Al Mtro. Eric Fernando Hernández Molina, a la Dra. Paola Roncangliolo Barrera, a la Dra. Vianey Torres Mendoza de la UNAM, a la Dra. Edelmira Rodríguez Clemente UAM-A por el apoyo en la parte experimental y teórica de la evaluación por EIS. DAB y AEV agradecen al CONAHCYT por la distinción SNI. Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567.

Referencias

Antala Specialty Chemicals ¿Qué es la corrosión y por qué se produce? (2020). Recuperado el 26 de octubre de 2023 https://www.antala.es/que-es-la-corrosion-tipos/

Mendoza C. (2012). Caracterización y resistencia a la corrosión de la ZAC de una unión de acero inoxidable 304 soldada bajo una interacción electromagnética. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, México.

Patrick S.G., (2005). Practical Guide to Palyninyl Chloride. Rapra Technology Limited, United Kindom. 174 pp.

Valdez S B., Cheng N., Moe P. (2023). An Overview of Corrosion, Inhibitors and Journals. Partridge publishing. 561 pp.

Desarrollo de permeámetro para la evaluación de concretos poliméricos permeables

Reyes Hernández Yazmin, Pánfilo Santiago Erick, Panamá Armendáriz Mauricio Iván*, Padilla Ramírez Amando José

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: mipa@azc.uam.mx ORCID *: 0009-0007-1155-1210

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/octubre/2023

Palabras clave:
Permeabilidad, materiales porosos, concretos poliméricos

Keywords:
Permeability, porous materials, polymer concrete

RESUMEN

Este trabajo se enfoca al diseño, construcción de un equipo para medir la permeabilidad en concretos poliméricos. El permeámetro se diseña de acuerdo a la norma ASTM D2434 considerando el tamaño de las probetas cilíndricas de concreto polimérico, que en este caso son de 5cm de diámetro y 10 cm de altura. El equipo se construye dada a necesidad de evaluar y correlacionar la permeabilidad de los concretos poliméricos en función de su composición y en particular de la granulometría de sus agregados. El concreto polimérico se elabora a base de resina poliéster en un 12% en peso y 88% agregados de partículas de marmolina de mallas, 4, 8, 16 y 30. La importancia del proyecto radica un buscar una solución a la recarga de mantos acuíferos. Se presenta el diseño, construcción y evaluación del equipo.

ABSTRACT

This work focuses on the design and construction of a device to measure the permeability in polymeric concretes. The permeameter is designed according to the ASTM D2434 Standard considering the size of the cylindrical polymer concrete specimens, which in this case are 5 cm in diameter and 10 cm in height. The equipment is built given the need to evaluate and correlate the permeability of polymeric concretes based on their composition and in particular the granulometry of their aggregates. Polymeric concrete is made from 12% by weight polyester resin and 88% by weight aggregates of 4, 8, 16 and 30 mesh marble particles. The importance of the project lies in finding a solution to the recharge of aquifers. The design, construction and evaluation of the equipment are presented.

Introducción

El agua es primordial para los seres vivos, por lo que actualmente se realizan diferentes acciones para generar conciencia en el cuidado de esta, y la recuperación de los mantos acuíferos que se están agotando. Los acuíferos son la principal fuente de abastecimiento de agua en la zona Metropolitana de la Ciudad de México de acuerdo al reporte sobre Recuperación de agua (2009). El suelo de la CDMX es de tipo volcánico formando mantos acuíferos de los que se obtiene el 71% del agua. La lluvia desempeña un papel importante en la recarga de los mantos ya que, al escurrir por la superficie del suelo se infiltra directamente en el subsuelo hasta llegar a los acuíferos. Diversos sectores están buscando la manera de hacer aportaciones importantes para la recarga de estos mantos, por ejemplo, el desarrollo de mecanismos y productos que permitan la recuperación de agua pluvial permitiendo su reintegración al medio ambiente, ya sea por medio de pozos recolectores para su tratamiento y su recolección directamente en los mantos.

La industria de la construcción también se busca aportar en la preservación y una de las ideas por las cuales se manejan es el uso del concreto permeable. Los concretos permeables, debido a que en su composición se carece de agregados finos, se genera un porcentaje considerable de espacios vacíos que proporcionan un grado de permeabilidad que puede ser favorable para rellenar los mantos acuíferos, generalmente una permeabilidad o capacidad de drenaje entre 8.1 a 730 litro/min/m^2 de acuerdo a ACI (ACI, 2013).

Actualmente este tipo de concreto ya se usa en estacionamientos, senderos, caminos peatonales y pistas para ciclistas, como l señala el trabajo de Aponte y Rojas (2022). Sin embargo, no son la opción más viable desde el punto de vista económico, ya que se tiene que estar haciendo mantenimientos constantes, y, además, sus propiedades físicas y mecánicas son menores que las de un concreto convencional.

Una solución, a estos problemas es el desarrollo de concretos poliméricos, como lo menciona Bolaños A (Bolaños A, 2015), en los cuales el agente aglomerante es una resina termofija y los agregados son usualmente partículas de carbonato de calcio, bentonita cálcica, marmolinas o sílice con granulometrías específicas, para tener un volumen entre el 15% y 35% de espacios vacíos.

Por lo anterior, el desarrollo de los conceptos poliméricos se enfoca a evaluar además de la resistencia a la compresión, su permeabilidad, pues a través de este parámetro se puede garantizar que el agua pluvial tendrá una correcta filtración en las banquetas por la porosidad que contiene.

De aquí, que el objetivo de este trabajo sea el desarrollo, construcción y evaluación de un permeámetro que permita evaluar y optimizar la permeación en el concreto polimérico en relación a la composición y granulometría de las cargas empleadas.

En particular, se desarrolla un permeámetro de carga constante, que mide la conductividad hidráulica generalmente en suelos granulados, tanto para muestras inalteradas como compactadas, y cuya principal ventaja es la saturación de los suelos finos. Se realizan ensayos de conductividad hidráulica a un nivel controlado de esfuerzos efectivos, además el equipo de permeabilidad de pared flexible es capaz de aplicar contrapresión y por lo tanto optimizar el tiempo de saturación del espécimen como lo señalan los trabajos de Bárcenas y Hurtado (2005) y de Hurtado (1982). La figura 1 muestra esquemáticamente un permeámetro de carga variable.

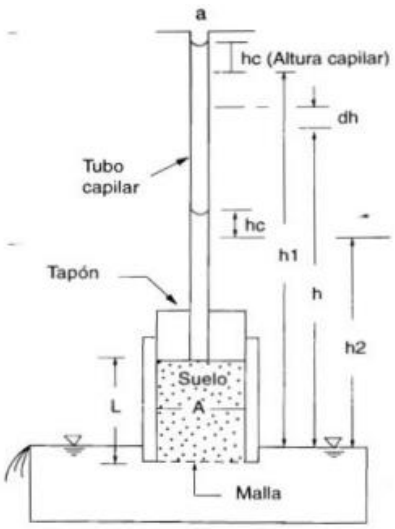


Figura 1. Permeámetro de carga variable.

Metodología

El desarrollo del permeámetro, incluyo, no solo el diseño y construcción, sino también la validación del mismo mediante ensayos en concretos poliméricos elaborados bajos diferentes formulaciones y granulometría de los agregados.

Diseño del permeámetro

El equipo se diseñó respecto al tamaño de las probetas de concreto permeable que se desean evaluar, en este caso cilindros de 5 cm de diámetros y 10 cm de altura.

Inicialmente, se hicieron bocetos del permeámetro, considerando: el diseño de los permeámetros comerciales, así como en base a los materiales disponibles y presupuesto disponible.

Selección de materiales

Se empleó madera y tubos de PVC como elementos constructivos. La base del equipo se construye de madera. También se emplean coples, reductores y llaves de paso de PVC que se añaden al tubo de PVC y se emplean cinchos de acero, para el posicionamiento del permeámetro.

Bases del diseño

Este tipo de equipo se aplica la norma ASTM D2434 de ensayo de permeabilidad (ASTM, 2006). Dicho método de ensayo cubre la determinación del coeficiente de permeabilidad mediante el un método de carga constante para el flujo laminar de agua a través de suelos granulares.

El procedimiento es aplicable para establecer los valores representativos del coeficiente de permeabilidad en suelos de granulares que pueden encontrarse en depósitos naturales, así como en los terraplenes, o cuando se utilizan como capas de base en pavimentos. Con el fin de limitar las influencias de la consolidación durante esta prueba. Este procedimiento se limita a suelos granulares perturbados que no contenga más de un 10% de suelo que pasa el tamiz de abertura de 75 mm (Malla. 200), es decir, que no contengas más de un 10% de finos, esto de acuerdo a la Norma ASTM D 2434. (ASTM, 2006). Esta norma no pretende señalar todos los problemas de seguridad, si los hay, asociados con su uso, es la responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reglamentarias antes de su uso.

Condiciones fundamentales para realizar el ensayo

Las siguientes condiciones son requisitos previos para mantener el flujo laminar de agua a través de suelos granulares bajo condiciones de carga constante:

- Debe existir continuidad de flujo sin cambio de volumen del suelo durante la prueba.
- El suelo debe estar saturado con agua y sin burbujas de aire en los vacíos del suelo.
- El flujo en estado estacionario sin cambios en gradiente hidráulico.
- Debajo de ciertos valores, hay una proporcionalidad directa entre la velocidad de flujo con los gradientes hidráulicos, antes que se inicie el flujo turbulento.

Otros tipos de flujo involucran la saturación parcial de vacíos del suelo, el flujo turbulento, y de estado inestable de flujo son transitorios, en carácter y rendimiento variable y dependiente del tiempo. Por lo tanto, para determinar los coeficientes de permeabilidad, se requiere de condiciones y procedimientos de ensayo especiales

Resultados y discusión

A continuación, se presenta los planos y los detalles del equipo construido

Diseño y planos del permeámetro

Las siguientes figuras de la 2 a la 5, muestran los planos, en lo que se indican:

- La vista general del permeámetro (Figura1),
- La presentación de los componentes (Figura 2),
- Las dimensiones del soporte o base del equipo (Figura 4).
- Los componentes, del equipo (Figura 5).

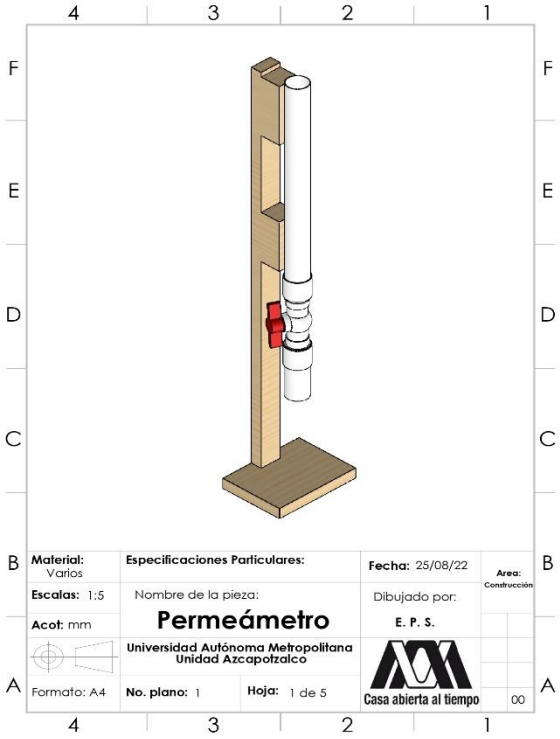


Figura 2. Vista del permeámetro.

La figura 6, muestra las dimensiones de las probetas de concreto empleadas para determinar la permeabilidad de las mismas.

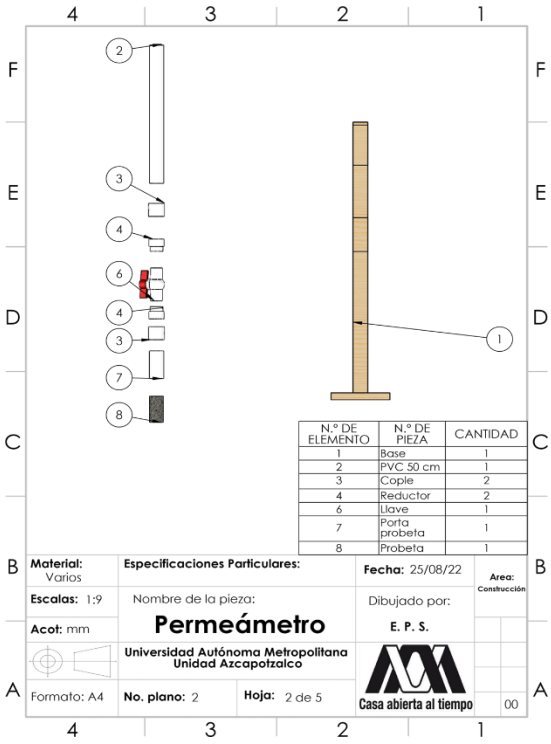


Figura 3. Representación de los componentes del permeámetro.

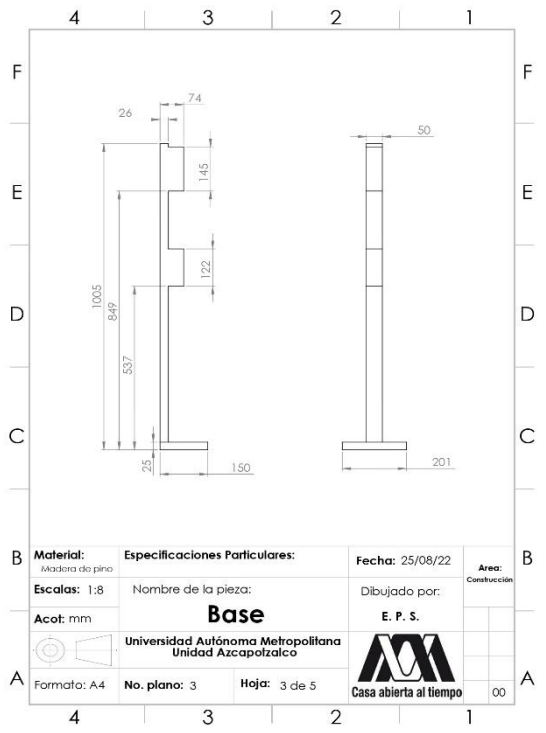


Figura 4. Dimensiones de la base del permeámetro.

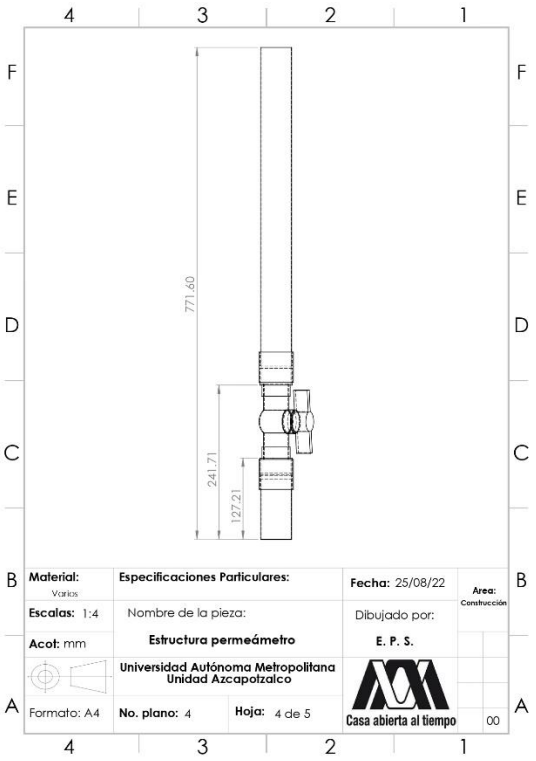


Figura 5. Estructura del permeámetro.

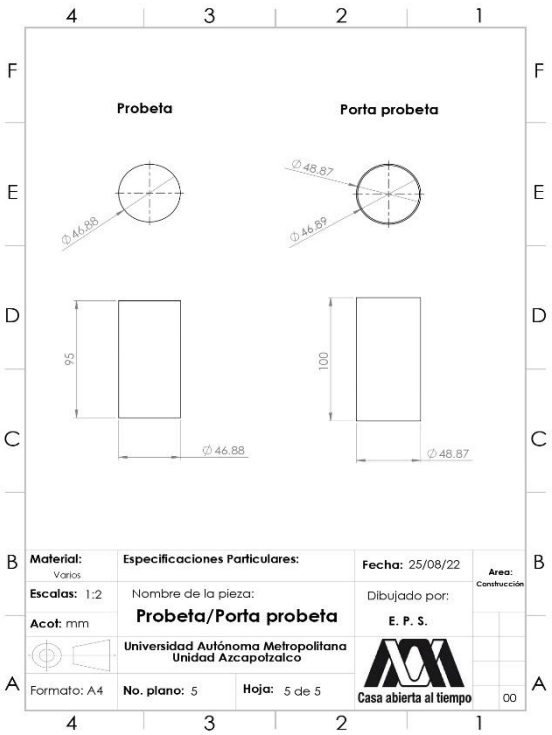


Figura 6. Dimensiones de la probeta de concreto polimerico y portaprobeta del permeámetro.

Construcción y pruebas de fuga

Se construyó una base de madera de un metro de altura, para soportar la estructura de acuerdo a planos.

Se pegó el tubo de 2" y 0.5m de PVC con un cople, un reductor, la llave; posterior a la llave se colocó el otro reductor y al final el ultimo cople; por último, se coloca la porta probeta que es removible. Al final se fijó a la estructura con cinchos de plástico y se realizó prueba en vacío para verificar la ausencia de fugas. Las fugas se eliminan con plasti-acero y teflón.

La figura 7 muestra el equipo construido y en funcionamiento. Al equipo se le añade una báscula para determinar con mayor precisión la cantidad de agua que permea a través de la probeta de concreto polimérico por unidad de tiempo.

Figura 7. Permeámetro en funcionamiento.

Evaluación del Permeámetro

Para esta evaluación, se elaboraron 4 lotes de concretos poliméricos, todos ellos usando una relación de 88% en peso de carga o agregados de marmolina y 12% de resina poliéster. La diferencia entre los cuatro lotes es el tamaño o granulometría de los agregados. De esta forma el lote M#4 emplea gránulos malla4 (4.76 mm), el M#8 gránulo malla 8(2.38 mm), el M16 gránulos malla 16 (1.19 mm) y el M#30 gránulos malla 30 (0.595 mm).

Las probetas de los lotes son saturadas en agua, para ser sometidas a un primer ensayo en el que se evalúa el flujo de agua a través de la muestra, y se determina la velocidad de entrada del agua a la probeta y la velocidad del agua a la salida de la probeta. Las tablas 1 a 4 muestran los resultados de estos ensayos para cada lote de concreto polimérico.

Tabla 1. Resultados de la prueba de filtración en la malla# 4 saturada.

Muestra No	Tiempo (segundos)	Vel. de entrada (ml/s)	Vel. de salida (ml/s)	Variación velocidad
1	6.53	30.63	29.71	3.0%
	10.40	38.46	37.88	1.5%
	15.34	39.11	38.72	1.0%
	17.08	46.84	46.55	0.6%
2	7.26	27.55	26.58	3.5%
	9.96	40.16	39.56	1.5%
	10.26	58.48	57.99	0.8%
	11.89	67.28	66.69	0.9%

Tabla 2. Resultados de la prueba de filtración en la malla #8 saturada.

Muestra No	Tiempo (segundos)	Vel de entrada (ml/s)	Vel de salida (ml/s)	Variación velocidad
3	8.41	23.78	22.35	6.0%
	14.42	27.74	27.25	1.8%
	18.26	32.86	32.42	1.3%
	19.10	41.88	41.41	1.1%
4	11.44	17.48	16.52	5.5%
	13.67	29.26	28.9	1.2%
	15.20	39.47	39.28	0.5%
	18.85	42.44	42.07	0.9%

Tabla 3. Resultados de la prueba de filtración en la malla #16 saturada.

Muestra No.	Tiempo (segundos)	Vel de entrada (ml/s)	Vel de salida (ml/s)	Variación velocidad
5	16.90	11.83	11.42	3.5%
	25.79	15.51	15.39	0.8%
	32.54	18.44	18.16	1.5%
	38.03	21.04	20.93	0.5%
6	17.82	11.22	10.83	3.5%
	28.90	13.84	13.7	1.0%
	31.33	19.15	18.9	1.3%
	41.05	19.49	19.32	0.9%

Tabla 4. Resultados de la prueba de filtración en la malla #30 saturada.

Muestra No	Tiempo (segundos)	Vel. de entrada (ml/s)	Vel. de salida (ml/s)	Variación velocidad
7	22.86	8.75	8.49	3.0%
	33.34	12	11.88	1.0%
	42.34	14.17	14.08	0.6%
	53.44	14.97	14.9	0.5%
8	18.41	10.86	10.54	2.9%
	37.57	10.65	10.41	2.3%
	52.85	11.35	11.26	0.8%
	59.68	13.4	13.35	0.4%

Como puede observarse, la variación de la velocidad de entrada y salida en estos ensayos no es mayor al 2.3%, por lo que pude considerarse un ensayo de carga constante. Finalmente, se evalúa la velocidad de permeación contra la presión hidrostática en el permeámetro para los cuatro lotes. La figura 8 muestra que dichas variaciones tienen un comportamiento prácticamente lineal. Esta correlación indica que la medición de la permeabilidad de este equipo es confiable dentro del rango de las condiciones de ensayo. Como es de esperarse, a mayor tamaño de partícula del agregado mayor es la velocidad de permeación.

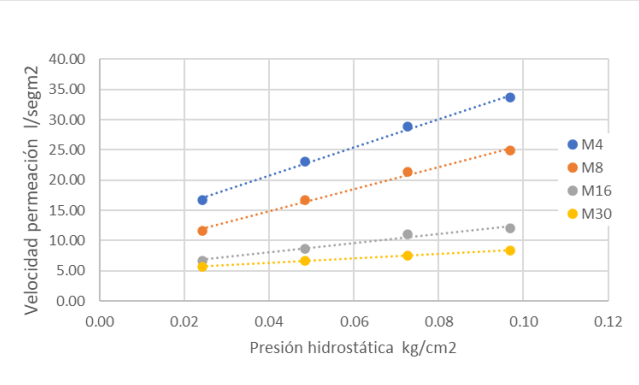


Figura 8. Correlación de la velocidad de permeación con la presión hidrostática en el permeámetro. Prácticamente, en todas las diferentes probetas la correlación en el rango de ensayos es lineal. (Véase Tabla 5).

Tabla 5. Coeficientes de las curvas de la Figura 8.

Muestra	Pendiente	Intersección	Coeficiente de regresión
M4	233.84	11.44	0.997
M8	183.73	7.51	0.993
M16	76.21	4.97	0.974
M30	37.80	4.78	0.999

Finalmente, la tabla 5, muestra los coeficientes de las rectas de la figura 8 y los coeficientes de regresión, lo cuales están entre 0.97 y 0.99.

Conclusiones

El equipo diseñado y construido, permite realizar de manera sencilla la determinación de la permeabilidad en probetas de concretos poliméricos. El equipo no requirió de elementos constructivos complejos sino todo lo contrario, los elementos fueron materiales comerciales de bajo costo. Se requiere que la columna del permeámetro este siempre en posición vertical a 90° con respecto a la base y no existan de fugas de agua.

Los resultados de ensayos realizados en 4 lotes de probetas de concreto polimérico elaborados con agregados de marmolina de diferentes granulometrías o tamaño de grano son concordantes y confiables.

Se demuestra que la velocidad de permeación se incrementa de manera lineal con la presión hidrostática en el fluido.

A mayor tamaño de grano de la carga en el concreto polimérico, mayor velocidad de permeación

Referencias

ACI. (2013). 522.1-13 Specification for Pervious Concrete Pavement.

Aponte B. L. y Rojas A. E., (2022) Evaluación teórica, aplicaciones y proceso constructivo del concreto permeable para ser implementado como capa de rodadura en una vía. Universidad Militar Nueva Granada Facultad de Ingeniería, p. 34

ASTM D2434 (2006), Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Coarse-Grained Soils.

Bárcena Y. A. y Hurtado J.E.A., (1999), Ensayos de permeabilidad en materiales de baja permeabilidad compactados, https://www.jorgealvahurtado.com/files /labgeo15_a.pdf recuperado 17 oct 2022.

Bolaños A. A. (2015), Desarrollo de concretos permeables poliméricos, Universidad Autónoma Metropolitana, CBI.

Hurtado, J.E.A., (1982), Un aparato para realizar ensayos de permeabilidad y de fractura hidráulica en el campo, VI Congreso Nacional de Ingeniería Civil Chiclayo Perú.

Noticias del DF en El agua en el Distrito Federal en http://noticiasdeldf.blogspot.com/2009/04/el-agua-en-el-distrito-federal.html recuperado el 25 nov 2022.

Desarrollo de postes de plástico reforzado con fibra de vidrio mediante proceso de embobinado

Padilla Ramírez Amando José*, Panamá Armendáriz Mauricio Iván

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: ajpr@azc.uam.mx ORCID *: 0009-0007-1155-1210

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
18/octubre/2023

Palabras clave:
Enrollamiento,
postes troncónicos,
plástico reforzado con fibra

Keywords:
Filament winding,
trunconic poles,
fiber reinforcing plastic

RESUMEN

El presente trabajo fue la base para el desarrollo a nivel industria del proceso de enrollamiento y equipo para la fabricación de postes troncónicos de PRFV (plástico reforzado con fibra de vidrio). El objetivo de la investigación se centró en la selección de los materiales (resina, fibra, sistema de catalización); en el diseño de la composición y disposición u orientación de las fibras de vidrio. Se definió una relación en peso resina:fibra de 40:60. Con base a análisis teórico se dispuso la fibra de vidrio en un ángulo de enrollamiento de 54°. Se elaboraron bajo estas condiciones, tanto muestras planas como cilíndricas. Estas últimas con espesores de pared de 6 a 12 mm. Se realizaron ensayos mecánicos a flexión tanto de placas planas y de cilindros, observándose módulos elásticos superiores a 14 GPa.

ABSTRACT

This work was the basis for the development of filament winding process and an equipment for the manufacture of FRP (glass fiber reinforced plastic) trunconic poles. The purpose of the research was focused on the selection of the raw materials (resin, fiber, catalyst system); material composition design and arrangement or orientation of the glass fibers. The best characteristics were obtained with a 40:60 weight ratio of resin: fiber. Based on theoretical analysis, the glass fiber was arranged at a winding angle of 54°. Under these conditions, both flat and cylindrical samples were produced. The latter with wall thicknesses of 6 to 12 mm. Mechanical bending tests were carried out on both flat plates and cylinders, showing elastic modulus higher than 14 GPa.

Introducción

Desde hace un par de décadas, los postes para conducción de energía eléctrica e iluminación, se han venido fabricando con materiales compuestos como son los plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV), sustituyendo a los postes tradicionales de madera, metálicos y concreto, debido a las ventajas que presentan, entre las que se encuentran: son ligeros, alta resistencia a la corrosión y erosión ambiental, aislantes térmicos y eléctricos entre otras como lo señala el estado del arte sobre postes de PRFV reportado por Mohammad Azeem et al (2022). Ahmed M et al (2022). Además, su bajo peso reduce los costos de transporte e instalación, lo cual le da una ventaja adicional. La tabla 1 muestra una comparación entre las propiedades de postes de PRFV con postes metálicos, de madera y hormigón o concreto.

Tabla 1. Comparación de propiedades entre postes de diversos materiales de acuerdo a Petroplas (2007).

Ítem	PRFV	Acero	Madera	Hormigón
Comparativa pesos (valores relativos)	1	1,5	3	8
Vida útil (años)	50 a 80	20 a 30	10 a 20	10 a 25
Corrosión	No	Si	No	Parcialmente
Degradación orgánica	No	No	Si	No
Costo del transporte	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto
Costo de la instalación	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto
Apariencia	Uniforme	Uniforme	No uniforme	Uniforme
Resistencia Mecánica	Uniforme	Uniforme	No Uniforme	Uniforme
Conductividad Eléctrica	No conductor	Conductor	Semiconductor	Semiconductor
Inflamabilidad	No	No	Si	No
Reparables	Si	Si	No	No
Absorción de agua	Muy bajo	Nulo	Alto	Muy bajo
Conclusión	**Postes de PRFV poseen la mayor cantidad de ventajas**			

La fabricación de postes mediante el proceso de embobinado o *filament winding*, es el proceso más recomendado para la obtención de tuberías de gran diámetro, así como para postes tipo troncocónico, a base de plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV). En este proceso, el refuerzo del PRFV es un hilo continuo (*direct roving*), el cual es previamente humectado con resina (generalmente poliéster), antes de ser colocado sobre el molde o mandril, que se encuentra girando a una velocidad determinada. En la figura 1 se muestra esquemáticamente dicho proceso.

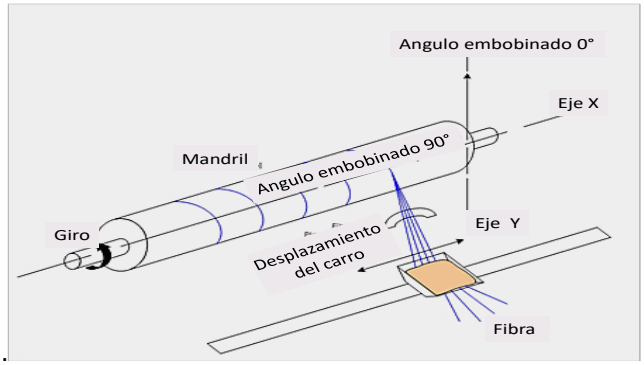


Figura 1. Esquema del proceso de embobinado.

El proceso de *filament winding*, debido a que es uno de los procesos automatizado para la manufactura de materiales compuestos tiene la ventaja de ser altamente reproducible, alta calidad de los compontes y reduce el uso de mano de obra, como es señalado por Ridd et al (2000). Es un proceso rápido y confiable para la fabricación de partes de alto desempeño. En el proceso, particularmente la colocación del material sobre el molde (mandril,) es rápido y por lo tanto reduce el costo y tiempos muertos. Yi Di Boon et. al. (2021) han reportado además de que la automatización del proceso requiere de solo unos cuantos operarios, alcanzando velocidades de colocación de fibra hasta de 240 m/min, lo que permite una alta productividad, mediante el control computarizado. Una gran ventaja es el uso de fibra continua, la cual permite tener, buenas propiedades mecánicas de resistencia y rigidez. Tiene la facilidad de poder orientar la dirección de la fibra para optimizar las características geométricas y mecánicas del producto.

Se puede tener alto contenido de fibra (entre 60 y 80% en peso) y el costo de la fibra es minimizado, ya que no existe un proceso secundario para, modificar el tejido previo la fibra en su colocación sobre el molde. Pueden usarse todo tipo de fibras de vidrio como: tipo E (la más usual), tipo S, tipo R, fibras de carbono, fibras de aramida, basálticas, entre otras. Dentro de las resinas se pueden emplear una amplia gama, como son resinas: poliéster, viniléster, epóxicas y fenólicas.

En resumen, los beneficios del proceso de embobinado son:

- Alta relación fibra resina.
- Alta consistencia y reproducibilidad.
- Orientación precisa de la fibra.
- Trayectos de fibras continuos.
- Bajo contenido de mano de obra.

En este proceso como en muchos otros, las variables que definen la calidad del producto son múltiples, van desde el tipo de mandril, uso de desmoldantes, selección de los materiales y condiciones de procesamiento que, involucran el mojado de las fibras, el ángulo o disposición de las fibras sobre el mandril y la tensión de las fibras.

En términos generales, las principales variables que controlan el proceso son:

- Tipo de fibra.
- TEX (que es el peso de la fibra por unidad de longitud, usualmente gramos/km).
- Contenido de resina.
- Angulo de enrollamiento, que define las propiedades mecánicas del producto.
- Tensión de la fibra.
- Propiedades de la resina.

Dentro de las propiedades (variables a considerar) más importantes de la resina están la viscosidad y el tiempo de gelado. Una baja viscosidad es recomendada para el mojado completo del hilo roving, así como para remover el aire atrapado dentro del hilo. La viscosidad recomendada para este proceso está dentro del rango de 300 a 1000 cp a temperatura ambiente. Una viscosidad demasiado baja puede causar problemas en el control y uniformidad del contenido de resina. Una viscosidad demasiado alta puede generar pelusa en el baño de resina, así como en el ojal de alimentación, además de un mojado no completo de la fibra y una excesiva tensión y formación de burbujas (aire atrapado entre capas).

Respecto al tiempo de gelado, se recomiendan tiempos lo más largos posible a fin de evitar la gelación de la resina en la tina de baño. Esto se puede lograr, reduciendo por debajo de 0.1% en peso del promotor (cobalto) y del catalizando a niveles del orden del 1% su contenido en las resinas.

El tipo o marca de la fibra resulta importante ya que la facilidad de mojado por una determinada resina depende del tipo de apresto que la fibra tenga. Este es un parámetro que debe determinarse experimentalmente. La facilidad o velocidad de mojado depende tanto de la fibra como de la resina, así como de la temperatura de esta última.

El TEX de la fibra (peso por metro lineal) tiene efecto tanto en la rapidez del mojado como en el llenado de la superficie de enrollamiento sobre el mandril. En general mientras menor sea el TEX mayor es la velocidad o facilidad de mojado de la fibra, pero mayor número de metros para cubrir la superficie.

El contenido de resina (relación resina –fibra) define la densidad del producto, así como las propiedades mecánicas. A mayor contenido de resina menor densidad del producto y por ende un menor consumo de material, para lograr un espesor determinado. Sin embargo, a mayor contenido de resina menor será la resistencia mecánica del producto.

Como en todos los procesos de embobinado, las propiedades de los productos dependen no solo del tipo de materiales empleados, así como la proporción en la que intervienen. Particularmente en el caso del proceso de *filament winding*, la orientación o ángulo en que se coloca el hilo o fibra sobre el mandril, influye de manera importante en las propiedades del producto (Mertiny P et.al 2004). Grove (1999) demuestra que, para lograr el óptimo desempeño en tuberías embobinadas, el ángulo adecuado es de 55° aproximadamente.

En el caso de postes, también se busca una optimización similar, ya que como se muestra en la figura 2, el enrollamiento a ángulos grandes favorece la resistencia al pandeo (arqueo) y a la tensión, mientras que enrollamientos a ángulos bajos favorece la resistencia a la compresión y al pandeo.

La derivación convencional del ángulo óptimo está basada en un análisis de red de Eckold G., (1994) en el cual la relación de esfuerzos circunferencial (radial) y axial σh/σa = 2.

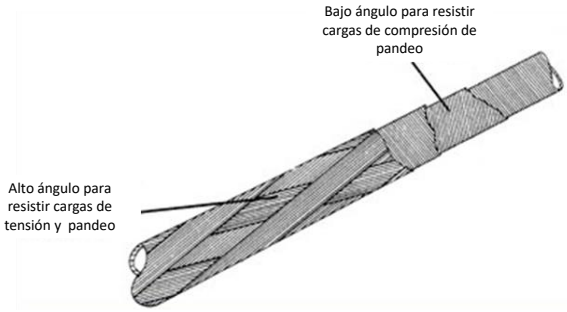


Figura 2. Enrollamientos a ángulos bajos y altos. Los primeros favorecen la resistencia a cargas de compresión y pandeo, mientras los segundos resisten las cargas de tensión y pandeo.

En este análisis se desprecia la contribución de la matriz y solo se considera los esfuerzos en la dirección de la fibra (α_f), mostrada en la figura 3.

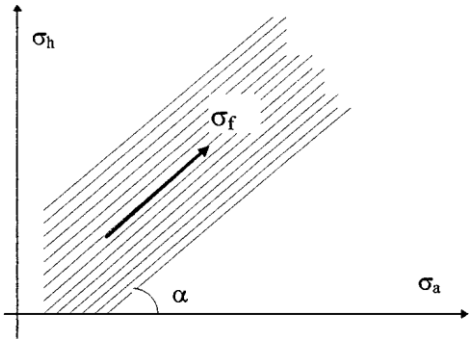


Figura 3. Resistencia de la fibra en la dirección longitudinal y circunferencial, en función de la orientación de la fibra, tomado de Eckold G., (1994).

Para un ángulo de embobinado α, la solución de los esfuerzos directos da:

$$\sigma_h = \sigma_f sen^2\alpha$$

$$\sigma_a = \sigma_f cos^2\alpha$$

Por lo que

$$\sigma_h/\sigma_a = tan^2\alpha$$

$$\alpha = tan^{-1}\sqrt{2} = 54.7°$$

Por otro lado, existen estudios sobre el desempeño de postes troncocónicos en función de la orientación de la fibra de vidrio (ángulo de ataque), como el desarrollado por Ibrahim S. (2000), en el que muestra primeramente el efecto de la orientación de la fibra en tres ángulos medidos sobre el eje longitudinal de un poste de 2.5metros de longitud y los diámetros del mandril son: en la base 10 cm y en el tope 7.5 cm. La figura 4, muestra la capacidad de carga de los postes con diferentes arreglos de fibra, a saber: 25/-25°, 30/-30° y 35/-35°.

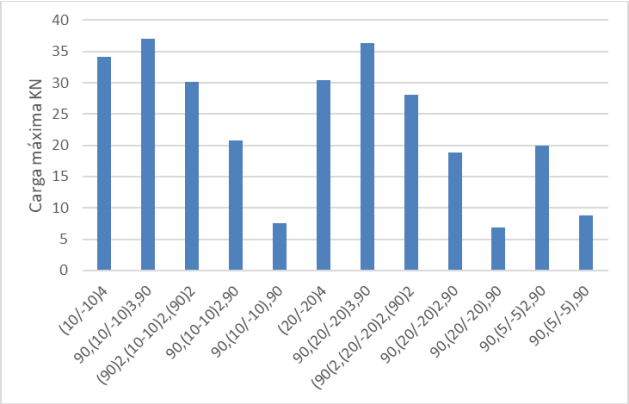


Figura 4. Capacidad de carga de postes de en función de la orientación de la fibra y número de capas de la misma en postes cónicos con diámetro inferior de 41.6 cm, diámetro superior d 30.5 cm y de 6.25 m de longitud. Ibrahim S (2000).

Metodología

La metodología en este desarrollo consistió en: primeramente, seleccionar los materiales a emplear: resina, catalizador y fibra de vidrio (hilo roving). Posteriormente se procedió a la elaboración de placas y cilindros de PRFV tratando de lograr una relación 45:55 (fibra-resina valor usual en el proceso de embobinado), orientando la fibra en dirección de 54° con respecto al eje de embobinado. Finalmente se realizaron los ensayos mecánicos a flexión de dichas muestras.

Selección de materiales

Se seleccionó una resina tereftálica no tixotrópica y promovida (de la empresa Reichhold), con buena resistencia a agentes químicos como ácidos y bases, alta resistencia al calor (alto HDT).

Se puede formular para tiempos de gelado largos, lo que resulta conveniente para un proceso de *filament winding* con curado a temperatura ambiente.

La tabla 2 muestra las características técnicas de la resina empleada.

Tabla 2. Propiedades de la resina poliéster.

Propiedad	Unidad	Valor
Viscosidad @25°C	Cps	390 ± 10
Tiempo de gelado	Min	12 ± 2
Resistencia a flexión	MPa	125
Módulo de flexión	MPa	3,300
Dureza Barcol	-	43
HDT	°C	90

Con el propósito de tener un tiempo adecuado de gelado, se seleccionó un catalizador a base de, peróxido de metil etil cetona disperso en metil o-ftalato con concentración del 8.8 al 9.0% de oxígeno activo.

Se seleccionó una fibra de vidrio tipo E, con un TEX de 4,400 g/km (proveedor Imate). Las fibras que conforman el hilo roving, están casi libres de defectos lo que les permite alcanzar propiedades mecánicas muy elevadas. De esta forma presentan valores de módulo elástico del orden de 70 a 80 GPa. Los hilos roving, están formados por filamentos con diámetros de 5 a 25 micrómetros, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del hilo roving empleado.

Propiedad	Norma	Unidad	Valor
Resistencia a la tensión	ASTM D2343	MPa	2,014
Módulo de tensión	ASTM D2343	GPa	78,164

Elaboración de muestras

Las placas de PRFV fueron elaboradas colocando, el hilo roving en un ángulo de 54° con respecto al eje longitudinal. En las Figuras 5 y 6 se muestra la forma de orientar la fibra (arreglo de hilos) mediante clavos guía, para la posterior impregnación con la resina. En este caso, la relación en peso resina – fibra lograda fue de 45:55, con una densidad media del material de 1.705 g/cm^3 y un espesor promedio de 2.73 mm por capa, considerando 7 capas aplicadas (ver Tabla 4).

Figura 5. Colocación subsecuente de la fibra en cada capa.

Figura 6. Detalle de la colocación de la fibra alrededor de los clavos guía.

Tabla 4. Características físicas de placa de PRFV.

Variable	Unidad	Valor
Peso	Kg	3.032
Longitud [m]	m	0.680
Ancho [m]	m	0.153
Espesor [mm]	mm	19.105
No. Capas		7

Para la elaboración de los postes de PRFV por *filament winding*, también se empleó hilo roving (tipo E, TEX 4,400 g/km), en una relación resina-fibra de 45:55 aprox. El diámetro interno de los tubos fue de 10 cm, con una longitud de 60 cm y tres espesores diferentes 6, 9 y 12 mm, como se muestra en la figura 7.

Figura 7. Postes elaborados por *filament winding* con espesores de pared de 6, 9 y 12 mm.

Ensayo de flexión

Los ensayos a flexión fueron en 4 puntos, usando un claro de 45 cm, tanto a la placa como para los tubos.

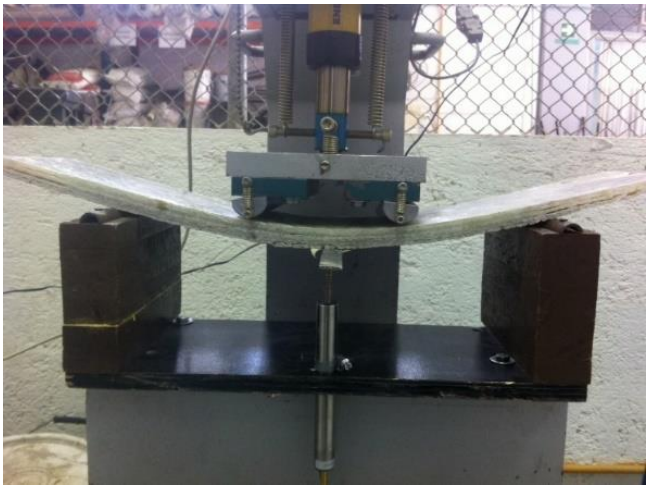


Figura 8. Ensayo a flexión en cuatro puntos de placa de PRFV.

Para ello, se empleó una prensa hidráulica E672-1, equipada con: motor eléctrico y control digital, con alcance de medición de 10,000 kgf, bomba con válvula regulable de aplicación de carga; manómetro PI de reseteo automático y retención de carga máxima (normas ASTM C3 y AASHTO T22). Las figuras 8 y 9 muestran el equipo en el momento de ensaye de placa y tubos de PRFV respectivamente.

Figura 9. Ensayo de poste a flexión en cuatro puntos.

Resultados y discusión

Evaluación de placas

En el ensayo a flexión de la placa de PRFV, se observa un comportamiento típico de este tipo de ensayo, es decir una pendiente inicial constante, de la cual se calcula el módulo elástico a flexión. La figura 10, muestra la curva esfuerzo deformación, observándose una región elástica hasta una deformación unitaria del orden 0.013. Después de este escalón, la deformación con respecto a la carga es muy similar a la observada en la zona elástica, hasta llegar a la falla a una deformación de 0.017 y 157 MPa.

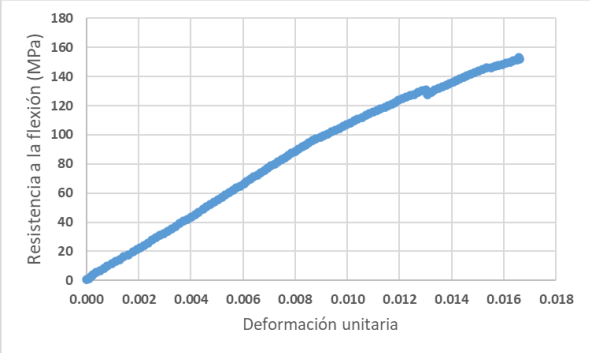


Figura 10. Curva típica esfuerzo deformación en el ensayo de flexión de placas de PRFV.

Los valores medios obtenidos de estos ensayos son una resistencia a la flexión de 152 MPa, que corresponde a una carga máxima de 1,651 kg, y un módulo de flexión de 11 GPa.

Evaluación de cilindros

En las figuras 11 y 12, se presentan el gráfico carga deformación (flecha) y el gráfico esfuerzo deformación de los ensayos a flexión de los cilindros con diferentes espesores de pared.

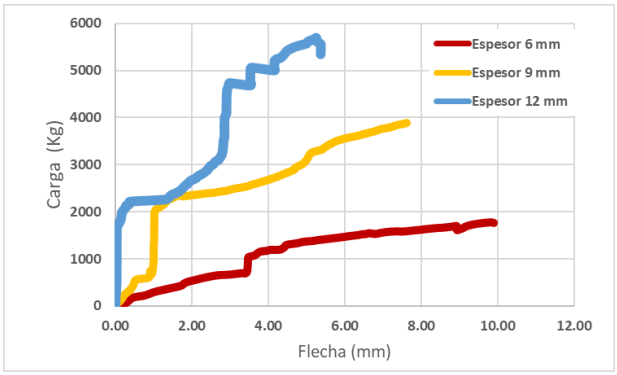


Figura 11. Curvas carga deformación en el ensayo a flexión de los cilindros de PRVF elaborados por *filament winding*.

Como puede observarse, las curvas de los ensayos a flexión, muestran cambios en las pendientes conforme se incrementa la carga. Este comportamiento es complejo, ya que se presenta deformaciones locales, en el área de aplicación de la carga en el tercio central del poste, las cuales, son mayores a las deformaciones observadas en los tercios extremos del poste.

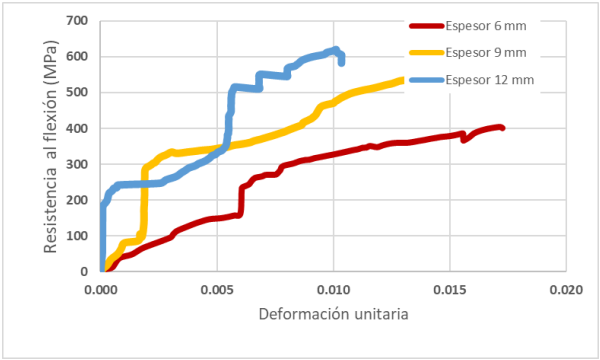


Figura 12. Curvas esfuerzo deformación en el ensayo a flexión de los cilindros de PRVF elaborados por *filament winding*.

Como era de esperarse, mientras mayor sea el espesor del poste, mayor es su capacidad de carga y, por lo tanto, mayor la resistencia a la falla, esto es. se reduce la capacidad de deformación.

Adicionalmente, se observa una dependencia lineal en el incremento de la capacidad de carga, resistencia a la flexión y una disminución en el porcentaje de deformación con el incremento en el espesor del poste, como se muestra en forma resumida en la tabla 5.

Tabla 5. Capacidad de carga y resistencia a la falla de postes.

Espesor mm	Capacidad de carga Kg	Resistencia a la flexión MPa	Deformación %
6	1,781	408.4	1.72%
9	3,882	536.0	1.41%
12	5,615	626.0	1.01%

Por la naturaleza del ensayo en 4 puntos, los cilindros empiezan a deformarse en el área de la cara superior, que está en contacto con los puntos de aplicación de la carga. En esta etapa, se presume una resistencia elástica inicial a la deformación, representada por la primera parte de las curvas. Posteriormente, el poste experimenta una deformación plástica en la parte perimetral de la circunferencia, formado un ovalo. Esta deformación es mayor en el poste con el menor espesor de pared. Al final de esta etapa, continua la deformación plástica, para finalmente alcanzar la falla del poste.

La falla del poste se presenta también en el área de aplicación de la carga y el poste falla por aplastamiento, siendo más notorio en el poste de menor espesor de pared, como se observa en la figura 13.

Figura 13. Ensayo cilindro 6 mm El poste se deforma y la falla ocurre por aplastamiento de la pared del poste.

La figura 14, permite observar la deformación circunferencial del poste (ovalamiento) y la deflexión que dada en la etapa final del ensayo. La falla también se manifiesta por aplastamiento de la cara superior del poste.

Figura 14. Ovalamiento del cilindro y deflexión del poste de 9 mm de pared.

Finalmente, en la figura 15, para el poste de 12 mm se observa un comportamiento similar al observado en el de 9 mm de espesor de pared, pero con mayor capacidad de carga (ver Figs. 16, 17 y Tabla 6).

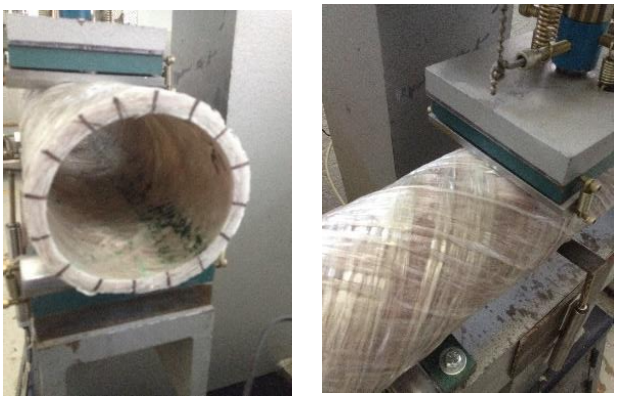


Figura 15. Ovalamiento del cilindro de pared de 12 mm y falla por aplastamiento de la superficie en contacto con la aplicación de la carga.

Considerando las características físicas (peso y momento de inercia) de los postes mostradas en la tabla 6, se puede correlacionar estos datos con las propiedades mecánicas de la tabla 5.

Tabla 6. Características físicas de los postes.

Espesor pared mm	Momento de inercia mm^4	Peso poste kg
6	2919721	2.04
9	4934534	3.14
12	6696569	4.31

De esta manera se observa, en la figura 16 que, la capacidad de carga se incrementa de manera lineal con el momento de inercia del poste.

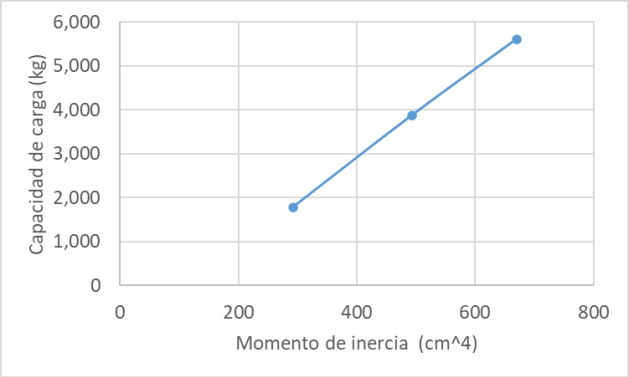


Figura 16. Variación de la capacidad de carga en función del momento de inercia de los postes de espesor de pared de 6, 9 y 12 mm.

De igual manera se puede observar que la capacidad de carga por peso del poste se va incrementando gradualmente con el espesor de la pared. Sin embargo, existe un punto de inflexión en el cual ya no es conveniente incrementar el espesor ya que, si bien se sigue ganando capacidad de carga, el peso del poste se incrementa, aumentando su costo (véase Figura 17)

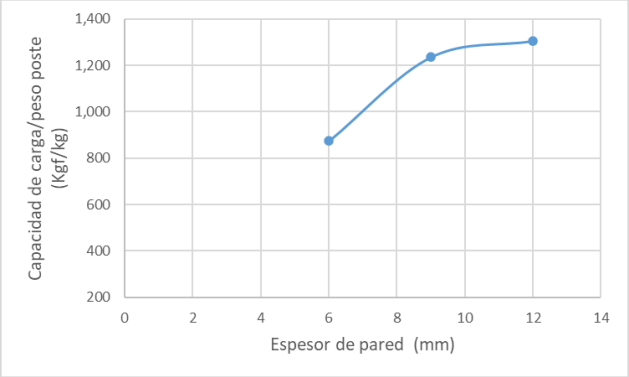


Figura 17. Variación de la capacidad de carga del poste en función del espesor de pared. El diámetro interno del poste es de 100 mm.

Finalmente, se encontró que, es posible fabricar postes de PRFV con características adecuadas, para soportar no sólo las condiciones de carga de los postes convencionales de concreto o madera, sino que los postes de PRFV, son más resistentes a las condiciones ambientales, ligeros y mayor tiempo de vida.

Conclusiones

Del ensayo de flexión en placas planas con espesor medio de 18mm, se reporta una resistencia a la flexión de 152 MPa, correspondientes a una carga de 1,651 kg, valores que resultan inferiores a los reportados en los postes, a pesar de tener estos espesores no mayores a 12 mm.

Esto permite inferir la importancia de la geometría de la pieza a ensayar y en particular del momento de inercia de la misma.

Así, de esta forma, se explica el incremento de capacidad de carga con el aumento del espesor de la pared del poste. Ya que se debe de encontrar el espesor mínimo, que sea capaz de resistir una carga mínima de 1000kg, pues ello reduce el peso del poste y con ello los costos tanto por concepto de materiales como por concepto de transporte y manejo.

Finalmente, el análisis de deformación de postes a flexión es complejo, en particular si se trata de ensayos a flexión ya sea en tres o cuatro puntos.

Sin embargo, los ensayos en cantiléver que se realizan para postes de este tipo, solo reportan la capacidad de carga y deformación a la ruptura o falla del poste. Generalmente la falla que ocurre en estos ensayos de cantiléver es también por aplastamiento de las paredes en la zona de sujeción del poste.

Referencias

Ahmed M. EL-Fiky, Youssef Ahmed Awad, Hosam Mostafa Elhegazy, Mahmoud Galal Hasan, Ibrahim Abdel-Latif, Ahmed M. Ebid and Mohamed A. Khalaf (2022), FRP Poles: A State-of-the-Art-Review of Manufacturing, Testing, and Modeling, Buildings 2022, 12, 1085. https://doi.org/10.3390/buildings12081085

Boon, Y.D.; Joshi, S.C.; Bhudolia, S.K. Review: (2021), Filament Winding and Automated Fiber Placement with In Situ Consolidation for Fiber Reinforced Thermoplastic Polymer Composites. Polymers, 13, 1951. https://doi.org/10.3390/polym13121951

Eckold G., (1994), Design and Manufacture of Composite Structures, Woodhead Publishing Limited, 1° Ed., p.238-239.

Grove S. (1999), Optimum fiber orientation in filament wound structures, *Journal of Materials Science Letters* 18 (1999) 1203

Ibrahim S. M. (2000), Performance evaluation of fiber reinforced polymer poles for transmission lines, *Thesis for the degree of Doctor of Philosophy*. Department of Civil and Geological Engineering, University of Manitoba. Canada

Mertiny P., Ellyin F and Hothan A (2004), An experimental investigation on the effect of multi-angle filament winding on the strength of tubular composite structures, *Composites Science and Technology* 64, 1–9.

Mohammad Azeem, Hamdan Haji Ya, Mohammad Azad Alam, Mukesh Kumar, Paweł Stabla, Michał Smolnicki, Lokman Gemi, Rehan Khan, Tauseef Ahmed, Quanjin Ma, Md Rehan Sadique, Ainul Akmar Mokhtar, Mazli Mustapha, (2022), Application of Filament Winding Technology in Composite Pressure Vessels and Challenges: A Review, Journal of Energy Storage 49 103468

Petroplast (2007), Postes de PRFV, recuperado 23 noviembre 2022 de www.petroplast.com.ar

Ridd, P.; Prudhon, E; Saint-Gobain Reinforcements. (2005) GRC Poles Made by the Filament Winding Process. Disponible en línea, recuperado el 20 noviembre 2022 https://grca.org.uk/pdf/congress-2005/16%20-%20GRC%20POLES%20MADE%20BY%20THE%20FILAMENT%20WINDING%20PROCESS.pdf

Química Inorgánica

Síntesis del hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio con fórmula $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$

Kaziev Zaxárovich Garry[1], Stepnova Fédorovna Anna[1], Holguín Quiñones Saúl[2], Morales Sánchez Leticia Andrea[3], Hernández Pérez Isaías[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[3]CINVESTAV-IPN, CDMX, México

*Autor para correspondencia: shq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-1618-0651

Recibido:
24/mayo/2023

Aceptado:
10/octubre/2023

Palabras clave:
heteropolicompuestos, estructura Perloff, trifenilfosfina

Keywords:
heteropolycompounds, Perloff structure, triphenylfosfine

RESUMEN

Se reporta la síntesis de hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\bullet 7H_2O$. Se determinaron la estructura monoclínica del cristal y los parámetros de la celda elemental: a =11.49, b=15.06, c=8.50Å; β=93.18°, V=1470.10 Å^3, ρ_{exp}=1.59g/cm^3, Z=1. Se identificaron las bandas de absorción en el infrarrojo y los efectos endotérmicos por pérdida de masa.

ABSTRACT

The synthesis of triphenylphosphonium hexamolybdocobaltate(III) $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O1_8(OH)_6]\bullet 7H_2O$ is reported. The monoclinic structure of the crystal and the parameters of the elementary cell were determined a =11.49, b=15.06, c=8.50Å; β=93.18°, V=1470.10 Å^3, ρ_{exp}=1.59g/cm^3, Z=1. Infrared absorption bands and endothermic effects due to mass loss were identified.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen una extensa rama de la química de coordinación. Numerosos estudios en esta área, realizados durante un período de más de ciento ochenta años, permitieron acumular una gran cantidad de material experimental, particularmente desde la segunda mitad del siglo XX, sin embargo, muchas cuestiones relacionadas con la química de estos compuestos continúan insuficientemente estudiadas. La dilucidación de la estructura de los heteropolicompuestos y, consecuentemente, la interpretación teórica sobre sus propiedades fisicoquímicas ha cambiado durante este tiempo.

La síntesis de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos utilizando heteropolianiones (HPAn) como bloques de nanoconstrucción es muy atractiva, ya que permite implementar una gran cantidad de funciones potencialmente significativas en áreas tan diversas como catálisis, el magnetismo molecular, fotoquímica, medicina, electrónica, pigmentos,etc. (Hill C. L., (1998); Dey K. C. y Sharma V. (2010); Afshan M., Varna R, S., Saghanezhad S. J. (2022); Mateos P. S. et al (2023): Song P. Wang T. (2022)).

El propósito de este trabajo consiste en sintetizar un nuevo heteropolicompuesto empleando como HPAn la estructura Perloff, y trifenilfosfina en la esfera externa de coordinación.

Metodología

Con el fin de calcular el porcentaje de los elementos constituyentes del compuesto sintetizado, se procederá a determinarlos por espectrometría de masas laser.

Por difracción de rayos X se fijó como objetivo verificar el carácter cristalino y determinar parámetros de la celda, estructura cristalina, incluyendo volumen, el número de fórmulas unitarias y la densidad de los cristales, corroborando esto último por el método Siromiátnikov (Siromiátnikov (F.V., (1930)).

El estudio cristalográfico del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$ se efectuó en un difractómetro automático Stoe IP mediante el método de polvos utilizando radiación CuK_α con filtro de Ni, y Si como estándar externo.

La detección se realizó mediante escaneo, punto por punto, en un rango de 2Θ de 5 a 70° con un paso de escaneo de 0.02° a temperatura ambiente (λ = 1.54051, el tiempo de exposición en un punto: 5 segundos).

Los cálculos para determinar los parámetros de la red del compuesto se compararon con la red de Delaunay reducida (error permisible de la tansformación de Delaunay: 0.50).

Por espectroscopía infrarroja (IR) permitirá confirmar la presencia de vibraciones características del heteropolianión $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, la parte orgánica y agua de cristalización.

Confirmada la fórmula del HPC de galio, se procederá a estudiar el comportamiento térmico y proponer a qué corresponden los efectos detectados.

El hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio se sintetizó por reacción en medio acuoso de hexamolibdocobaltato(III) de amonio y trifenilfosfina (acidulada a pH-3.0) en una proporción molar de 1:6 calentando bajo agitación a 70°C durante tres horas; la mezcla resultante se dejó evaporar durante 3 días a 30°C, precipitando cristales incoloros en forma de placas cuasicuadradas, ligeramente rómbicas (Figura 1).

Resultados y discusión

Análisis elemental

El análisis elemental del hexamolibocobaltato(III) de trifenilfosfonio se efectúo en un espectrómetro de masas laser , cuyos resultados se presentan en la tabla 1.

La técnica de análisis por espectroscopía infrarroja (IR) permitirá confirmar o no la presencia de vibraciones características del heteropolianión $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, la parte orgánica y agua de cristalización.

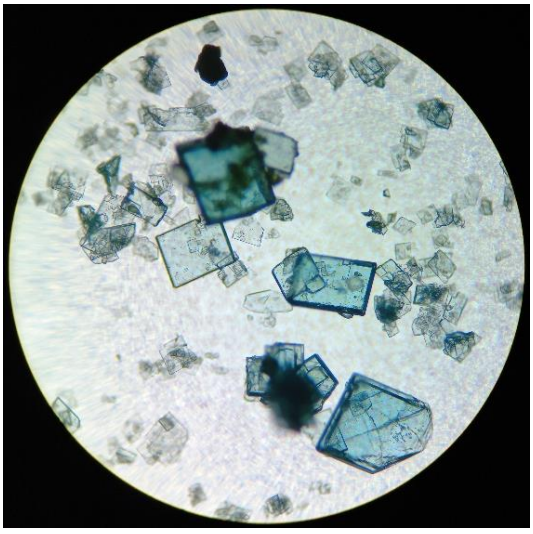


Figura 1. Micrografía del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Resultados y discusión

El análisis elemental del hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio se efectúo en un espectrómetro de masas laser , cuyos resultados se presentan en la tabla .

Tabla 1. Resultados del análisis elemental del compuesto HPC: $[(C_6H_5)_3P]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

(%)	C	P	Co	Mo	O	H_2O
Eperimental	15.26	2.19	4.17	40.65	27.13	8.90
Calculado	15.31	2.17	4.18	40.71	27.15	8.95

Análisis por difracción de rayos X

Se identificó como un compuesto independiente. Se determinaron los parámetros de la celda elemental, los índices de Miller, el número de fórmulas unitarias, volumen de la celda, la densidad picnométrica (Siromiátnikov F.V, 1930). (Tabla 1, figura 2): a= 11.49Å, b= 15.06Å, c= 8.50Å, β=93.18º, V= 1470.10Å^3, ρ_{exp}= 1.59g/см^3, Z=1

Tabla 2. Distancias interplanares, intensidad de los picos de difracción e índices de Miller del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

№ pico	2θ, grados	d, Å	I, %	h	k	l
1.	10,40	8,49	28	0	0	1
2.	11,70	7,55	14	0	2	0
3.	15,41	5,74	38	2	0	0
4.	17,80	4,97	8	1	2	1
5.	18,16	4,88	59	2	0	-1
6.	19,14	4,63	29	2	0	1
7.	19,41	4,56	100	2	2	0
8.	20,52	4,32	7	0	3	1
9.	20,88	4,25	51	0	0	2
10.	21,70	4,09	18	0	1	2
11.	22,16	4,00	33	1	3	1
12.	22,51	3,94	27	2	2	1
13.	23,53	3,77	40	2	3	0
14.	24,91	3,57	11	1	2	-2
15.	25,45	3,49	22	2	3	-1
16.	29,32	3,04	15	2	2	2
17.	31,20	2,86	13	4	0	0
18.	33,57	2,65	16	2	5	0
19.	38,10	2,56	13	4	3	1

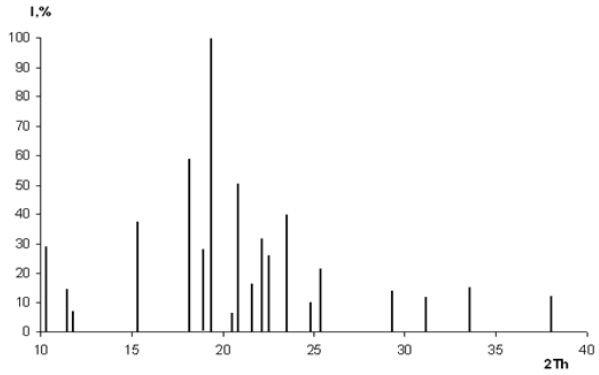


Figura 2. Difractograma a rayas del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Análisis espectroscópico Infrarrojo

Comparando los espectros IR de compuestos sintetizados de HPC previamente estudiados, permite correlacionar las bandas registradas del HPC de Galio sintetizado (Kazanskii, 1987; Kazanskii y Golubev 1979).

Las principales vibraciones de los grupos terminales cis-MoO_2 y de los enlaces puente Mo-O-Mo se manifiestan en el intervalo de 1000 - 400 cm^{-1}. El primer grupo incluye una banda intensa en forma de doblete en la región de 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 intensa en la región de ~660 cm^{-1} se adjudica a vibraciones de estiramiento de seis puentes periféricos Mo-O-Mo; la banda en la región de ~550 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones asimétricas y simétricas Mo-O del fragmento Mo-O^H-Mo. Debido a la superposición de vibraciones en los espectros, no se aprecia una banda intensa correspondiente a vibraciones del enlace Al-O, en la región de 820-850 cm^{-1}. Las bandas por debajo de 400 cm^{-1} se deben a vibraciones de flexión de los grupos cis-MoO_2 y de enlaces puente Mo-O-Mo. Las vibraciones C-H incluyen las bandas 660, 780, 1520, 2860 cm^{-1}. Los espectros IR contienen bandas en la región de 1636-1644 cm^{-1} y 3198-3202 cm^{-1} relacionadas con vibraciones OH del agua y grupos hidroxilo del heteropolianión. La figura 3 muestra el espectro IR del compuesto sintetizado.

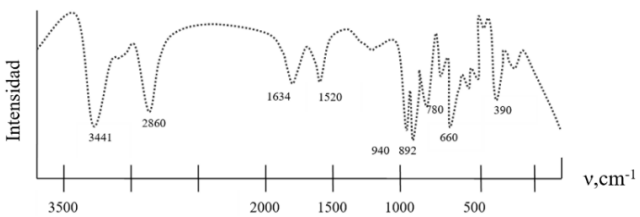


Figura 3. Espectro Infrarrojo del compuesto:$[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo6O18(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Tabla 3. Datos del análisis espectroscópico IR del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6{\cdot}7H_2O]$.

Frecuencias de vibración, cm^{-1}	
υ terminal	310
cis- MoO_2	390
ν_s Mo–O–Mo	456
υ_s Mo-O^H-Mo	556
υ_{as} Mo-O^H-Mo	584
υ_{as} Mo-O-Mo	693
υ_s MoO_2	892
υ_{as} MoO_2	940
C–H	660
	780
	1520
	2860
υ OH^-	1634
υ H_2O	3441

Análisis termogravimétrico

La curva DTGA $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6{\bullet}7H_2O]$ muestra tres efectos endotérmicos. (Fig 4).

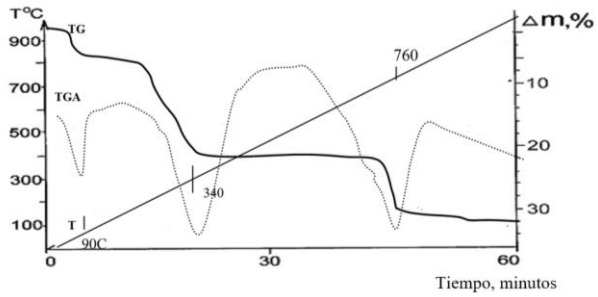


Figura 4. Termoderivatograma del compuesto: $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]{\cdot}7H_2O$.

El primer endoefecto (90-100 °C) corresponde a la remoción de siete moléculas de agua de cristalización; el segundo efecto endotérmico observado en el rango de 335-350 °C es consecuencia de la descomposición de la parte orgánica y del heteropolianión, y corresponde a la pérdida de 18 moléculas de dióxido de carbono, 0,5 molécula de pentóxido de fósforo y 11,5 moléculas de agua, produciéndose la recristalización de la muestra amorfizada.

El efecto endotérmico a los (760-780°C), corresponde a la pérdida por sublimación del óxido de molibdeno, quedando como residuo $1/2Co_2O_3 \bullet 1/2P_2O_5$, presumiblemente como fosfato de cobalto.

De acuerdo con lo anterior se propone el esquema de descomposición térmica siguiente:

$$[(C_6H_5)_3PH]{\cdot}H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O \xrightarrow[90-100°C]{-7H_2O} \rightarrow$$

$$\rightarrow [(C_6H_5)_3PH]\cdot H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \rightarrow \xrightarrow[325-350°C]{-18CO_2\ -11.5H_2O+22.75O_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{1}{2}P_2O_5\cdot\frac{1}{2}Co_2O_3\cdot 6MoO_3 \xrightarrow[760-780°c]{-6MoO_3} \frac{1}{2}Co_2O_3\cdot\frac{1}{2}P_2O_5$$

Se recomienda efectuar posteriores estudios, para profundizar e identificar la naturaleza del residuo $½Co_2O_3{\cdot}\frac{1}{2P_2}\ O_5 10$

Conclusiones

Se sintetizó por vez primera el hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6]{\cdot}7H_2O$.

El compuesto sintetizado se estudió por espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía infrarrojo y termogravimetría.

Se determinaron las distancias interplanares e índices de Miller, parámetros de la celda unitaria, número de fórmulas unitarias, volumen de la celda y densidad del cristal.

Se recomienda efectuar posteriores estudios para profundizar e identificar la naturaleza del residuo $12/2Co_2O_3 \bullet 1/2P_2O_5$

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú por el análisis elemental mediante espectrometría de masas laser. Así mismo, por el análisis cristalográfico y de rayos X del HPC de cobalto.

Referencias

Afshan M., Varna R, S. and Saghanezhad S. J. (2022) Catalytic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthtic Transformations and Enviromental Remediation Catalysts, 12(2), 129-176.

Dey K.C., (2010). Sharmav. Study of the heteropolymetaloxide complexes: Principle of their synthesis structure and aplications. *International Journal of ChemTec Research* (IICRGG), 2, 1, 368-375. ISSN: 0974-4290.

Hill C. L. (1998) Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 1, 387.

Kazanskii L. P., (1987). Heteropolicompuestos. Estructura molecular, protónica y electrónica. Tesis doctoral M. 352.

Kazanskii L. P., Golubev A. M. (1979). Espectros de vibración de heteropolianiones de varios tipos estructurales. Química de los compuestos de Mo(VI) y W(VI). *Novosibirsk*: Nauka, 66-84.

Mateos P. S. et al (2023). Phosphotungstic Wells-Dawson Heteropolyacid as Potential Catalist in the *Transesterification of Waste Cooking Oil Catalist*, 13(9) 1253.

Siromiátnikov F.V, (1930). Método picnométrico para determinar el peso específico de minerales. *Mineralnoye Sirio*, 6, 905.

Song P., Wang T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors. *A Review ACS sensors*.

Síntesis de un heteropolicompuesto de Galio y trifenilfosfonio con estructura Perloff

Kaziev Zaxárovich Garry[1], Stepnova Fédorovna Anna[1], Holguín Quiñones Saúl[2], Morales Sánchez Leticia Andrea[3], Hernández Pérez Isaías[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[3]CINVESTAV-IPN, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: shq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-1618-0651

Recibido:
24/mayo/2023

Aceptado:
10/octubre/2023

Palabras clave:
heteropolicompuestos, estructura Perloff, trifenilfosfina

Keywords:
heteropoly compounds, Perloff structure, triphenylfosfine

RESUMEN

Se reporta la síntesis de hexamolibdogalato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$. El compuesto cristaliza en ~~la~~ estructura monoclínica; los parámetros de la celda elemental: a= 11,50, b= 15,10, c= 8,50Å, β= 93,00°, V=1473,11Å^3, ρ_{exp}= 1,60g/cm^3, Z=1. Se identificaron las bandas de absorción en el infrarrojo y los efectos endotérmicos por pérdida de masa.

ABSTRACT

The synthesis of triphenylphosphonium hexamolybdogalate(III) $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ is reported. The compound crystallizes in the monoclinic structure. The parameters of the elementary cell were determined: a= 11,50, b= 15,10, c= 8,50Å, β= 93,00°, V=1473,11Å^3, ρ_{exp}= 1,60g/cm^3, Z=1. Infrared absorption bands, and endothermic effects due to mass loss were identified.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen una extensa rama de la química de coordinación. Numerosos estudios en esta área, realizados durante un período de más de ciento ochenta años, permitieron acumular una gran cantidad de material experimental, particularmente desde la segunda mitad del siglo XX; sin embargo, muchas cuestiones relacionadas con la química de estos compuestos continúan insuficientemente estudiadas. La dilucidación de la estructura de los heteropolicompuestos y, consecuentemente, la interpretación teórica sobre sus propiedades fisicoquímicas ha cambiado durante este tiempo.

La síntesis de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos, utilizando heteropolianiones (HPAn) como bloques de nanoconstrucción, es muy atractiva, ya que permite implementar una gran cantidad de funciones potencialmente significativas en áreas tan diversas como catálisis, magnetismo molecular, semiconductores, fotoquímica, medicina, química nuclear, pigmentos, detección de polímeros, materiales mesoporosos, etc. (Hill C. L., (1998); Dey K. C. y Sharma V. (2010); Song P. and Wang T. (2022); Mateos P.S. et al (2023); Afshan M. et al (2022).

Durante la búsqueda de información relacionada con la síntesis del HPC, descrito en el presente trabajo, no se encontró información sobre su síntesis. Consecuentmente, el propósito de este trabajo consiste en sintetizar un nuevo heteropolicompuesto empleando como HPAn estructura Perloff, trifenilfosfina en la esfera externa de coordinación y Ga(III) como átomo central.

Metodología

Para determinar el porcentaje de los elementos constituyentes del compuesto sintetizado, se procederá a analizar la muestra obtenida por espectrometría de masas laser.

Por difracción de rayos X se fijó como objetivo verificar el carácter cristalino y determinar los parámetros de la celda, estructura cristalina, incluyendo volumen, el número de fórmulas unitarias y la densidad de los cristales, corroborando esto último por el método picnométrico de Siromiátnikov (Siromiátnikov F.V., (1930). El estudio cristalográfico del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$ se efectuó en un difractómetro automático Stoe IP mediante el método de polvos utilizando radiación CuK_α con filtro de Ni, y Si como estándar externo.

La detección se realizó mediante escaneo, punto por punto, en un rango de 2Θ, de 5 a 70° con un paso de escaneo de 0.02° a temperatura ambiente (λ = 1.54051, el tiempo de exposición en un punto: 5 segundos). Los cálculos para determinar los parámetros de la red del compuesto se compararon con la red de Delaunay reducida (error permisible de la transformación de Delaunay: 0.50)

La técnica de análisis por espectroscopía infrarroja (IR) permitirá confirmar o no la presencia de vibraciones características del heteropolianión $[GaMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, la parte orgánica y agua de cristalización.

Confirmada la fórmula del HPC de galio, se procederá a estudiar el comportamiento térmico y proponer a qué corresponden los efectos detectados.

Parte experimental

El hexamolibdogalato(III) de trifenilfosfonio se sintetizó por reacción en medio acuoso de hexamolibdogalato(III) de amonio y trifenilfosfina (acidulada a pH-3.0) en una proporción molar de 1:6 calentando bajo agitación a 70°C durante tres horas; la mezcla resultante se dejó evaporar durante 3 días a 30°C, precipitando cristales incoloros en forma de placas cuasicuadradas, ligeramente rómbicas (Figura 1).

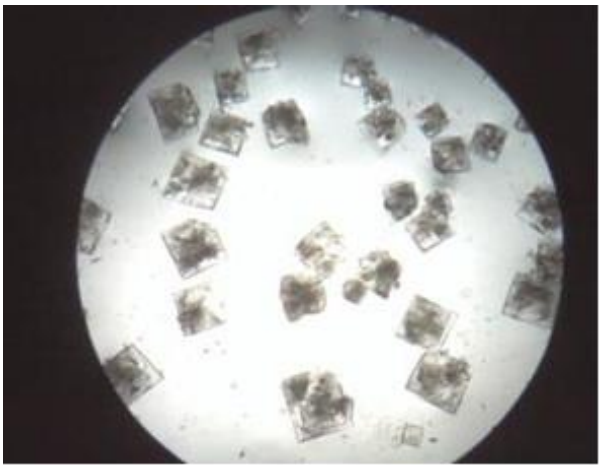


Figura 1. Micrografía del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Resultados y discusión

Análisis elemental

El análisis elemental del hexamolibgalato de trifenilfosfonio se efectúo en un espectrómetro de masas laser , cuyos resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados del análisis elemental para HPC: $[(C_6H_5)_3P]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

(%)	C	P	Ga	Mo	O	H_2O
Eperimental	15.14	2.17	4.88	40.39	26.92	8.83
Calculado	15.20	2.15	4.85	40.35	26.90	8.80

Análisis por difracción de rayos X

Se identificó como un compuesto independiente. Se determinaron los parámetros de la celda elemental, los índices de Miller, el número de fórmulas unitarias, la densidad picnométrica. (Siromiátnikov F.V, (1930). La tabla 2 muestra Distancias interplanares, intensidad de las señales de difracción de rayos - X y hkl del compuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]$. Los parámetros de red a= 11.50, b= 15.10, c= 8.50Å, β= 93.00°, V=1473.11Å^3, ρ_{exp}= 1.60 g/cm^3, Z=1

Tabla 2. Distancias interplanares, intensidad de las señales de difracción e índices de Miller del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Señal de difracción	2θ,	d, Å	I, %	h	k	l
1	11.71	7.54	50	0	2	0
2	15.42	5.73	14	2	0	0
3	17.77	4.98	7	1	2	1
4	18.18	4.87	21	-2	0	1
5	19.07	4.64	20	2	0	1
6	19.39	4.57	100	2	2	0
7	20.49	4.32	4	0	3	1
8	20.89	4.24	8	0	0	2
9	21.73	4.08	4	0	1	2
10	22.13	4.01	11	1	3	1
11	22.50	3.94	47	2	2	1
12	23.55	3.77	35	2	3	0
13	25.46	3.49	3	-2	3	1
14	26.08	3.41	10	2	3	1
15	29.34	3.04	9	2	2	2
16	33.55	2.67	14	2	5	0
17	38.07	2.36	76	2	2	3
18	44.43	2.03	17	-4	5	1
19	64.79	1.43	21	3	8	3
20	77.72	1.22	24	7	3	4

La figura 2 exhibe el patrón de difracción de rayos X del compuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

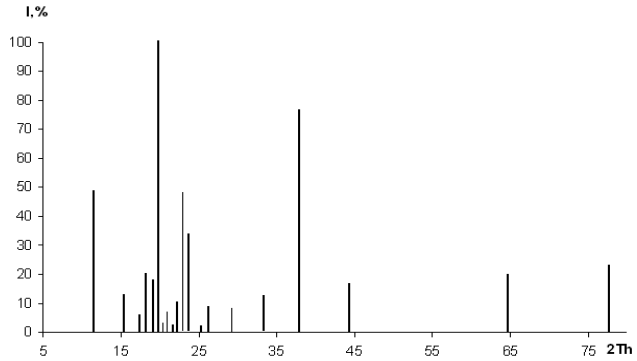


Figura 2. Difractograma a rayas del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Análisis espectroscópico Infrarrojo

Comparando los espectros IR de compuestos sintetizados de HPC previamente estudiados, permite correlacionar las bandas de absorción (Kazanskii L. P., 1987; Kazanskii et al,1979).

Las principales vibraciones de los grupos terminales cis-MoO_2 y de los enlaces puente Mo-O-Mo se manifiestan en el intervalo de 1000 - 400 cm^{-1}.

El primer grupo incluye una banda intensa en forma de doblete en la región de 955-906 cm^{-1} (υ_s y υ_{as} MoO_2).

El segundo grupo de bandas se ubica en 550-660 cm^{-1}. Una banda intensa en la región de ~660 cm^{-1} se adjudica a vibraciones de estiramiento de seis puentes periféricos Mo-O-Mo; la banda en la región de ~550 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones asimétricas y simétricaMo-O del fragmento Mo-O^H-Mo.

Debido a la superposición de vibraciones en los espectros, no se aprecia una banda intensa correspondiente a vibraciones del enlace Al-O, en la región de 820-850 cm^{-1}. Las bandas por debajo de 382cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de flexión de los grupos cis-Mo-O_2 y de enlaces puente Mo-O-Mo. Las vibraciones C-H incluyen las bandas 660, 790, 1533, 2865 cm^{-1}. Los espectros IR contienen bandas en la región de 1632 y 3448 cm^{-1} relacionadas con vibraciones del agua y los grupos hidroxilo. La figura 3 muestra el espectro IR del compuesto sintetizado.

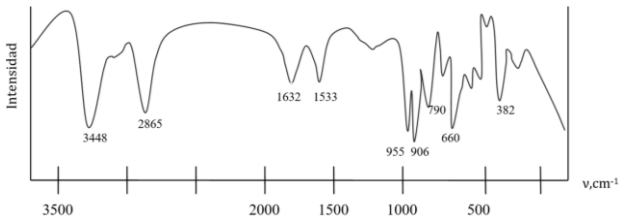


Figura 3. Espectro Infrarrojo del compuesto:$[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

Tabla 3. Datos del análisis espectroscópico IR del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6\cdot 7H_2O]$.

Frecuencias de vibración, cm^{-1}	
υ terminal	317
cis- MoO_2	382
ν_s Mo–O–Mo	456
υ_s Mo-O^H-Mo	551
υ_{as} Mo-O^H-Mo	592
υ_{as} Mo-O-Mo	693
υ_s MoO_2	906
υ_{as} MoO_2	955
C–H	660
	790
	1533
	2865
υ OH^-	1632
υ H_2O	3448

Análisis termogravimétrico

La curva DTGA $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6\cdot 7H_2O]$ muestra tres efectos endotérmicos. (Figura 4)

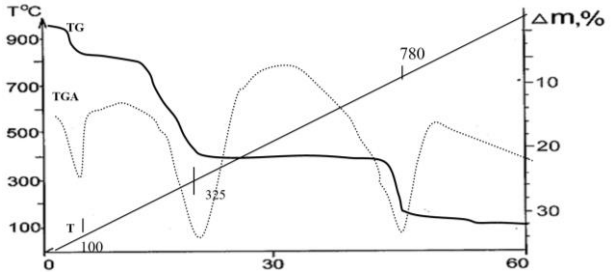


Figura 4. Termoderivatograma del compuesto: $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

El primer endotérmico (90-100ºC) corresponde a la remoción de 7 moléculas de agua de cristalización; el segundo efecto endotérmico observado en el rango de 335-350ºC es consecuencia de la descomposición de la parte orgánica y del heteropolianión, y corresponde a la pérdida de 18 moléculas de dióxido de carbono y 11,5 moléculas de agua, produciéndose la recristalización de la muestra amorfizada. El efecto endotérrmico a los (760-780ºC) corresponde a la pérdida por sublimación del óxido de molibdeno, quedando como residuo $1/2Ga_2O_3.1/2P_2O_5$, presumiblemente como fosfato de galio.

De acuerdo con lo anterior se sugiere el esquema de descomposición térmica siguiente:

$$[(C_6H_5)_3PH]\bullet H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\bullet 7H_2O \xrightarrow[90-100°C]{-7H_2O} \rightarrow$$

$$\rightarrow [(C_6H_5)_3PH]\bullet H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6] \rightarrow \xrightarrow[325-350°C]{-18CO_2\ -11.5H_2O+22.75O_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{1}{2}P_2O_5 \bullet \frac{1}{2}Ga_2O_3 \bullet 6MoO_3 \xrightarrow[760-780°c]{-6MoO_3} \frac{1}{2}Ga_2O_3 \bullet \frac{1}{2}P_2O_5$$

El esquema de descomposición térmica debe efectuarse mediante otras técnicas con el fin de identificar cuál es el producto final.

Conclusiones

Se sintetizó por vez primera el hexamolibdogalato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[GaMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$.

El compuesto sintetizado se estudió por espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía infrarrojo y termogravimetría.

Se determinaron las distancias interplanares e índices de Miller, los parámetros de la celda unitaria, el número de fórmulas unitarias y la densidad del cristal.

Se propone el esquema de descomposición térmica. El estudio de la descomposición térmica debe efectuarse mediante otras técnicas con el fin de identificar cuál es el producto final.

Agradecimientos

A la Universidad Universidad Pedagógica Estatal de Moscú por el análisis elemental mediante espectrometría de masas laser. Así mismo, por el análisis cristalográfico y de rayos X del HPC de galio.

Referencias

Afshan M., Varna R, S. and Saghanezhad S. J. (2022) Catalytic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthtic Transformations and Enviro mental Remediation, *Catalysts*, 12(2), 129-176.

Dey K. C., (2010). Sharmav. Study of the heteropoly metaloxide complexes: Principle of their synthesis structure and aplications. International *Journal of ChemTec Research* (IICRGG), 2, 1, 368-375. ISSN: 0974-4290.

Hill C. L. (1998) Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 1, 387.

Kazanskii L. P., (1987). Heteropolicompuestos. Estructura molecular, protónica y electrónica. Tesis doctoral M. 352.

Kazanskii L. P., Golubev A. M. (1979). Espectros de vibración de heteropolianiones de varios tipos estructurales. Química de los compuestos de Mo(VI) y W(VI). *Novosibirsk: Nauka*, 66-84.

Mateos P. S. et al (2023). Phosphotungstic Wells-Dawson Heteropolyacid as Potential Catalist in the Transesterification of Waste Cooking, *Oil Catalist,* 13(9) 1253.

Siromiátnikov F.V, (1930). Método picnométrico para determinar el peso específico de minerales. *Mineralnoye Sirio,* 6, 905.

Song P., Wang T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors. A Review, *ACS sensors*.

Análisis de las propiedades fotoluminiscentes de películas delgadas de MOF-5 modificadas con Eu, Ln y Tb

Espinoza–Tapia Julio César[1]*, Garibay Febles Vicente[2], Lara Hernández Minerva[3],
Lara Fuentes Oscar Alejandro[4], González–Reyes Leonardo[5], Falcony–Guajardo Ciro[1]

[1]Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07360, México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, México.
[3]UNAM – CCH Azcapotzalco, Av. Aquiles Serdán 2060 Ex hacienda El Rosario, Azcapotzalco, C. P. 02020, Ciudad de México.
[4] UNAM – CCH Naucalpan, Calz. de Los Remedios #10, Col. Bosque de los Remedios, Naucalpan, C.P. 53458, Edo. Méx. México.
[5]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: julio.espinoza@cinvestav.mx ORCID : 0000-0003-4154-1594

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
16/octubre/2023

Palabras clave:
Eu–Zn–BDC,
Ln–Zn–BDC,
Tb–Zn–BDC

Keywords:
Eu–Zn–BDC,
Ln–Zn–BDC,
Tb–Zn–BDC

RESUMEN

En la actualidad, ha habido un notable aumento en los estudios de los materiales MOF debido a las propiedades que se les otorgan durante el autoensamblaje de iones metálicos y ligantes, además de las posibles aplicaciones en las que pueden utilizarse. Sin embargo, una de las limitaciones que presentan es su baja estabilidad física cuando se utilizan en diferentes procesos, por lo que una de las líneas de investigación actuales es obtener películas delgadas de materiales MOF. En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de MOF-5 con la incorporación de tierras raras mediante un método de síntesis de pulverización ultrasónica con deposición ascendente, con flujo de nitrógeno como gas portador y cloruro de zinc como precursor. Se realizaron pruebas de caracterización mediante XRD, perfilometría, UV-Vis y fotoluminiscencia de estos materiales para corroborar su estructura cristalina, homogeneidad en la deposición de la película y propiedades fotoluminiscentes.

ABSTRACT

Currently, there has been a remarkable increase in the studies of MOF materials due to the properties granted during the self-assembly of metal ions and ligands, in addition to the potential applications in which they can be used. However, one of the limitations they present is their low physical stability when used in different processes, which is why one of the current lines of research is to obtain thin films of MOF materials. In the present work, the synthesis of MOF-5 thin films with the incorporation of rare earths was carried out by an ultrasonic sputtering synthesis method with upward deposition, with nitrogen flow as the carrier gas and zinc chloride as the precursor. Characterization tests using XRD, profilometry, UV-Vis and photoluminescence were performed on these materials to corroborate their crystalline structure, homogeneity in film deposition, and photoluminescent properties.

Introducción

Los MOF (metal-organic framework) son compuestos formados por iones metálicos y ligandos orgánicos, que presentan estructuras tridimensionales con porosidad y áreas superficiales elevadas, y estos materiales tienen una gran diversidad de aplicaciones en campos como el almacenamiento de gases, soporte de otros materiales y catálisis heterogénea (Cui et al., 2016; Furukawa et al., 2013; Howarth et al., 2013; Li et al., 2012).

En particular, los MOF a base de metales lantánidos (Ln-MOF) han ganado interés debido a sus propiedades luminiscentes, lo que los hace útiles en dispositivos emisores de luz, detectores luminiscentes, sensores químicos y biosensores (Cui y Zhou, 2016; Férey y Serre, 2009; Kitao et al., 2018; Wang et al., 2020).

El MOF conocido como Zn-BDC o MOF-5, conformado por iones de zinc y ácido Tereftálico como ligando, y ha sido objeto de investigaciones recientes debido a su alta porosidad, área superficial y estabilidad térmica (Li et al., 2016; Li y Zou, 2019; Wang et al., 2018; Wang et al., 2019).

Además, se han explorado diferentes estrategias de síntesis de MOF, así como la funcionalización con grupos amino y amido, además de la incorporación de iones metálicos para mejorar sus propiedades catalíticas, magnéticas y conductivas (Sun et al., 2018; Wang y Li, 2021; Zhao et al., 2018; Zhu et al., 2019).

La propiedad luminiscente de los MOF, como el Zn-BDC, se basa en la emisión que se consigue mediante los ligandos orgánicos y los iones metálicos presentes en el compuesto (He et al., 2018; Lin et al., 2017; Park et al., 2017; Wang et al., 2021). En comparación con los materiales luminiscentes tradicionales, los MOF tienen la ventaja de evitar la autoextinción de los iones lantánidos debido a la separación entre los ligandos, lo que permite la incorporación de iones dopantes y la construcción de sistemas codopados (Duan et al., 2021; Liu et al., 2019; Liu et al., 2020; Shi y Guo, 2019).

Las propiedades luminiscentes de los MOF codopados pueden ajustarse mediante la variación de la proporción de iones en el compuesto, lo que permite obtener sistemas híbridos con propiedades sinérgicas (Jiang et al., 2013; Zhu y Xu, 2014). Además, la estructura interpenetrada de los MOF, donde dos o más estructuras están entrelazadas, mejora las interacciones para el transporte de carga (Lin et al., 2017; Wu et al., 2013).

La síntesis de películas delgadas de MOF es una alternativa a la forma en polvo, ya que las películas ofrecen ventajas en aplicaciones como transportadores, sensores y catalizadores. La técnica de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD) es un proceso económico y novedoso utilizado para sintetizar películas delgadas de MOF, que se basa en la atomización de una solución precursora, generando gotas que se depositan en la superficie del sustrato para formar la película (Li et al., 2018; Liu et al., 2019).

La técnica de AACVD combina la vaporización de un precursor químico líquido y la dispersión de gotas en un gas portador, que luego se dirige hacia la superficie del sustrato para formar una película delgada. El proceso de deposición se puede dividir en varias etapas distintas, cada una de las cuales contribuye a la formación y crecimiento de la película. La primera etapa en el proceso de AACVD es la adsorción superficial del precursor sobre la superficie del sustrato, en donde el precursor líquido se descompone en moléculas gaseosas o especies reactivas al entrar en contacto con el sustrato calentado. Estas moléculas o especies reactivas se adsorben en la superficie del sustrato, formando una capa delgada, a continuación, se produce la nucleación, que es el proceso de formación de pequeñas partículas sólidas a partir de las especies adsorbidas en la superficie. La nucleación puede ocurrir de manera homogénea, donde las partículas se forman directamente en la superficie del sustrato, o de manera heterogénea, donde las partículas se forman alrededor de defectos o sitios de anclaje en la superficie (Hoffmann & Jacob, 2016; Chang, 2017).

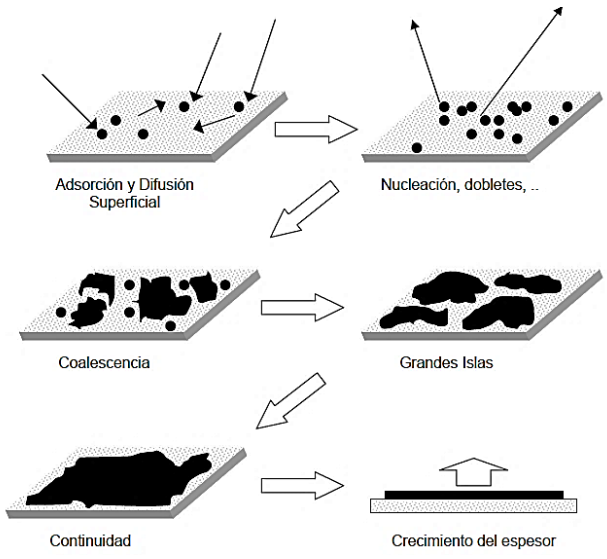


Figura 1. Esquema del proceso de síntesis de películas delgadas mediante la tecnica de AACVD.

Después de la nucleación, las partículas comienzan a crecer mediante la coalescencia, que es la fusión de partículas adyacentes para formar partículas más grandes. A medida que las partículas crecen, se forma una red tridimensional de partículas interconectadas, conocida como grandes islas. Estas grandes islas continúan creciendo y se fusionan entre sí, lo que resulta en una mayor coalescencia y aumento en el tamaño de las islas (McCallum & Neale 2017). La siguiente etapa es la formación de una capa continua, donde las grandes islas se fusionan y se establece una conexión entre ellas, lo que resulta en una capa continua y uniforme sobre el sustrato. Durante esta etapa, se produce una mejora en la estructura y calidad de la película (Sekol et al., 2017).

Finalmente, el crecimiento del espesor de la película continúa a medida que las especies precursoras continúan adsorbiéndose en la superficie y reaccionando para formar nuevas capas. Este crecimiento puede controlarse mediante la duración de la deposición y la concentración del precursor químico. En conjunto, estas etapas del proceso de deposición en AACVD permiten la formación de películas delgadas con características controladas, como espesor, composición y estructura (Hoogenboom et al., 2020).

El objetivo principal de este trabajo de investigación es analizar y caracterizar las propiedades fotoluminiscentes de películas delgadas de MOF-5 que han sido modificadas con iones de europio (Eu), lantánidos (Ln) y terbio (Tb). A través de un enfoque multidisciplinario que combina caracterización estructural y espectroscopía, buscamos comprender en detalle cómo estas modificaciones afectan la respuesta fotoluminiscente de los MOF-5, con el fin de optimizar su comportamiento luminescente para posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y sensores avanzados. Este estudio aportará una comprensión más profunda de la manipulación de las propiedades fotoluminiscentes en MOF-5, lo que podría abrir nuevas oportunidades en el diseño de materiales con aplicaciones tecnológicas prometedoras.

Metodología

Materiales

Para la síntesis de las películas delgadas se utilizaron Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$) al 98% con trazas metálicas de Merck como precursor del ion metálico, también se utilizó Ácido Tereftálico (BDC) al 98% de Sigma–Aldrich, como ligante enlazante.

Para la preparación de las soluciones se empleó N,N–dimetilformamida (DMF) al 99.8% de marca Meyer, y Trietilamina al 99% de marca Sigma–Aldrich.

Por último, como precursores de los iones lantánidos se utilizaron los cloruros hexahidratados de Europio, Lantano y Terbio al 99.9% en base a metales traza de Sigma–Aldrich.

Se prepararon dos soluciones para la deposición de las películas delgadas mediante AACVD, la primera solución precursora A contiene 1 mmol de BDC y 1 mmol del ion de zinc (Zn) disueltos en un volumen de 40 ml de DMF; adicionalmente se incorporó un 5% wt. del precursor de lantánido correspondiente en cada solución (Eu, Ln y Tb). Después se preparó una solución B que contiene 0.05 ml de Trietilamina disuelto en 40 ml de DMF.

Síntesis de películas delgadas

Las soluciones preparadas se colocaron en esferas de nebulización, y posteriormente se montan en el sistema de deposición por spray ultrasónico (ver Figura 2), y se utiliza un baño de calentamiento de estaño donde se colocan los sustratos de vidrio, los cuales sirvieron de soporte de la película delgada. El depósito se realizó a 175 °C y recurriendo a un flujo de 5 LPM de N_2 como gas de arrastre.

Figura 2. Equipo de deposición por spray ultrasónico de las peliculas delgadas de Zn–BDC

El depósito de las películas se realizo de manera homogénea por la superficie del sustrato de vidrio durante un periodo de 120 segundos.

Caracterización

A las películas obtenidas se les realizaron pruebas de carácter luminiscente empleando una lampara de dos longitudes de onda (254 nm y 366 nm), posteriormente se realizó una caracterización cristalográfica, por lo que se recurrió al análisis de DRX mediante 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 determinó el espesor de las películas delgadas empleando un perfilómetro KLA Tecnor Mod. D-600.

Posteriormente se obtuvieron los espectros Raman con un equipo WItec Alpha 300, operando con un láser de 633 nm, también se determinaron los espectros de UV-Vis de sólidos con un equipo Perkin Elmer Lambda 30 y por último se obtuvieron los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente con un espectrofluorímetro Edinburgh Inst. M. 960S, el cual está equipado con una lampara de Xenón libre de ozono de 450 W.

Resultados y discusión

En la figura 3 se puede apreciar en conjunto las películas delgadas de Zn-BDC que han sido modificadas con Europio (Eu), Lantano (Ln) y Terbio (Tb); y se encuentran sometidas a la irradiación con dos fuentes de luz ultravioleta (UV) específicas. Una de las lámparas emite luz con una longitud de onda de 254 nm, mientras que la otra emite a 366 nm, y la irradiación con estas longitudes de onda específicas es de suma importancia en este experimento, ya que induce un proceso de excitación en los materiales modificados presentes en las películas delgadas.

Cuando las películas son irradiadas con la lámpara de 254 nm, se observa una emisión característica en el espectro visible y esta emisión es de particular relevancia y sugiere que las modificaciones realizadas en los materiales de tierras raras (Eu, Ln y Tb) han dado lugar a una respuesta fotoluminiscente específica a esta longitud de onda de excitación.

La observación de esta emisión característica a los 254 nm indica la presencia de estados electrónicos excitados en los materiales modificados, los cuales son responsables de la emisión de luz en el espectro visible, y pueden ser resultado de transiciones electrónicas específicas en los iones de tierras raras incorporados en la matriz de Zn-BDC.

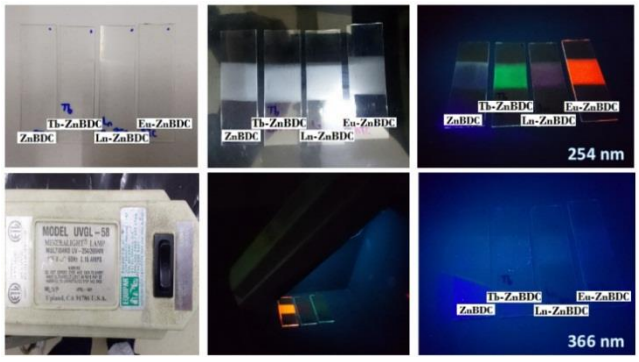


Figura 3. Análisis del efecto luminiscente de las películas delgadas con la lámpara de 254 nm y 366 nm.

Es importante destacar que la emisión observada a los 254 nm es diferente de la que se obtiene cuando se utiliza la lámpara de 366 nm, lo que sugiere que las propiedades fotoluminiscentes de estas películas delgadas son altamente sensibles a la longitud de onda de excitación.

La emisión observada demuestra el potencial de estas películas delgadas modificadas con elementos de tierras raras para aplicaciones en fotoluminiscencia y emisión de luz controlada, lo que podría tener aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, sensores y otras tecnologías que requieran la generación de luz en el espectro visible.

Posteriormente en la figura 4 se presentan los difractogramas de DRX de las películas delgadas de Zn-BDC y de Zn-BDC modificados con elementos de tierras raras, como Europio (Eu), Lantano (Ln) y Terbio (Tb). En el difractograma de la muestra de Zn-BDC, se pueden identificar varias señales características que corresponden a planos cristalinos específicos en la estructura cristalina del material.

Estas señales se presentan como picos agudos en el gráfico, y cada uno correspondiente a un plano cristalino con una cierta distancia interplanar, donde se aprecia en primer lugar la reflexión (400) en la posición 14.24 ° con una intensidad relativamente alta y la reflexión (200) en la posición 26.45 ° que corresponden a una conformación tetragonal de este MOF.

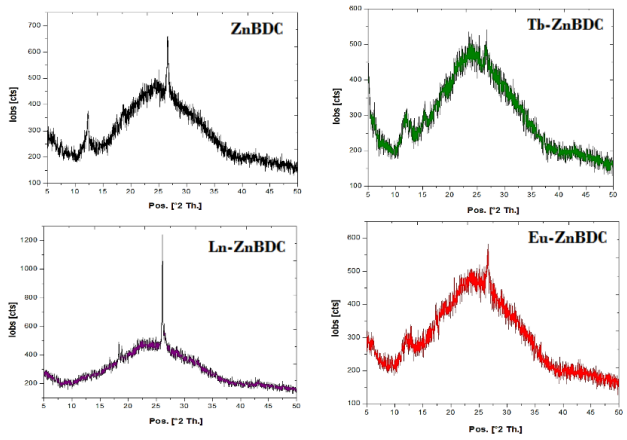


Figura 4. Patrones de DRX obtenidos de las peliculas delgadas de Zn-BDC y Zn-BDC modificados con Eu, Ln y Tb.

Estas señales indican la presencia de una fase cristalina en la película delgada de Zn-BDC y permiten identificar la estructura cristalina del material.

Pero adicionalmente se observa un comportamiento de tipo campana en la totalidad del patron de DRX lo que esta asociado a una estructuta amorfa, lo que en nuestras peliculas hace referencia a la conformación de grandes islas de la estructura de la MOF que no han concluido su coalescencia para tener películas continuas.

Por otro lado, se muestran los difractogramas de las muestras de Zn-BDC modificada con Eu, Ln y Tb, y se observan cambios en las intensidades de los picos originales del Zn-BDC y la aparición de nuevos picos, lo que indica que se han producido modificaciones en la estructura cristalina debido a la incorporación de los elementos de tierras raras. Los nuevos picos y las modificaciones en los picos originales son indicativos de la formación de nuevas fases cristalinas o cambios en la estructura cristalina de la película delgada, lo que sugiere que los elementos de tierras raras se han incorporado en la red cristalina del Zn-BDC.

Despúes en el analisis de perfilometría se aprecia una textura no uniforme para las muestras con tierras raras en la película delgada, mientras tanto la muestra de Zn-BDC presenta un mayor número de patrones aleatorios, esto debido a la presencia de estructuras irregulares debido a la distribución no homogenea en la pelicula, lo que es caracteristica de la formación de grandes islas.

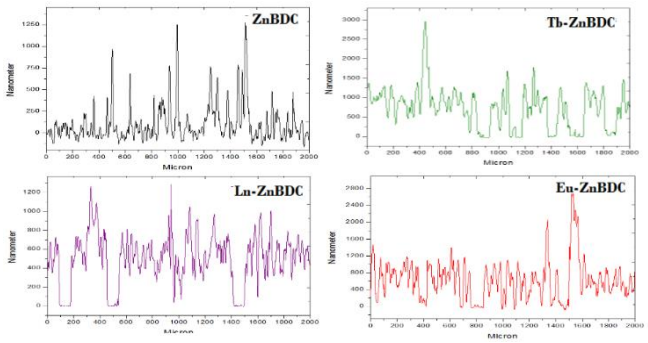


Figura 5. Espectros de perfilometria de las peliculas delgadas de Zn-BDC y Zn-BDC modificados con Eu, Ln y Tb.

El comportamiento del espesor de las películas delgadas esta en función del porcentaje de iones de tierras raras dentro de la composición, mostrando una mejora en la homogeneidad y distribución en comparación con la película que no presenta la incorporación de estos iones.

De manera particular la muestra Tb-Zn-BDC y Ln-Zn-BDC son aquellas que muestran una mayor homogeneridad en el grosor de la película, lo que nos indica que existe una menor conformación de islas y una mayor continuidad en el grosor de estas películas.

Posteriormente en la figura 6 se presentan los espectros Raman obtenidos de películas delgadas de Zn-BDC, Eu-Zn-BDC, Ln-Zn-BDC y Tb-Zn-BDC y estos espectros Raman han sido obtenidos utilizando dos fuentes de excitación láser diferentes: un láser rojo y un láser verde.

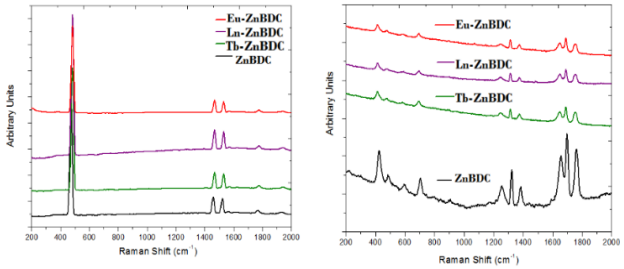


Figura 6. Espectros Raman de las peliculas delgadas de Zn-BDC y Zn-BDC modificados con Eu, Ln y Tb (laser verde izquierda y laser rojo derecha).

En el espectro Raman de la muestra de Zn-BDC sin modificar, se pueden observar varias señales características correspondientes a vibraciones moleculares específicas del Zn-BDC. Estas señales aparecen como picos bien definidos en el gráfico, cada uno asociado con una vibración molecular particular. Algunos de los picos más relevantes son:

- Pico a aproximadamente a 400 cm^{-1}: Este pico corresponde a las vibraciones de las uniones carbono-oxígeno (C-O) en la estructura del Zn-BDC.
- Pico a aproximadamente 700 cm^{-1}: Este pico se asocia con las vibraciones de los enlaces carbono-carbono (C-C) en la estructura del Zn-BDC.
- Pico a aproximadamente 1700 cm^{-1}: Este pico corresponde a las vibraciones del anillo bencénico en la estructura del Zn-BDC.

En los espectros Raman de las muestras de Zn-BDC modificada con Eu, Ln y Tb, se observan cambios en las intensidades y posiciones de los picos originales del Zn-BDC, así como la aparición de nuevas señales características. Estos cambios indican que se han producido modificaciones en la estructura molecular debido a la incorporación de los elementos de tierras raras.

Después en la figura 7 se aprecian los espectros de absorción UV-Vis y Tauc de películas delgadas de Zn-BDC, Eu-Zn-BDC, Ln-Zn-BDC y Tb-Zn-BDC, y en los espectros de absorción se observa una banda bien definida en la región entre 240 nm y 330 nm, la cual es atribuible a la presencia del grupo bencénico-carboxilato (BDC) en la estructura del Zn-BDC.

Esta banda de absorción es característica del ligando BDC y proporciona información sobre la presencia de este grupo funcional en las películas delgadas.

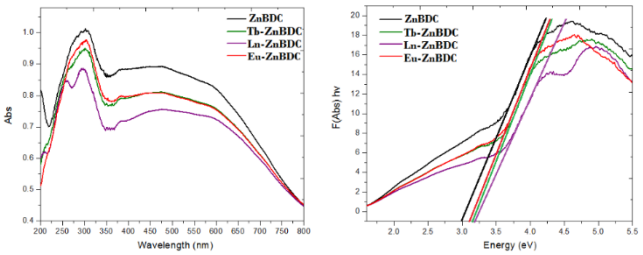


Figura 7. Espectro de absorción (izq.) y espectro de análisis Tauc (der.) de las peliculas delgadas de Zn-BDC y Zn-BDC modificados con Eu, Ln y Tb.

Además, en el espectro Tauc, se presentan los valores de energía (eV) correspondientes a la banda prohibida de los materiales. La banda prohibida es la brecha de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado, y su valor se puede determinar a partir de la extrapolación de la línea recta de la absorción óptica en la región de alta energía.

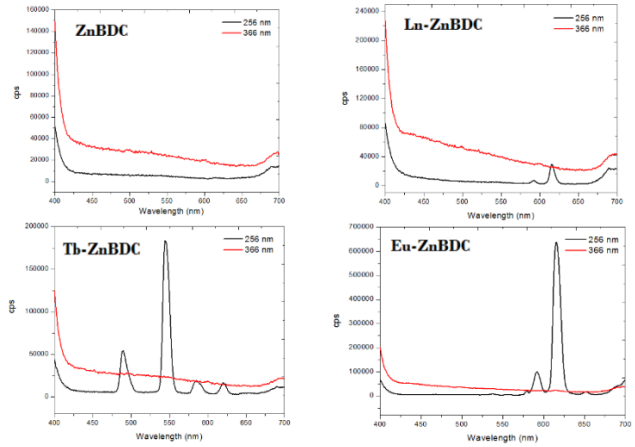


Figura 8. Análisis del efecto luminiscente de las películas delgadas con la lámpara de 254 nm y 366 nm.

Adicionalmente en la figura 8 se aprecian los espectros de emisión de películas delgadas de Zn-BDC, Eu-Zn-BDC, Ln-Zn-BDC y Tb-Zn-BDC. En el espectro de emisión de la muestra de Zn-BDC se observa una emisión de luz débil o ausente en el rango de longitud de onda analizado, y esto se debe a que el Zn-BDC, en su estado natural, no presenta propiedades de emisión significativas y, por lo tanto, no emite luz en el rango de longitud de onda observado.

Sin embargo, en los espectros de emisión de las películas delgadas modificadas con Eu, Ln y Tb, se aprecian señales de emisión intensas y bien definidas en el espectro visible, y estas señales son el resultado de las transiciones electrónicas características de los iones de tierras raras incorporados en la red cristalina del Zn-BDC. Las transiciones electrónicas de los iones de tierras raras, tales como Eu^{3+}, Ln^{3+} y Tb^{3+}, son responsables de las emisiones de luz observadas en los espectros de emisión de las películas delgadas modificadas, y las transiciones más relevantes que generan las emisiones características de los elementos de tierras raras son:

- Europio (Eu^{3+}): La emisión intensa en el rango de longitud de onda visible se debe a las transiciones electrónicas intraconfiguracionales dentro del nivel 4f de los iones Eu^{3+}. La transición más intensa corresponde a $5D_0 \rightarrow 7F_2$ y se observa generalmente en el rango de 590 a 620 nm.
- Lantano (Ln^{3+}): Las emisiones de los diferentes iones de tierras raras se deben a transiciones electrónicas similares en el nivel 4f, y pueden variar en el rango de longitud de onda, lo que resulta en emisiones de diferentes colores en el espectro visible.
- Terbio (Tb^{3+}): Las emisiones características del Tb^{3+} también se originan en las transiciones intraconfiguracionales dentro del nivel 4f. La transición más intensa corresponde a $5D_4 \rightarrow 7F_5$ y generalmente se encuentra en el rango de 540 a 550 nm.

La incorporación de los elementos de tierras raras en la matriz del Zn-BDC permite la excitación de los electrones de los iones de tierras raras a niveles de energía superiores mediante la absorción de luz en una longitud de onda específica. Una vez que los electrones son excitados, regresan a su estado fundamental emitiendo luz en una longitud de onda característica, lo que da lugar a las señales de emisión observadas en los espectros de emisión.

Conclusiones

En este trabajo se revela que la modificación de películas delgadas de MOF-5 con iones de europio (Eu), lantano (Ln) y terbio (Tb) tiene un impacto significativo en sus propiedades fotoluminiscentes. Los resultados han demostrado que la incorporación de estos iones metálicos produce una mejora sustancial en la eficiencia luminescente de los MOF-5. Además, la interacción entre los iones y la estructura porosa del MOF-5 ha permitido afinar las emisiones fotoluminiscentes, lo que sugiere un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos y sensores avanzados.

Además, hemos identificado las condiciones óptimas para lograr estas mejoras y hemos explorado las posibilidades de controlar selectivamente la respuesta fotoluminiscente.

También el ácido tereftálico (BDC) tiene la capacidad de recibir fotones, que son transportados al clúster de zinc, dando lugar a la excitación del material cerca de 254 nm y a la emisión alrededor de 366 nm, realizando una función de receptor de fotones y posteriormente de transportador al clúster metálico. Estos hallazgos abren nuevas perspectivas en el diseño de materiales con aplicaciones tecnológicas prometedoras en el campo de la luminiscencia y la detección, lo que constituye un avance importante en la investigación de MOF-5 modificados para fines específicos.

Agradecimientos

Los autores agradecemos la asistencia técnica de Z. Rivera, M. Guerrero y A. García Sotelo del Departamento de Física del Cinvestav – IPN. Agradecemos también el apoyo financiero brindado por el CONAHCyT.

Referencias

Chang C. J. (2017). Aerosol-assisted chemical vapor deposition: Principles, reactions, and materials. *John Wiley & Sons.*

Cui Y., Li B., He H., Zhou W., Chen B., Qian G. (2016). Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Accounts of Chemical Research*, 49 (3), 483-493.

Cui Y., Zhou, H.-C. (2016). Sensing applications of luminescent metal-organic frameworks. *Chem. Rev*., 112 (2), 1125-1162.

Duan J., Hu H., Wang M., Zhao H. (2021). Carbon-based materials for electrochemical energy storage: an overview and perspectives. *Advanced Science*, 8 (1), 2002743.

Férey G., Serre C. (2009). Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. *Chem. Soc. Rev*., 38 (5), 1380-1399.

Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341 (6149), 1230444.

He H., Ma L., Yuan B., Yin J., Su C. Y., Zhang J. (2018). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Advanced Materials*, 30 (37), 1705588.

Hoffmann M., & Jacob W. (2016). Aerosol-assisted chemical vapor deposition: Scaling effects and application in the preparation of catalysts. *In Aerosol Science and Technology* (pp. 79-100). Springer.

Hoogenboom J. P., Foka A. P., Knez M., Brongersma S. H. (2020). Scalable aerosol assisted chemical vapor deposition for thin-film materials fabrication. *Materials Horizons,* 7(10), 2444-2471.

Howarth A. J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T. C., Hupp J. T., Farha, O. K. (2017). Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, 2 (7), 15018.

Jiang H. L., Akita T., Xu Q. (2013). Synthesis of hierarchically porous materials by supramolecular templating approaches. *Chemical Society Reviews*, 42 (12), 5793-5809.

Kitao T., Kitagawa H., Matsuda R. (2018). Functional hybrid porous coordination polymers. *Chemical Society Reviews,* 47 (23), 7324-7340.

Li J. R., Sculley J., Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, 112 (2), 869-932.

Li X., Ma X., Deng W., Xie Z., Chen B., Krishna R. (2016). Metal-organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy & Environmental Science*, 9 (6), 1867-1891.

Li P., Vermeulen N. A., Gong X., Malliakas C. D., Stoddart J. F., Hupp J. T. (2018). Metal-organic frameworks as templates for ceramics synthesis: "Casting" MOF-derived oxide nanomaterial replicas. *Chemistry of Materials*, 30 (2), 334-355.

Li P., Zou R. (2019). Advances in the synthesis of MOF thin films and membranes. *Chemical Society Reviews*, 48 (15), 3835-3856.

Lin R. B., Liu X. H., Zhang W. X., Chen Y. P., Hu M. L., Chen B., Xie Y. (2017). Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 117 (21), 10623-10690.

Liu Y., Huo F., Wang L. (2019). Nanostructured metal-organic frameworks for advanced applications. *Advanced Materials*, 31 (44), 1805707.

Liu D., Ma L., Yu Y., Zhou H. C. (2020). Magnetic metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49 (14), 4236-4250.

McCallum D., Neale S. (2017). Continuous flow aerosol-assisted chemical vapor deposition for thin film deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (32), 7949-7964.

Park J. H., Lee W. R., Lee J. S., Kwon O. (2017). Luminescent metal-organic frameworks: recent advances and applications. *Advanced Materials*, 29 (13), 1604789.

Sekol R. C., Marquardt B. J., Stucky G. D. (2017). Solution-based and aerosol routes to thin film metal oxide deposition. *Chemistry of Materials*, 29(1), 35-55.

Shi Y., Guo X. (2019). A guide to functionalized metal-organic framework materials. Chemical Society Reviews, 48 (14), 3613-3641.

Sun C. Y., Yan X. P. (2018). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (25), 21009-21023.

Wang Z., Cohen S. M., Lu G. (2018). Advances in metal-organic frameworks for catalysts, adsorption, and chemical sensing. *Nano Today,* 23, 69-84.

Wang W., Chen Y., Xie Z. (2019). Metal-organic framework-based catalysts for electrochemical CO_2 reduction. *ACS Energy Letters*, 4 (8), 1898-1906.

Wang X. S., Wang S. Y., Ma J. F., Cao C. Y., Zheng Q. Y., Sun J. D., Li Z. J. (2020). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Coordination Chemistry Reviews*, 408, 213198.

Wang Y., Li, J. (2021). Lanthanide-based metal-organic frameworks: synthetic strategies and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 434, 213735.

Wang Q., Yang X. J., Lin J. B., Bu X. H., Feng P. (2021). MOF-derived multifunctional nanostructures for electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 50 (9), 4934-4970.

Wu C. D., Hu A. L., Zhang L., Lin W. (2013). Promoting visible light photocatalysis with metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 42 (9), 5489-5521.

Zhao M., Yuan K., Wang Y., Li Y., Guo J. (2018). Metal-organic frameworks for separation. *Advanced Materials*, 30 (37), 1705183.

Zhu Q. L., Xu Q. (2014). Porous organic polymers for heterogeneous catalysis: catalysts, solid catalyst supports, or both? *Chemical Society Reviews*, 43 (16), 5468-5491.

Zhu X., Lu G., Zheng H. (2019). A family of 2D layered metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 48 (15), 5143-5159.

Química Orgánica

Síntesis de tetrapéptido-metilado-indólico con posible actividad biológica

Castañón Alonso Sandra Luz[1]*, Quintana Zavala Delia[2], Hernández Ochoa Beatriz[1], Carrillo Sánchez José Adrián[1], Rocha Ramírez Luz María[3], San Martín Martínez Eduardo[4]

[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]Laboratorio de Química Orgánica, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Legaria No. 694, C.P. 11500, CDMX.
[3]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.
[4]Laboratorio de Biomateriales, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Legaria No. 694, C.P. 11500, CDMX.

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

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
20/septiembre/2023

Palabras clave:
Indol,
tetrapéptido metilado,
actividad antitumoral

Keywords:
Indole,
methylated tetrapeptide,
antitumor activity

RESUMEN

Se realizó la síntesis de un tetrapéptido lineal metilado unido a un heterociclo de tipo indol, fue purificado por cromatografía en placa preparativa e identificado por HPLC-masas (Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas). La secuencia del tetrapéptido lineal es: D-Phe-Arg (Me)-Trp-Lys, se llevó a cabo mediante la técnica de síntesis en fase sólida (SPS) a través de la metodología de Merrifield, utilizando aminoácidos protegidos con N^{α}-Fmoc. El proceso de metilación se hizo bajo las condiciones de Mitsunobu. Por otra parte, se obtuvo un compuesto heterocíclico del tipo indol, que ya ha sido sintetizado anteriormente por los autores. Se presenta un breve estudio biológico para medir su actividad anticancerígena frente a la línea celular de adenocarcinoma mamario MDA-MB-231 (ATCC® HTB-26 ™).

ABSTRACT

The synthesis of a methylated linear tetrapeptide linked to an indole-type heterocycle was carried out, it was purified by preparative plate chromatography and identified by HPLC-mass (Liquid chromatography–mass spectrometry). The sequence of the linear tetrapeptide is: D-Phe-Arg (Me)-Trp-Lys, it was carried out using the solid phase synthesis (SPS) technique through the Merrifield methodology, using amino acids protected with N^{α}.- Fmoc. The methylation process was done under Mitsunobu conditions. On the other hand, a heterocyclic compound of the indole type was obtained, which has already been previously synthesized by the authors. A brief biological study is presented to measure its anticancer activity against the mammary adenocarcinoma cell line MDA-MB-231 (ATCC® HTB-26™).

Introducción

El cáncer es considerado es considerado como la enfermedad más compleja que la humanidad debe enfrentar. Se han descrito más de 200 formas de cáncer y cada tipo se puede caracterizar por diferentes perfiles moleculares que requieren estrategias terapéuticas únicas (Tomczak et al., 2015). Existen muchos tipos de cáncer. El cáncer se puede desarrollar en cualquier parte del cuerpo y se denomina según la parte del cuerpo corporal en el que se origina. Por ejemplo, el cáncer de seno que se origina en el seno sigue siendo cáncer de seno incluso tras haberse propagado (metástasis) a otras partes del cuerpo (página web: American Cancer Society. 2020).

El cáncer es una enfermedad que hoy en día parece ser la causa más importante de muerte. Sin embargo, en las últimas décadas se han logrado avances significativos en términos de la comprensión y el tratamiento de esta enfermedad. Dependiendo del diagnóstico, el origen y el estado del cáncer existen varias opciones predominantes, incluyendo la cirugía, la radioterapia y la quimioterapia. Además, pueden reprimir el sistema inmunológico y las células cancerosas, con frecuencia desarrollan resistencia a muchos fármacos contra el cáncer que reduce en gran medida su utilidad terapéutica. Otros efectos secundarios comunes incluyen fatiga, tendencia a sangrar fácilmente, malestar gastrointestinal, pérdida rápida de peso, en algunos casos el aumento de peso y pérdida temporal del cabello.

Debido a la constante necesidad de mejorar o encontrar nuevos agentes terapéuticos contra el cáncer y especialmente aquellos que son capaces de evadir la resistencia a los medicamentos y otros efectos secundarios significativos, los péptidos se han convertido en uno de los nuevos objetivos de investigación.

Los péptidos se encuentran entre las moléculas bioactivas más versátiles por ejemplo muchas hormonas peptídicas y péptidos cortos análogos que ejercen su acción mediante la unión a los receptores de membrana (Nielsen, 2004). Los péptidos y sus derivados pueden presentar un amplio espectro de actividades biológicas tales como antimicrobianos (Leader et al., 2008), antiviral y actividades anticancerígenas (Hancock & Scott, 2000).

Los péptidos y las proteínas constituyen los elementos de control de un buen número de procesos biológicos muy significativos (Semenov et al., 1998).

Tras asociarse con sus receptores, estos neurotransmisores, neuromoduladores u hormonas influyen en la comunicación intercelular y controlan una serie de funciones vitales como son el metabolismo, la defensa inmune, la digestión, la respiración, la sensibilidad al dolor, la reproducción, el comportamiento y el nivel de electrolitos en la sangre. Por todo ello, este tipo de compuestos poseen un interés farmacológico altamente elevado (Ismail & Hatori, 2011).

El aislamiento de péptidos bioactivos, seguido de su caracterización y síntesis a mayor escala, ha permitido emplear dichos compuestos para ensayos clínicos y farmacológicos (Krieger., 1983), los cuales han dado lugar a nuevos métodos terapéuticos para el tratamiento de una amplia serie de enfermedades.

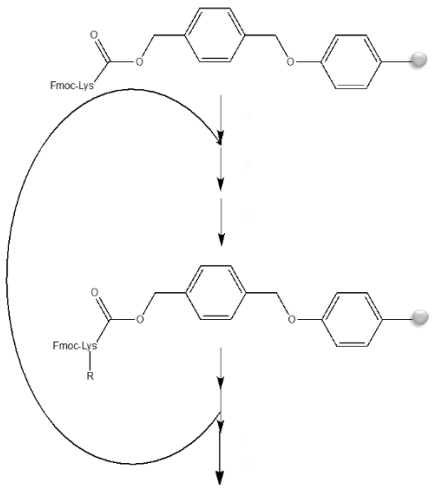
En cuanto a los péptidos metilados: Hay varias razones para el creciente interés en los últimos años en el estudio de péptidos con un alto contenido de *N*-metil aminoácidos. Los péptidos que contienen estos aminoácidos presentan una estabilidad metabólica mejorada y una hidrofobicidad mejorada, lo que puede aumentar su biodisponibilidad, amplificando así su potencial terapéutico. Desde un punto de vista conformacional, estos péptidos tienen menos enlaces de hidrógeno y menos tendencia a exhibir conformaciones *trans*, lo que debería afectar sus estructuras secundarias y terciarias, lo que los hace interesantes para los estudios de relación de actividad estructural (SAR) (Teixidó et al., 2005). Una de las técnicas sugeridas para mejorar la estabilidad enzimática de los péptidos es la *N*-metilación, existe un método simplificado que permite la *N*-metilación múltiple rápida y eficiente de péptidos sobre un soporte sólido (Biron et al., 2008).

Los péptidos que contienen N^{α}-metil aminoácidos presentan interesantes perfiles terapéuticos y son cada vez más reconocidas como terapias potencialmente útiles. Una preparación eficiente y práctica de N^{α}-metil-N^{α}-(*o*-nitrobencenosulfonil)-α-aminoácidos ya ha sido descrita. El procedimiento descrito permite la preparación de N^{α}-metil aminoácidos en un período de tiempo más corto y una síntesis rápida de péptidos *N*-metilados usando síntesis de péptidos en fase sólida Fmoc (Biron & Kessler., 2005).

Se pueden contemplar a los aminoácidos Trp, Lys, Phe y Arg en la secuencia de un péptido de cualquier debido a que esta secuencia ya ha sido aplicada en otros estudios como agente antitumoral y con algunos aminoácidos metilados (Offerman et al., 2017; Mackinnon et al., 1999; Grieco et al., 2006; Mayorov, 2008).

En este trabajo de investigación, se reportan los resultados que se obtuvieron sobre la síntesis del derivado **III** a través de la Síntesis en Fase Sólida (SPPS), que contiene un núcleo de indol y un tetrapéptido *N*-metilado unido al indol, con posible actividad biológica. El derivado **III** se evaluó mediante un ensayo de citotoxicidad MTT.

Se presenta a continuación el esquema 1, es de la síntesis que se llevó a cabo 20% piperidina en NMP; 3 eq. HOBT/HBTU/Fmoc-aa, 6eq. DIPEA; 95% TFA, 2.5% H_2O, 2.5% trietilsilano.



Esquema 1. Síntesis en Fase Sólida (SPPS).

Metodología

Materiales e Instrumentación

Los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Los equipos utilizados en la caracterización, evaluación biológica e identificación del compuesto fueron: Un lector de microplacas (Elisa Labsystem, Multiskan Go Plate Reader, ThermoScientific), (cromatógrafo HPLC 1200, DAD, Agilent Technologies), transformada de Fourier (FTIR), utilizando el equipo Cary 630 (Agilent Technologies, EEUU). Los análisis se llevaron a cabo empleando una celda de reflectancia total atenuada (ATR).

Síntesis

Síntesis de tetrapéptido-metilado-indólico

La síntesis de este compuesto se inició con la preparación del tetrapéptido metilado (**I**) con la secuencia: D-Phe-Arg(Me)-Trp-Lys, como se describe a continuación, *(Mayorov, 2006)*.

Se utilizaron 0.5 g de la resina 4-(2′,4′-dimetoxifenil-Fmoc-aminometil)-fenoxiacetamida-norleucilo-MBHA) y una jeringa de polipropileno y se dejó hinchar la resina con 5 mL de *N*-metilpirrolidona (NMP) por 30 minutos.

El grupo protector Fmoc del grupo amino, fue removido con una mezcla de 20 % piperidina en NMP (1 x 8 min y 1 x 12 min). La resina fue lavada con NMP (5 x 2 min x 4 mL) y diclorometano (DCM) (5 x 2min x 4 mL). Se hizo la prueba de Kaiser y la de Cloranilo, estas pruebas salieron positivas (+) para aminas primarias, lo cual nos indica que hubo una desprotección.

Una vez desprotegida la resina, se inició el acoplamiento del primer aminoácido, usando el éster pre activado, esto se hizo con 6 eq del aminoácido Fmoc-Lys (Alloc)-OH, 6 eq del agente acoplante *o*-(benzotriazol-1il)-*N*,*N*,*N*,*N*-tetrametiluranio tetrafluoroborato (TBTU) y 12 eq de la base *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) utilizando como disolvente NMP. La mezcla de acoplamiento fue transferida a la jeringa con la resina, se dejó reaccionar por 10 horas en atmósfera de nitrógeno gas (N_2). Después de este tiempo, la resina se lavó con NMP (5 x 2 min x 4 mL) y DCM (5 x 2 min x 4 mL). Se hizo la prueba de Kaiser y la de cloranilo, salieron negativas (-) para aminas primarias, lo cual nos indica que hubo acoplamiento. El grupo protector Fmoc del aminoácido, fue removido con una mezcla de 20 % piperidina en NMP (1 x 10 min, 1 x 15 min). La resina se lavó con NMP (5 x 2min x 4 mL) y DCM (5 x 2min x 4 mL). Se hizo la prueba de Kaiser y la prueba de cloranilo, salieron positivas (+) para amina primaria, lo cual nos indica que hubo desprotección.

El segundo aminoácido se acopló de igual manera, usando 6 eq del aminoácido Fmoc-Trp (BOC)-OH, 6 eq del agente acoplante TBTU y 12 eq de la base DIPEA en NMP por 12 h.

El tercer aminoácido fue acoplado, usando 6 eq del aminoácido Fmoc-Arg(Pbf)-OH, 6 eq del agente acoplante TBTU y 12 eq de base DIPEA en NMP, Se dejó reaccionar por 11 h.

Metilación por la técnica de Mitsunobu. Se protegió el grupo amino de la arginina, con 5 eq de cloruro de 2-nitrobenzenesulfonilo (O-NBS-Cl) y 10 eq de colidina (2,4,6-trimetil piridina) en NMP y todo se adicionó en frío hacia la resina, se dejó burbujeando con N_2 por un período de 20 minutos, después se lavó con NMP (5 x 2min x 4 mL) y DCM (5 x 2min x 4 mL). Se hizo la prueba de Kaiser y cloranilo, salieron negativas (-) para aminas primarias, con esto nos aseguramos de que se ha logrado la protección.

Posteriormente se adicionaron 5 eq de trifenilfosfina (PPh_3) y fue disuelto en 1 mL de THF seco y anhidro, se agregaron 10 eq de metanol (MeOH), se agitó por 1 minuto. Por otra parte, se adicionaron 5 eq de la base azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) en 1 mL de THF anhidro, se dejó reaccionar por 12 min en atmósfera inerte.

La resina se lavó con NMP y DCM. Se hizo la prueba de Kaiser y cloranilo, salieron negativas (-) para aminas secundarias, lo cual nos indica que hubo metilación. Para la desprotección del NBS, el enlace de la resina unida al péptido N^{α}-metil-N^{α}-o-NBS-péptido, fue tratada con 5 eq de 2-mercaptoetanol y 2.5 eq del catalizador 1,8-diazobiciclo[5,4,0]undeca-7-eno (DBU) en 1 mL de NMP por 5 min. El procedimiento de desprotección fue repetido una vez más. La resina se lavó con NMP y DCM. Se hizo la prueba de Kaiser y cloranilo, salieron positivas (+) para amina secundaria, lo cual nos indica que hubo desprotección.

El cuarto aminoácido fue acoplado, usando 6 eq del aminoácido Fmoc-D-Phe-OH, 6 eq del agente acoplante HATU y 12 eq de la base DIEA en NMP. Se dejó reaccionar por 12 h.

Síntesis del compuesto: ácido (E)-2-[4-(3-(1H-indol-3-il)-3-oxoprop-1-enil)fenoxiacético

Se preparó el ácido {4-[(1*E*)-3-(1*H*-indol-3-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenoxi} acético de acuerdo con el procedimiento descrito en la referencia (Ismail & Hatori 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 2 N dos 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 ^{1}H (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.

Acoplamiento del tetrapéptido con el heterociclo indólico

El péptido fue humedecido e hinchado con 5 mL de NMP por 30 minutos. En seguido se realizó una desprotección con la finalidad de remover el grupo Fmoc del grupo amino que corresponde al último aminoácido acoplado (D-Phe) fue removido con una mezcla de 20% piperidina en NMP (1 x 10 min, 1 x 15 min). La resina se lavó con NMP (5 x 2min x 4 mL) y DCM (5 x 2min x 4 mL). Se hizo la prueba de Kaiser y la prueba de cloranilo, salieron positivas (+) para amina primaria, lo cual nos indica que hubo desprotección.

Por otra parte, se pesaron 8 eq del compuesto de indol, 8 eq de TBTU, 8 eq de hidrato de 1-hidroxibenzotriazol (HOBt), 16 eq de la base de DIPEA en NMP y se dejó acoplando por 1 hora, después de este tiempo se vertió esta mezcla de reactivos al péptido desprotegido que estaba contenido en la resina, se colocó en atmósfera inerte a T= ambiente, se llevó a pH cercano a 8 con: *N*-metilmorfolina (NMM) y se dejó agitando la mezcla de reacción por 60 horas aproximadamente, obteniéndose el producto final. (Figura 1)

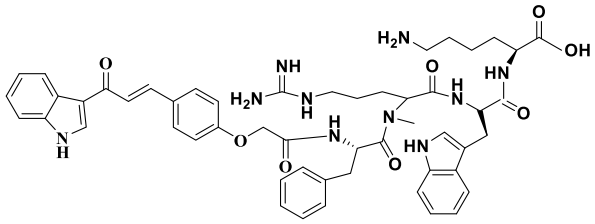


Figura 1. Estructura del compuesto final: Tetrapéptido metil-indol.

Separación de resina e hidrólisis del péptido

La resina fue separada del péptido agregando 5 mL de ácido trifluoroacético (TFA)/trietilsilano/agua (95:2.5:2.5, v/v/v) por un período de 3 h, y el péptido crudo se re-precipitó en éter frío, dando un precipitado beige. La suspensión resultante fue centrifugada por 30 min at 2000 rpm, y el líquido sobrante fue decantado, el péptido crudo fue lavado nuevamente con éter frio y centrifugado, se repitió una vez más el procedimiento anterior y se secó bajo vacío. El péptido se disolvió en CH_3CN/H_2O 90:10, se pasó a una jeringa, se hizo pasar por un filtro de 45 µm y se transfirió a un tubo Falcón. Finalmente, el péptido se congeló a -80 °C y fue liofilizado.

Purificación

El compuesto obtenido se purificó a través de la técnica de placas preparativas de cromatografía en capa fina (TLC), se eluyeron varias placas y se usaron diferentes fases para su elución (Al-Obeidi, 1989; Mayorov, 2008 y

2006) , de las cuales, la más conveniente fue la fase MeOH/NH_3 95:5. FT-IR (KBr), υ (cm^{-1}): 3282, 3199, 2985, 2935, 2843, 1714, 1682, 1656, 1598, 1570,1537, 1511, 1458, 1440, 1423, 1401, 1339, 1372, 1250, 1164, 1094, 936, 854, 779, 742, 653. (Figura 4).

Por último, el compuesto final obtenido, se analizó por HPLC acoplado a masas.

Estudio biológico

Se hicieron las pruebas in vitro con las líneas celulares de mama por la técnica colorimétrica MTT, la morfología celular por microscopia óptica.

Cultivo celular: Las líneas celulares de adenocarcinoma mamario MDA-MB-231 (ATCC® HTB-26™), fueron cultivadas en placas de 96 pozos a una confluencia de 7,000 células por pozo con un volumen total de 100 µL de medio de cultivo. Los cultivos se mantuvieron en incubación a 37 °C en atmósfera húmeda con 5 % de CO_2 durante 24 h, para permitir la adhesión de las células a la superficie de la placa. Posteriormente, el medio de cultivo fue removido y se aplicaron los tratamientos en un nuevo medio de cultivo.

Ensayos de citotoxicidad in vitro

Se probó la citotoxicidad de los péptidos en la línea celular MDA-MB-231, para ello, se retiró el medio de cultivo de los pocillos que contenían células adherentes y se adicionaron 100 µL de medio fresco que contienen los péptidos en concentraciones de 15, 30, 45 y 60 µg/mL. Los péptidos fueron disueltos en dimetilsulfóxido (DMSO), para obtener concentraciones de DMSO menores al 0.2 % v/v en el cultivo celular. Se emplearon tres controles a) control negativo, células sin tratamiento; b) control positivo, células tratadas con taxol 0.25 µg/mL; y c) placebo, células con DMSO al 0.2 % v/v. Los tratamientos se mantuvieron en incubación durante 24 y 72 h a 37 °C con 5 % de CO_2, los resultados fueron evaluados mediante el ensayo MTT.

Ensayo MTT

Una vez que se concluyeron los tratamientos, se adicionaron a cada pozo 0.1 mg del reactivo MTT y se incubaron las placas durante 2 h a 37 °C en oscuridad con 5% de CO_2. Después de completar el tiempo de incubación se retiró el medio y se adicionaron 100 µL de DMSO.

Las muestras fueron analizadas por espectroscopia en un lector de ELISA a 570 nm. Los diferentes tratamientos fueron comparados contra el control negativo, a partir de éste, se calculó el porcentaje de viabilidad celular.

Resultados y discusión

Síntesis Química

Nuestra estrategia de síntesis para obtener el tetrapéptido-metilado-indólico (**III**) comenzó con la síntesis del tetrapéptido lineal metilado donde la secuencia del tetrapéptido lineal es: D-Phe-Arg(Me)-Trp-Lys, con agentes acoplantes diferentes a los que ya han sido utilizados comúnmente, razón por la cual fue necesario estandarizar otra metodología para la síntesis del péptido obtenido. La secuencia del tetrapéptido lineal es: D-Phe-Arg(Me)-Trp-Lys. Figura 2. Estructura del tetrapéptido metilado: D-Phe-Arg(Me)-Trp-Lys. La preparación del péptido lineal metilado se llevó a cabo mediante la técnica de síntesis en fase sólida (SPS) a través de la metodología de Merrifield, utilizando aminoácidos protegidos con N^{α}-Fmoc. El proceso de metilación se hizo bajo las condiciones de Mitsunobu (Mayorov et al., 2006; Grieco et al., 2006).

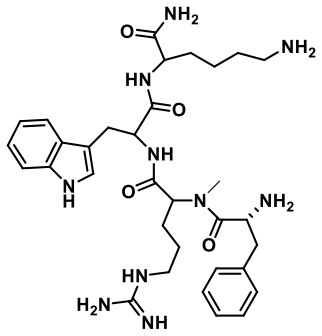


Figura 2. Estructura del tetrapéptido metilado: D-Phe-Arg(Me)-Trp-Lys.

Por otra parte, se obtuvo un compuesto heterocíclico quelante bifuncional del tipo indol, este derivado de indol **II** ya ha sido previamente publicado y descrito por (Ismail & Hatori; 2011), para ser coordinado al tetrapéptido metilado obtenido. Figura 3.

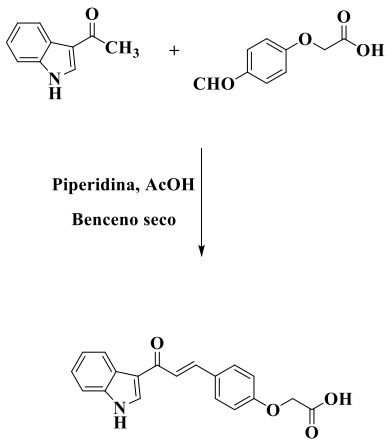
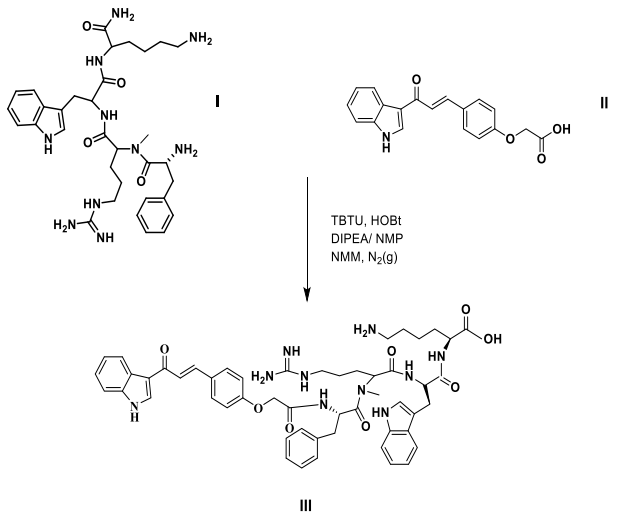


Figura 3. Síntesis del derivado de indol **II**.

El compuesto final **III,** se obtuvo a través de la síntesis en fase sólida (SPS) en donde el tetrapéptido metilado **I** y el núcleo indólico **II** fueron unidos a través de la formación de una amida con la cantidad de equivalentes y agentes acoplantes ajustados a la molécula obtenida mostrada en el Esquema 2.



Esquema 2. 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 (**III**).

Espectroscopia de FT-IR del tetrapéptido metilado-indol III

Se presenta el espectro de FT-IR del compuesto final en donde se muestra la aparición del nuevo enlace peptídico (amida) del metilo del aminoácido metilado, la presencia del heterociclo indólico y el tetrapéptipo. (Figura 4)

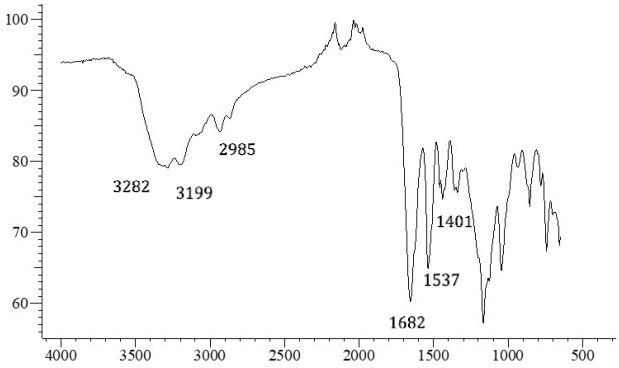


Figura 4. FT-IR del tetrapéptido metilado-Indol **III.**

Cromatografía de HPLC del tetrapéptido metilado-indol III

En el cromatograma de HPLC podemos observar un compuesto mayoritario proveniente del compuesto final y que fue aislado y purificado. (Figura 5).

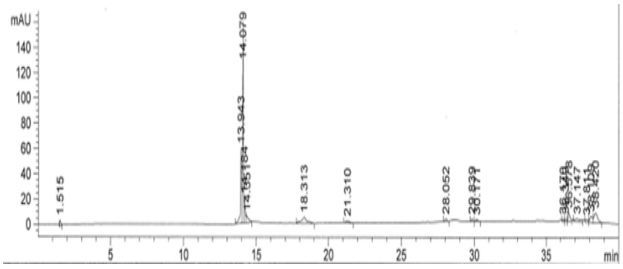


Figura 5. Cromatograma de HPLC del tetrapéptido metilado-indol **III.**

Espectroscopía de masas del tetrapéptido metilado-indol III

Finalmente, como caracterización espectroscópica se caracterizó por espectrometría de masas acoplado a HPLC y se aprecia un ión molecular en 984 g/mol y un pico base de 757 g/mol. (Figura 6)

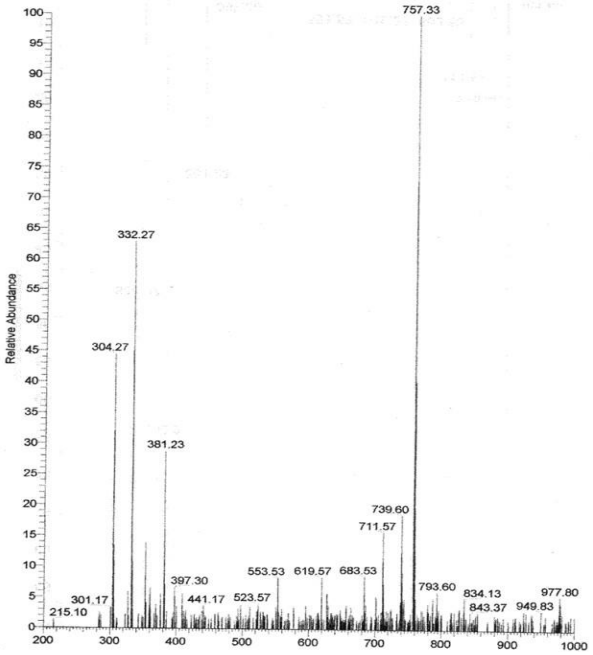


Figura 6. Espectro de masas del tetrapéptido metilado-Indol **III**.

Efecto citotóxico del péptido sobre células de adenocarcinoma de mama humano

La actividad antitumoral del péptido se evaluó in vitro en la línea celular de cáncer de mama MDA-MB-231 (ATCC® HTB-26™), sin embargo, la concentración más alta que se evaluó fue de 60 μg/mL, y se encontró que la viabilidad de las células disminuyó 15 % luego de 24 horas de tratamiento.

El Taxol fue probado a una concentración de 250 μg/mL y mostró una disminución en la viabilidad de 50 % a las 24 h, con esta primera evaluación encontramos que el péptido tiene efecto sobre células de cáncer de mama, sin

embargo, es importante repetir la prueba con una mayor concentración del péptido. Figura 7.

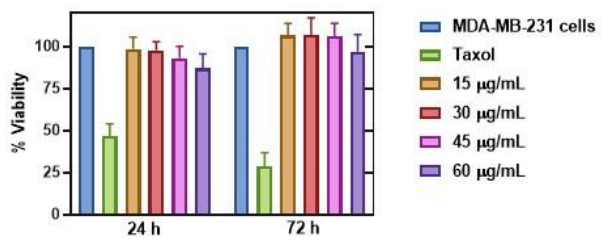


Figura 7. Ensayo de citotoxicidad biológica del tetrapéptido metilado-indol **III** a 24 h 72 h.

Conclusiones

Fue necesario establecer y estandarizar una nueva metodología para la obtención de nuestro péptido, en cuanto a la síntesis del compuesto heterocíclico de indol que fue acoplado al péptido lineal ya ha sido sintetizado anteriormente por nosotros y por otros autores y ha dado actividad biológica.

La síntesis y evaluación *in vitro* de péptidos metilados anclados a heterociclos, en este caso del tipo indólico, con actividad antitumoral, permitirá el desarrollo de nuevos compuestos aplicados en estudios de cáncer de mama, entre otros.

Se logró la apertura de nuevas líneas de investigación encaminadas al desarrollo y perfeccionamiento de esta familia de péptidos.

Se propuso hacer un ensayo de citotoxicidad con una baja concentración del compuesto; frente a la línea celular de adenocarcinoma mamario MDA-MB-231 (ATCC® HTB-26™). Los resultados obtenidos de actividad fueron bajos por parte del péptido obtenido, aproximadamente del 10%, considerando que la concentración tomada del compuesto fue muy baja y que presente un poco de actividad nos motiva a que se sintetice más compuesto para probarlo nuevamente con esta y otras líneas celulares.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo a CONAHCyT por la beca otorgada para la estancia de posdoctorado otorgada con Referencia: CVU No.162415 y al proyecto de FONDOS FEDERALES–México (Grant HIM-2022-051 FF) por el apoyo financiero.

Referencias

American Cancer Society. (20 de noviembre de 2020) Qué es el cáncer? https://www.cancer.org/es/cancer/entendimiento-del-cancer/que-es-el-cancer.html

Al-Obeidi, F., Castrucci, A. M. D. L., Hadley, M. E., & Hruby, V. J. (1989). Potent and prolonged-acting cyclic lactam analogs of. alpha.-melanotropin: design based on molecular dynamics. *J. Med. Chem.*, 32(12), 2555-2561. https://doi.org/10.1021/jm00132a010

Biron, E., Chatterjee, J., Ovadia, O., Langenegger, D., Brueggen, J., Hoyer, D., Kessler, H. (2008). Improving oral bioavailability of peptides by multiple N-methylation: somatostatin analogues. *Angew. Chem., Int. Ed.,* 47(14), 2595-2599. https://doi.org/10.1002/anie.200705797

Biron, E., & Kessler, H. (2005). Convenient synthesis of N-methylamino acids compatible with Fmoc solid-phase peptide synthesis. *J. Org. Chem*, 70(13), 5183-5189. https://doi.org/10.1021/jo050477z

Grieco, P., Cai, M., Mayorov, A. V., Trivedi, D., & Hruby, V. J. (2006). Structure–activity studies of new melanocortin peptides containing an aromatic amino acid at the N-terminal position. *Peptides*, 27(2), 472-481. https://doi.org/10.1016/j.peptides.2005.01.032

Hancock, R. E., & Scott, M. G. (2000). The role of antimicrobial peptides in animal defenses. *PNAS*, 97(16), 8856-8861. https://doi.org/10.1073/pnas.97.16.8856

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.

Krieger, D. T. (1983). Brain peptides: what, where, and why?. *Sci*, 222(4627), 975-985. DOI: 10.1126/science.6139875

Leader, B., Baca, Q. J., & Golan, D. E. (2008). Protein therapeutics: a summary and pharmacological classification. *Nat. Rev. Drug Discov*, 7(1), 21-39. https://doi.org/10.1038/nrd2399

MacKinnon, A. C., Armstrong, R. A., Waters, C. M., Cummings, J., Smyth, J. F., Haslett, C., & Sethi, T. (1999). [Arg6, D-Trp7, 9, NmePhe8]-substance P (6–11) activates JNK and induces apoptosis in small cell lung cancer cells via an oxidant-dependent mechanism. *BJC*, 80(7), 1026-1034. https://doi.org/10.1038/sj.bjc.6690458

Mayorov, A. V., Cai, M., Palmer, E. S., Dedek, M. M., Cain, J. P., Van Scoy, A. R., Hruby, V. J. (2008). Structure–activity relationships of cyclic lactam analogues of α-melanocyte-stimulating hormone (α-MSH) targeting the human melanocortin-3 receptor. *J. Med. Chem.*, 51(2), 187-195. https://doi.org/10.1021/jm070461w

Mayorov, A. V., Han, S. Y., Cai, M., Hammer, M. R., Trivedi, D., & Hruby, V. J. (2006). Effects of Macrocycle Size and Rigidity on Melanocortin Receptor-1 and-5 Selectivity in Cyclic Lactam α-Melanocyte-Stimulating Hormone Analogs. *Chem. Biol. Drug Des*, 67(5), 329-335. https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2006.00383.x

Nielsen, P. E. (Ed.). (2004). Pseudo-peptides in drug discovery. John Wiley & Sons. http://web.stanford.edu/group/barronlab/PubPdfs/2004/barronpubother04.pdf

Offerman, S. C., Kadirvel, M., Abusara, O. H., Bryant, J. L., Telfer, B. A., Brown, G., Aojula, H. S. (2017). *N*-tert-Prenylation of the indole ring improves the cytotoxicity of a short antagonist G analogue against small cell lung cancer. Medchemcomm, 8(3), 551-558. DOI: 10.1039/C6MD00691D

Semenov, A., Olson, J. E., & Rosenthal, P. J. (1998). Antimalarial synergy of cysteine and aspartic protease inhibitors. *J. Antimicrob. Chemother.*, 42(9), 2254-2258. DOI: 10.1128/aac.42.9.2254

Teixidó, M., Albericio, F., & Giralt, E. (2005). Solid-phase synthesis and characterization of N-methyl-rich peptides. *Int. J. Pept. Res.*, 65(2), 153-166. https://doi.org/10.1111/j.1399-3011.2004.00213.x

Tomczak, K., Czerwińska, P., & Wiznerowicz, M. (2015). Review The Cancer Genome Atlas (TCGA): an immeasurable source of knowledge. *Contemporary Oncology/Współczesna Onkologia*, 2015(1), 68-77. DOI: https://doi.org/10.5114/wo.2014.47136

Síntesis de un glicoconjugado tipo 1,2-*O*-isopropiliden-α-D-xilofuranosil- triazol-teofilina

García Nicolás Patricia[1], López Martínez Juan Pablo[1], García Martínez Cirilo[1], Corona Sánchez Ricardo[2], Cruz Gregorio Silvano[3], Sánchez Eleuterio Alma[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340. México.
[3]Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), 14 Sur Esq. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Puebla 72570, México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2520-2798

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
25/septiembre/2023

Palabras clave:
Glicoconjugado,
triazol,
teofiline

Keywords:
Glyconconjugate,
triazole,
theophylline

RESUMEN

Los triazoles son un importante grupo de compuestos heterocíclicos nitrogenados, cuya relevancia radica en su aplicación como parte estructural de muchos compuestos con diversos efectos farmacológicos. La teofilina es un fármaco de utilidad en el tratamiento de asma, bronquitis, el enfisema. En este trabajo se reporta la síntesis de un compuesto hibrido(teofilina-triazol-carbohidrato) con promisoria actividad biológica y anticorrosiva. Este nuevo andamio molecular fue obtenido mediante una reacción de cicloadición [3+2] tipo Meldal.

ABSTRACT

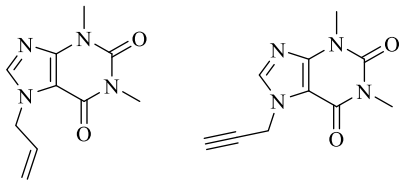
Triazoles are an important group of nitrogenous heterocyclic compounds, whose relevance lies in their application as a structural part of many compounds with various pharmacological effects. Theophylline is a useful drug in the treatment of asthma, bronchitis, emphysema. In this work the synthesis of a compound hybrid (theophylline-triazole-carbohydrate) with promising biological and anticorrosive activity. This new molecular scaffold was obtained by a Meldal-type [3+2] cycloaddition reaction.

Introducción

Los compuestos orgánicos que contien anillos de triazol dentro de su estructrua han demostrado tener una amplia actividad biologica, actuando como antimicrobianos, anticonvulsivos, antivirales, antimalaricos etc. (Lauria et al., 2014). La sintesis de estos interesantes andamios moleculares los 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos se consigue de manera fácil y económica y de forma regioselectiva mediante una reacción de cicloadicion (CuAAC). (Rostovtsev et al., 2002).

Por otra parte, los alcaloides como las xantinas naturales presentes en el té verde, té negro y en la yerba mate se caracterizan por ser estimulantes del sistema nervioso central y por su actividad broncodilatadora, también han mostrado tener propiedades no solo biológicas sino también anticorrosivas.

Recientemente nuestro grupo de investigación reportó un estudio sobre la inhibición de la corrosión de los derivados alil **1** y propargil **2** de la xantina teofilina comercialmente disponible, los cuales mostraron tener propiedades inhibidoras de la corrosión ácida del acero API 5L X70. [Espinoza-Vázquez, 2019]. Figura 1.



1 **2**

Figura 1. Compuestos orgánicos con actividad anticorrosiva.

La versatilidad bifuncional que han mostrado este tipo de derivados ya sea como híbridos o de manera individual han atraído la atención de nuestro grupo de investigación, por lo que nos dimos a la tarea de sintetizar nuevos derivados de triazol que contienen fragmentos moleculares estructural y biológicamente atractivos como los carbohidratos y xantinas unidos por un "linker" triazolico.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranose (4)

En un tubo sellado, dotado de un agitador magnético, se colocó 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranosa (**3**) (1 g, 3.84 mmol), obtenido de manera comercial, TBAHS (0.260 g, 0.768 mmol), y TEMPO (0.090g, 0.576 mmol), disueltos en 15 mL de mezcla CH_2Cl_2/Sol. NaClO 13 % (1:1 v/v) y se llevó a calentamiento a 33 °C durante 20 minutos en agitación constante. Una vez pasado este tiempo se confirmó el termino de la reacción mediante TLC. El crudo de reacción resultante fue tratado con un agente reductor, $NaBH_4$ (0.290g, 7.68 mmol) a 0 °C. La solución resultante se dejó en agitación constante a temperatura ambiente (23 °C) durante 40 minutos siguiendo su progreso por TLC. Pasado el tiempo, se extrajo el crudo de reacción con CH_2Cl_2 y fue secado con Na_2SO_4 anhidro y presión reducida. Por último, el crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 1:1) obteniéndose un sólido transparente con un P.F: 65-68 °C en un 72 % de rendimiento. Los datos espectroscópicos conciden con los reportados (Gris Fox, et al., 2020).

3-Azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-β–D-glucofuranosa (5)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL con agitador magnético y atmósfera de N_2 se agregó alofuranosa (**4**) (0.5g, 1.92 mmol) y se disolvió con 5 mL de CH_2Cl_2, paso seguido se llevó a un baño de hielo con sal (-10 °C) en agitación, se adiciono piridina (0.228g, 2.88 mmol) y se dejó en agitación por 5 minutos. Transcurrido el tiempo se añadió lentamente Tf_2O (0.648 g, 2.29 mmol) y se continuó agitando la reacción durante 1 hora, tiempo durante el cual fue monitoreada por TLC. Con el intemediario (**I**) formado, se retiró el matraz del baño de hielo y se filtro el crudo de reacción con ayuda de un pedazo de algodón hacia otro matraz. Después, mediante presión reducida, se evaporó el CH_2Cl_2, se colocó nuevamente una barra magnética, y se adicionó NaN_3 (0.374 g, 5.76 mmol), TBAF (0.251 g, 0.96 mmol), y 4 mL de DMF como disolvente. Posteriormente se monto el matraz de reacción en un equipo de reflujo simple y se dejó reflujando a 70 °C durante 1 hora. Al termino de la reacción, determinado por TLC, se extrajo el crudo con AcOEt y se pasó por un filtro con Na_2SO_4 anhidro para eliminar las trazas de agua restantes. Finalmente se purifico el crudo mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1) y se obtuvo un aceite transparente con un 83 % de rendimiento. FTIR (ATR cm^{-1}): 2967, 2106 (N3), 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. NMR ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 5.24 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H), 5.13 (t, *J* = 9.7 Hz, 1H), 4.98 (t, *J* = 9.2 Hz, 1H), 4.67 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 4.30 (dd, *J* = 12.5, 4.8 Hz, 1H), 4.19 (dd,

J = 12.5, 2.3 Hz, 1H), 3.82 (ddd, *J* = 10.1, 4.8, 2.3 Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 3H). NMR ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 170.66, 170.17, 169.34, 169.25, 87.92, 74.00, 72.58, 70.59, 67.83, 61.64, 20.74, 20.61, 20.58. (2C).

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purin-2,6-diona (6)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL dotado de un agitador, se colocó la teofilina comercialmente disponible (2 g, 11.1 mmoles) y K_2CO_3 (1.9 g, 13.7 mmol) disueltos en 30 mL de CH_3CN anhidro. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 min, y posteriormente se agregó el bromuro de propargilo (0.68 mL, 22 mmol). El crudo de reacción, se agitó durante 5 h más a temperatura ambiente. Una vez consumida la materia prima, se adicionó 1ml de agua y se evaporó entonces el acetonitrilo. El crudo se extrajo con acetato de etilo y la fase orgánica se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (silica gel, hexano: acetato de etilo, 1:1) obteniéndose 2 g de la propargil-teofilina como un sólido blanco p. f. = 208-210 °C en un (84 %) de rendimiento. Los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Casaschi, A., et al 2000).

Síntesis del glucofuranosil -triazol-teofilina (7)

En un tubo de microondas dotado de su respectivo agitador magnético se colocó azida glucofuranosa (**5**) (0.049 g, 0.1717mmol), teofilina propargilada (**2**) (0.0451 g, 0.206 mmol), CuI como catalizador (0.0065 g, 0.0343 mmol), ascorbato de sodio (0.0034 g, 0.0172 mmol), DIPEA (0.012 mL, 0.0687 mmol), disueltos en 1.5 de CH_3OH/H_2O (3:1).

El crudo de reacción se colocó en un reactor de microondas y se calentó a 100 °C durante 1 hora. Al término de este tiempo, la reacción se lavó con agua, y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 5:1) para dar el triazol (**7**), en un 87 % de rendimiento como un líquido amarillo. NMR ^{1}H (500 MHz, CDCl3) δ 7.95 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 6.21 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.65 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.57 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.12 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.98 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.31 (dd, *J* = 9.3, 3.8 Hz, 1H), 3.98 – 3.87 (m, 2H), 3.57 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.04 (ddd, *J* = 9.3, 5.9, 5.0 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.15 (s, 3H).^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.51, 151.69, 149.13, 141.82, 141.47, 125.71, 112.72, 109.86, 106.54, 106.45, 83.53, 80.63, 72.37, 67.67, 66.06, 41.49, 29.90, 28.07, 27.00, 26.85, 26.26, 24.98.

Hidrólisis de la glucofuranosil- triazol-teofilina (8)

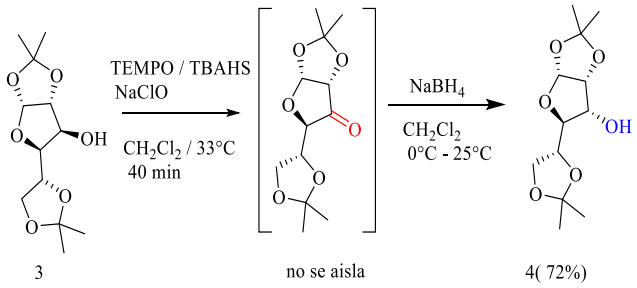
En un matraz de fondo redondo de 50 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la glucofuranosil-triazol-teofilina (**7**) (0.25 g, 0.496 mmol), 5 mL de una solución de HCl/metanol/ H_2O en la proporción 1:25:24. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se siguió a través de TLC. Al término de este tiempo el crudo se neutralizo con una solución de Bicarbonato de sodio 2 M y se extrajo con acetato de etilo. Posteriormente 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 un sólido blanco, en un 60 % de rendimiento con p. f. = 138-140 °C. NMR ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.77 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 6.18 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.34 – 5.28 (m, 1H), 5.24 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 5.08 (dd, *J* = 32.7, 3.7 Hz, 2H), 4.38 (dd, *J* = 9.5, 3.7 Hz, 1H), 4.00 (d, *J* = 0.6 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.76 (dd, *J* = 11.5, 2.8 Hz, 1H), 3.59 – 3.55 (m, 1H), 3.53 (s, 3H), 1.56 (s, 4H), 1.35 (s, 3H). NMR ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 154.83, 151.37, 148.99, 142.93, 141.84 (2C), 124.88, 112.41, 106.09, 83.24, 79.21, 69.01, 65.82, 64.55, 35.96, 33.64, 29.81, 26.62, 26.15.

Síntesis de la xilofuranoil-traizol-teofilina (9)

En un matraz de fondo redondo de 50 mL dotado de un agitador magnético, se colocó el diol β-carbohidrato-triazol-teofilina (**8**) (0.15 g, 0.324 mmol), 5 mL de etanol, $NaIO_4$ (0.09 g, 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 TLC para verificar que la materia prima (**8**) se hubiese consumido por completo y se formará el producto intermediario B, el cuál es un aldehído, para la siguiente reacción consecutiva. Una vez verificado lo anterior se le adicionó $NaBH_4$ (0.024g, 0.648 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora más. Al término de este tiempo el crudo se extrajo con acetato de etilo, fue secado con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por columna cromatográfica (Sílica gel; Hexano:Acetato de etilo, 1:30) obteniéndose un sólido blanco, con un p.f. = 178- 180 °C en un 60 % de rendimiento. NMR ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.91 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 6.20 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.58 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.53 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 5.09 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 4.62 (ddd, *J* = 7.7, 5.4, 3.8 Hz, 1H), 3.56 (s, 3H), 3.52 (dd, *J* = 11.2, 5.4 Hz, 1H), 3.37 (s, 3H), 2.86 (dd, *J* = 11.2, 7.7 Hz, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.36 (s, 3H). NMR ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.48, 151.44, 149.29, 141.85, 141.64, 125.08, 112.59, 105.63, 83.48, 78.98, 65.73, 59.19, 41.57, 29.81, 27.99, 26.62, 26.18.

Resultados y discusión

La síntesis de la azida-glucofuranosa (**5**) comenzó con la inversión de la configuración del grupo -OH de la 1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranosa mediante una reacción de oxidación con TEMPO y NaClO en condiciones acuosas y posterior reducción de la cetona con $NaBH_4$, obteniendo como producto 1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose (**4**) en muy buenos redimientos. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-allofuranosa.

Una herramienta de fácil acceso y alto valor informativo, como es la espectroscopoia de IR, nos permitió determinar los grupos funcionales presentes en nuestro derivado 4.

En este contexto el espectro de IR de la 1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-alofuranosa (Figura 2) nos permitió determinar una vibración en 3469 cm^{-1}, que al ser muy cercana a 3500 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace O-H del grupo hidroxilo del carbohidrato, además se puede apreciar una señal en 2991 cm^{-1} perteneciente a los enlaces C-H de los grupos metilo del isopropiliden presente en este derivado. Figura 2

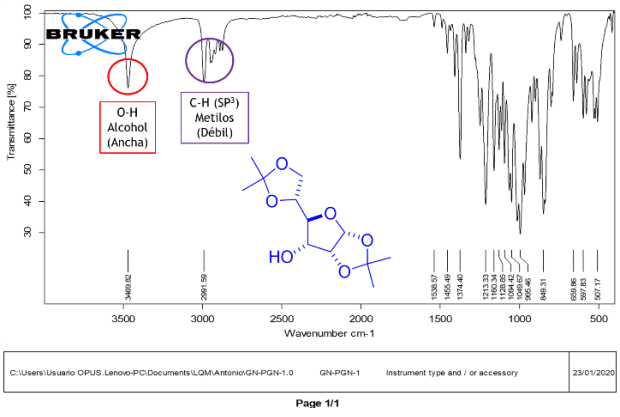
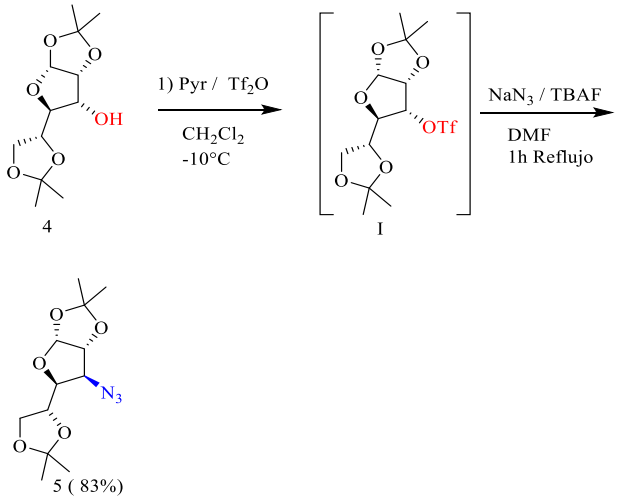


Figura 2. Espectro de IR, para la alofuranosa **4.**

Con la 1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-alofuranosa (**4**) en mano, se procedió con la síntesis de la azida-glucofuranosa, en este sentido el derivado **4** fue sometido a una reacción de doble sustitución S_N2, para esto la alofuranosa **4** fue tratada con anhidrido tríflico (Tf_2O) en un medio básico, una vez formado el grupo saliente (intermediario I) este fue tratado de manera consecutiva con NaN_3 que mediante reacción de sustitución nucleofílica nos permitió obtener el la azida-glucofuranosa **5** de consistencia aceitosa y en rendimientos del 83% (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de 3-Azido-1,2:5,6-di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranosa 5.

Nuevamente el análisis por espectroscopía de infrarrojo mostró una banda en 2967 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos metilos característicos de la β-glucosil azida **5**. Por otro lado tambien se aprecia una vibración en una longitud de 2106.84 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 3.

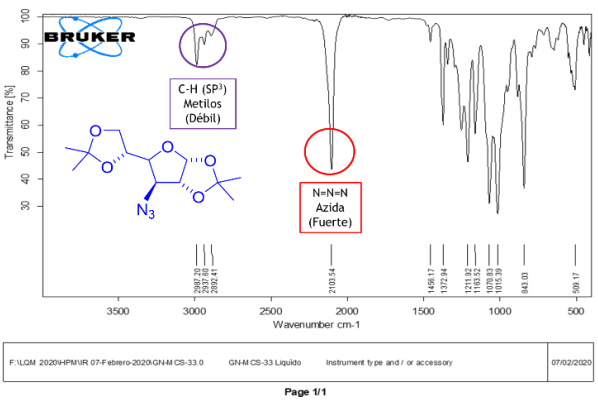
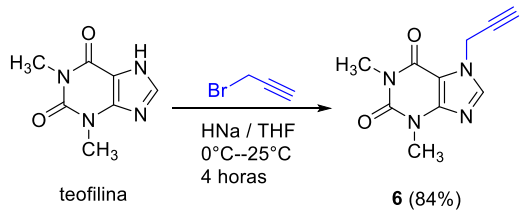


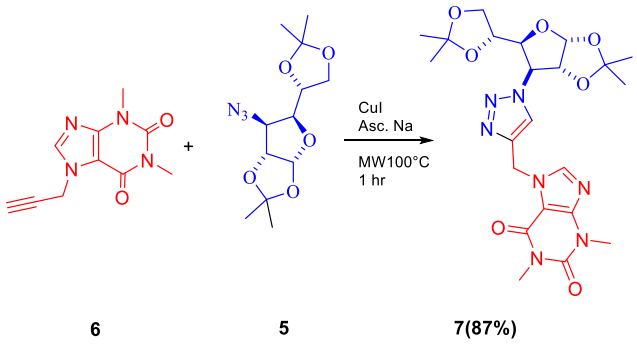
Figura 3. Espectro de IR, para la β-azida **5.**

De forma paralela y una vez obtenida la azida orgánica **5**, nos enfocamos en la obtención del alquino terminal **6,** de esta forma el alcaloide comercialmente disponible fue sometido a una reacción de sustitución nucleofílica (S_N2) en presencia de bromuro de propargilo y en condiciones básicas rindiendo el compuesto propargilado **6** en muy buenos rendimientos (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de proparil teoflina **7** medinate una reaccion de S_N2.

Con los sustratos clave en mano, la β-azida **5** y la teofilina propargilada **6**, nuestros esfuerzos fueron enfocados en la síntesis de la glucosil-triazol-xantina **7,** la cual fue sintetizada en excelentes rendimientos empleando como reacción clave una reacción de cicloadición [3+2] catalizada por Cu(I). En este sentido, la β-glucozil azida y la teofilina propargilada fueron colocados sobre un tubo de microondas con el respectivo catalizador de Cu, a 100 °C durante 1 hora, conduciendo así al hexaciclo **7** como un sólido blanco un rendimiento del 87 %. (Esquema 4**).**



Esquema 4: síntesis de la glucosil-triazol -teofilina **7** mediante una reacción de cicloadicion.

La elucidación estructural del potencial inhibidor de la corrosión se logró gracias al análisis espectroscópico de RMN de ^1H y ^{13}C del producto puro, permitiéndonos observar la presencia de las principales señales claves de este nuevo híbrido de triazol, de esta forma, en el especto de RMN se puede apreciar una señal simple correspondiente a la señal vinílica del protón del recién formado anillo triazólico en 7.68 ppm y que integra para 1H.

Por otra parte, otra señal simple en 7.82 ppm que integra para 1H y corresponde a protón vinílico presente en la xantina. Otra de las señales claves fue una señal doble en 6.24 ppm que integra para 1H correspondiente al protón anomérico del anillo furanoico. Figura 4. De igual forma el número de carbonos presente en el espectro de RMN ^{13}C coincide con los carbonos presentes en el glicoconjugado 7. Figura 5.

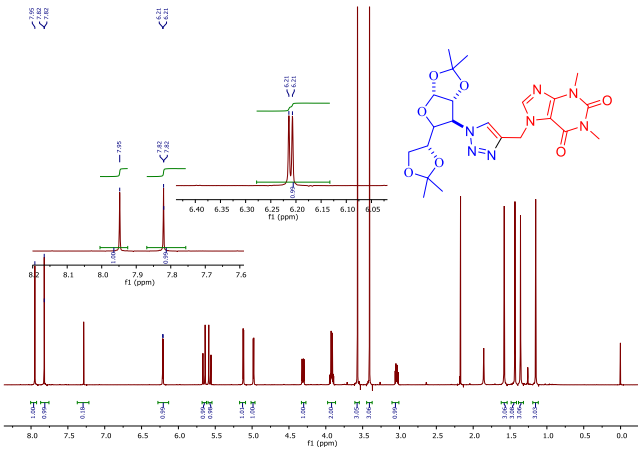


Figura 4. Espectro de RMN-^1H para el glicoconjugado **7**.

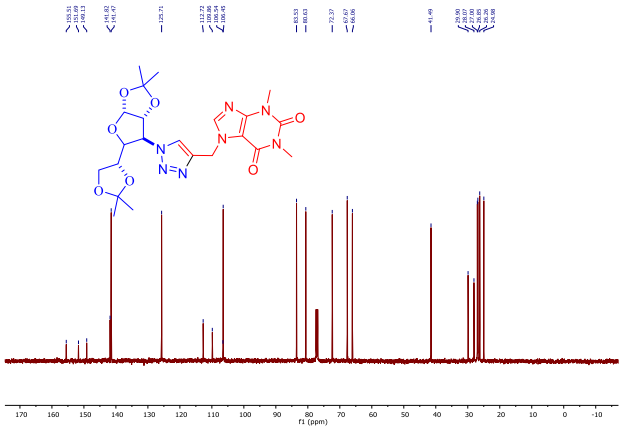
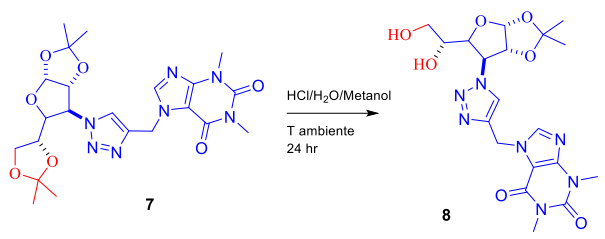


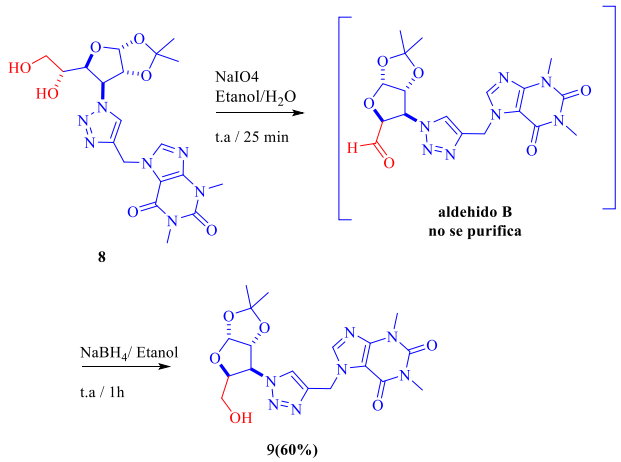
Figura 5. Espectro de RMN-^{13}Cpara el glicoconjugado **7**.

Finalmente, la obtención de la xilofuranosil-triazol-teofilina se consiguió en tan solo dos etapas y de forma consecutiva, en este contexto una vez purificado y caracterizado el compuesto protegido **7**, este fue tratado en medio ácido durante 24 horas a temperatura ambiente, utilizando una solución de HCl/H_2O/metanol (1:25:24) conduciendo a la desprotección en el carbono 5 y 6, obteniendo así el diol intermedio 8 el cual no se purifica. Esquema 5.



Esquema 5. hidrólisis en medio ácido del correspondiente diol protegido **7**.

La posterior reacción de deshomologación-oxidación en presencia de $NaIO_4$ y metanol del diol **8,** condujo a la formación del aldehído **B**, el cual no se aísla. Finalmente, una reacción de reducción del aldehído correspondiente en presencia $NaBH_4$ como agente reductor condujo al alcohol deseado **9** en muy buenos rendimientos. (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de la xilofuranosil-triazol-xantina **9**.

El análisis estructural para el producto **9** se consiguió 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 7.91 ppm y que integra para un protón, así como las dos señales dobles correspondientes a los protones alilicos Ha y Ha´ en 5.57 y 5.52 ppm respectivamente y que integran para 1H cada una, de igual forma dos señales simples en 3.56 y 3.36 ppm que integran para 3 cada una y que corresponden a los metilos de la xantina figura 6. De la misma manera, para la caracterización del triazol **9** se realizó el análisis del RMN ^{13}C que muestra 18 señales de carbono el cuál es equivalente al número de carbonos presentes en la molécula del xilofuranosil-triazol-teofilina figura 7.

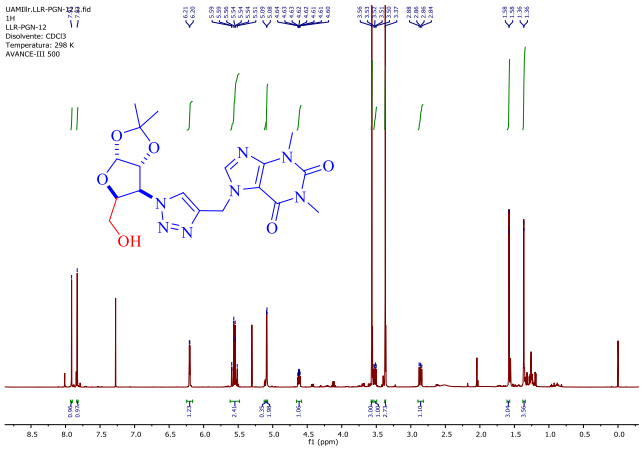


Figura 6. Espectro de RMN-^{1}Hpara el glicoconjugado 9.

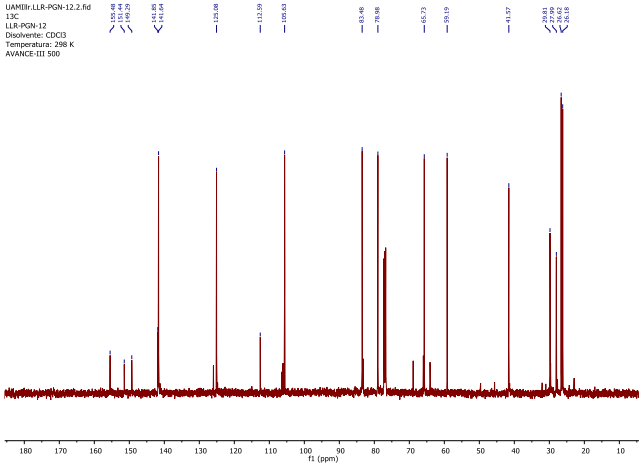


Figura 7. Espectro de RMN-^{13}C para el glicoconjugado 9.

Conclusiones

Se reporta la síntesis y caracterización de un nuevo híbrido de triazol quiral derivado de un carbohidrato, con potencial actividad bifuncional, cuyos componentes estructurales poseen propiedades tanto biológicas como anticorrosivas de forma individual. Este nuevo híbrido se sintetizo empleando una reacción la “cicloadición [3+2]” entre un azida y un alquino terminal.

Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

P. G. N 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

Lauria A., Delisi R., Mingoia F., Terenzi A., Martorana A., Barone G., Almerico A.M. (2014). 1,2,3-Triazole in Heterocyclic Compounds, Endowed with Biological Activity, through 1,3-Dipolar Cycloadditions, *Eur. J. O. Chem.,* 3289–3306.

Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligatio" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(14), 2596–2599.

Araceli Espinoza Vázquez, Manuel Alejandro Cervantes Robles, Guillermo E. Negrón Silva, Francisco Javier Rodríguez Gómez, Manuel Palomar Pardavé, Leticia Lomas Romero, Deyanira Ángeles Beltrán, Diego Pérez Martínez [2019]. Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid*. Int. J. Electrochem. Sci.* 14, 9206–9220.

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.

Casaschi A., Grigg R., Sansano J.M. (2000). Palladium catalysed tandem cyclisation–anion capture. Part 6: Synthesis of sugar, nucleoside, purine, benzodiazepinone and β-lactam analogues via capture of in situ generated vinylstannanes. *Tetrahedron, 56,* 7553-7560.

Síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosil-triazol-estrona

García Nicolás Patricia[1], Gutiérrez Carrillo Atilano[2], Sánchez Eleuterio Alma[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340.México

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

Recibido:
20/mayo/2023

Aceptado:
25/septiembre/2023

Palabras clave:
Glicoconjugado,
triazol,
teofilina

Keywords:
Glyconconjugate,
triazole,
theophylline

RESUMEN

La síntesis y evaluación biológica de andamios moleculares derivados de triazoles unidos a fragmentos moleculares estructural y biológicamente atractivos, como son los esteroides, carbohidratos, aminoácidos etc., han demostrado su eficacia en el tratamiento de diversos tipos de cáncer, por lo cual son ampliamente utilizados para fines terapéuticos debido a su inherente actividad farmacofórica. En este trabajo se describe la síntesis de un triazol hibrido, el cual se deriva del fragmento alquino terminal, etinil-estrona y la azida orgánica 3-azida alofuranosa, mediante una reacción CuAAC usando como catalizador CuI (I).

ABSTRACT

The synthesis and biological evaluation of molecular scaffolds derived from triazoles linked to structurally and biologically attractive molecular fragments, such as steroids, carbohydrates, amino acids, etc., have demonstrated their efficacy in the treatment of various types of cancer, for which they are widely used. For these reasons this compound they are widely used for therapeutic purposes due to its inherent pharmacophoric activity., This work describes the synthesis of a hybrid triazole, which is derived from the terminal alkyne fragment, ethinyl-estrone and the organic azide 3-azide allofuranose, by means of a CuAAC reaction using CuI (I) as a catalyst.

Introducción

Los derivados de esteroides son una fuente importante de números os híbridos orgánicos sintéticos, de importancia clínica, dado que varios tipos de esteroides han sido empleados para desarrollar fármacos para el tratamiento de un gran número de desórdenes (Bodnár, et. al., 2012, Franka, et. al., 2011). Por otra parte, los carbohidratos reconocidos por su abundancia natural y un esqueleto quiral son considerados como moldes sintéticos atractivos con actividad biológica, y con gran nobleza hacia la transformación de sus grupos funcionales lo que les confiere gran disponibilidad dentro de la química sintética pues pueden formar enlaces covalentes con otros fragmentos de igual importancia como las proteínas, péptidos, esteroides etc. Figura 1.

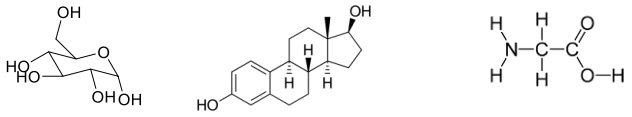


Figura 1. estructuras orgánicas biológicamente activas.

El acoplamiento de andamios moleculares con propiedades biológicas distintas que conducen a un nuevo hibrido orgánico con potencial actividad biológica, resulta estructuralmente atractivo desde el punto de vista biológico y sintético. En este sentido en nuestro grupo de investigación nos hemos dado a la tarea de sintetizar un hibrido orgánico conformado con un derivado esteroidal y un carbohidrato unidos por un anillo triazolico.

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 NMR de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en él espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente

3-Azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-a-D-alofuranose -2

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se colocó la materia prima 1,2: 5,6 –di-*O*-isopropiliden-α-*D*-glucofuranosa (0.500 g, 1.921 mmol) seguida de la adición de 15 mL de diclorometano seco (CH_2Cl_2), se dejó entonces en agitación durante 15 minutos y luego se llevó a baño de hielo durante 5 minutos más.

Posteriormente se agregó 0.31 mL de piridina seca (0.303 g 3.842 mmol), y se dejó en agitación constante por 5 minutos. Por último, se agregaron 0.65 mL de TfO_2 (1.084 g, 3.8242 mmol) y se dejó en agitación constante durante 15 minutos. La reacción se monitorea con TLC hasta el consumo de la materia prima. Una vez consumida la materia prima, el crudo de reacción se extrae inmediatamente empleando un embudo de separación de 50 mL con diclorometano (CH_2Cl_2) y agua destilada. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro (Na_2SO_4) para eliminar la humedad, el residuo resultante se concentra a presión reducida a una temperatura de 20 °C obteniendo así el triflato **A.** El triflato (como crudo de reacción), es colocado en un matraz de fondo redondo de 100 mL, junto con azida de sodio (NaN_3) (0.375 g, 5.763 mmol), entonces se añadieron 6 mL de DMF recién destilada, posteriormente se añadieron 0.96 mL de TBAF (0.251 g, 0.960 mmol). La mezcla resultante fue llevada a reflujo constante durante una hora. Al finalizar el tiempo de reacción, el crudo de reacción fue extraído en un embudo de separación de 50 mL con lavados de acetato de etilo, y agua destilada. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídro, para eliminar la humedad. Posteriormente la fase orgánica resultante fue llevada al rotavapor. El crudo de reacción resultante fue purificado empleando una columna de separación cromatográfica, empleado un sistema de disolventes hexano acetato de etilo (10:1). Se obtuvo así el producto 2 de apariencia líquida color transparente en un 40.0%. FTIR (ATR cm^{-1}): 2967, 2106 (N3), 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. NMR ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.80 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.75 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.15 (dd, *J* = 8.7, 6.5 Hz, 1H), 4.02 (td, *J* = 9.7, 9.1, 5.5 Hz, 2H), 3.55 (dd, *J* = 9.2, 4.8 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.37 (s, 3H). NMR ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 113.27, 110.12, 103.92, 80.56, 78.04,75.73, 66.75, 62.58, 26.51, 26.44, 26.29, 25.06. Los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Ruiz, 2020).

Propargil estrona 4

En un matraz de fondo redondo 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 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 la fase orgánica 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 **4** un sólido blanco con un punto de fusión de 130-133 °C con un rendimiento de 78%. FTIR (ATR cm^{-1}): 3294, 2915, 1731, 1603. NMR ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 (dd, *J* = 8.7, 1.1 Hz, 1H), 6.82 (dd, *J* = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.74 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 4.69 (s, 1H), 4.69 (s, 1H), 2.93 (dd, *J* = 8.1, 3.3 Hz, 2H), 2.59 – 2.48 (m, 2H), 2.45 – 2.37 (m, 1H), 2.28 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 2.23 – 1.95 (m, 4H), 1.69 – 1.40 (m, 6H), 0.93 (s, 3H). NMR ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 220.6, 155.65, 138.01, 133.11, 126.51, 115.06, 112.46, 78.9, 75.5, 55.84, 50.51, 48.13, 44.11, 38.40, 36.01, 31.68, 29.84, 26.63, 26.00, 21.72, 13.98

1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estrona 5

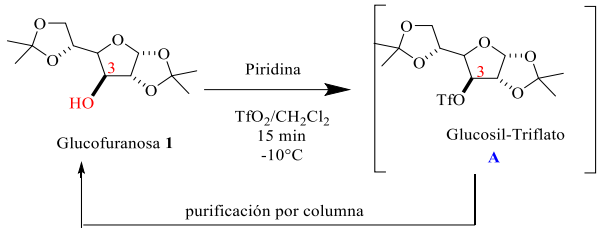
En un tubo sellado, provisto de agitador magnético se colocaron 100 mg (0.3242 mmol) de propargil estrona **4** y 0.11 g (0.3890 mmol) de 3-α-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa **2**, yoduro de cobre 0.012 g (0.0648 mmol), *N,N*-Di-isopropiletilamina 0.023 mL (0.1318 mmol), 0.006 g (0.0324 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 p.f. = 76-78 °C. NMR ^1H con un rendimiento del 74.65%. (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (s, 1H), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 8.7, 2.8 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 5.96 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 5.14 (dd, *J* = 9.8, 4.7 Hz, 1H), 4.84 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 4.38 (dd, *J* = 9.8, 5.6 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* = 8.8, 6.5 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 1H), 2.89 (dd, *J* = 7.8, 3.2 Hz, 2H), 2.50 (dd, *J* = 19.0, 8.7 Hz, 1H), 2.39 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 2.25 (dt, *J* = 10.7, 5.2 Hz, 1H), 2.13 (dd, *J* = 18.8, 9.1 Hz, 1H), 2.08 – 1.98 (m, 3H), 1.95-194 (m 1H), 1.64 (s, 3H), 1.60 – 1.51 (m, 2H), 1.52 – 1.35 (m, 2H), 1.45-1.41 (m, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 0.91 (s, 3H). NMR ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 220.56, 156.31, 144.41, 137.86, 132.64, 126.40, 123.22, 114.83, 113.79, 112.43, 110.05, 104.31, 79.18, 78.24, 75.69, 66.11, 63.25, 62.07, 50.42, 48.00, 44.00, 38.36, 35.87, 31.59, 29.66, 26.67, 26.53, 26.35, 26.10, 25.92, 24.94, 21.59, 13.85.

Resultados y discusión

La síntesis de este importante híbrido de triazol comenzó con la obtención de la α-azida orgánica **2** derivada de la glucofuranosa **1**. De esta forma y con la finalidad de introducir con la estereoquímica correcta el grupo azido en la posición **3** del carbohidrato, la glucofuranosa **1** comercialmente disponible fue tratada con anhídrido trifluoroacético y piridina permitiéndonos la obtención del triflato **A**.

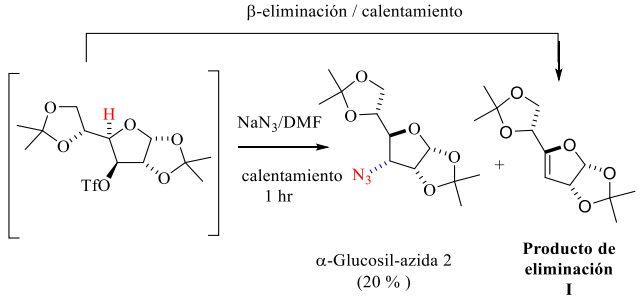
Es importante mencionar, que al intentar llevar a cabo la purificación de este intermediario clave "**A**", el producto obtenido después de la purificación en columna, era la materia prima de la cual se había partido lo que nos llevó a pensar que la acidez de la columna estaba provocando la hidrólisis de nuestro intermediario. Esquema 1.



Esquema 1. obtención del grupo saliente "**A**" mediante una reacción de S_N2.

Ante este inconveniente, decidimos entonces, someter el crudo de reacción resultante (intermediario **A**) a la subsecuente reacción de sustitución nucleofílica S_N2 (azidación) evitando así la purificación en columna.

De esta forma el trifaflo **A** fue tratado con azida de sodio a 100 °C durante 1 h, conduciendo a la obtención de la a-azida **2** en rendimientos moderados. Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-azido-furanosa.

Sin embargo al llevar acabo el análisis cromatográfico y el análisis por NMR -^1H fue posible percatarnos que en el seno de la reacción también se formaba el producto de competencia, el compuesto de eliminación **I,** en un 36% de rendimiento,

Si bien la formacion de este producto de eliminación es termodinámicamente favorable, dado que tenemos un protón muy ácido en la posición β al grupo saliente, favoreciendo asi la β-eliminación, un cambio en la concentración de la reacción nos permitió mejorar el rendimiento hasta en un 40%.

El analisis estructural de este importante intermediario clave se llevó a cabo tanto por espectroscopía de infrarrojo como por NMR-^{1}H, en este sentido el análisis IR- mostró una banda de absorción ubicada en una longitud de onda de 2967.92 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos metilos caracteristicos de la α-glucosil azida **2**. Por otro lado también se aprecia una vibración en una longitud de 2106.84 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 2.

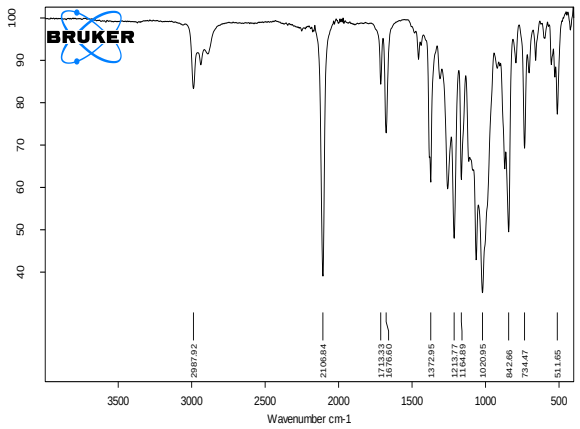
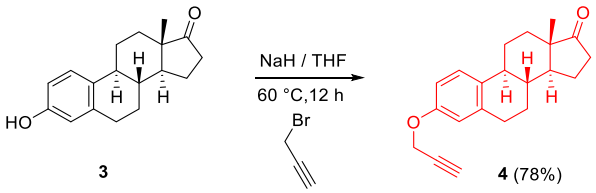


Figura 2. Espectro de IR, para la α-azida alofuranosa **2.**

De forma paralela y una vez obtenida la azida orgánica **2**, nos enfocamos en la obtención del alquino terminal **4** a partir del esteroide comercialmente disponible **3**. De esta forma la estrona **3** comercialmente disponible, fue sometida a una reacción de sustitución nucleofílica (S_N2) en presencia de bromuro de propargilo y en condiciones básicas rindiendo el compuesto propargilado **4** en muy buenos rendimientos Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del precursor estrona propargilado **4**.

Con el propósito de elucidar la estructura del compuesto propargilado **4**, se realizó el análisis mediante espectroscopía 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 grupo carbonilo de la estrona, figura 3.

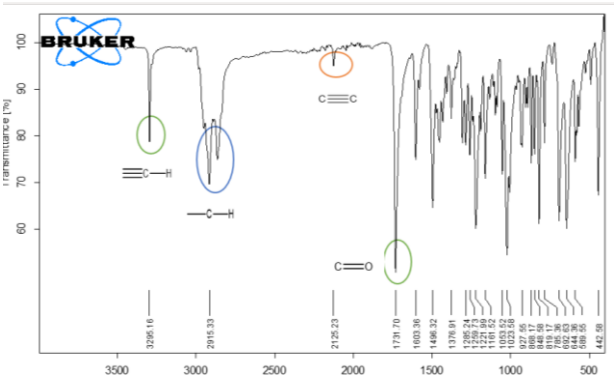


Figura 3. Espectro de IR, para propargil-estrona **4.**

El análisis espectroscópico por NMR-^{1}H nos permitió determinar algunas de las principales señales, en este contexto una señal triple en 2.53 ppm que integra para un hidrógeno, correspondiente al protón acetilénico (H) del alquino terminal, así como también un señale simple en 4.68 ppm que integran para dos hidrógenos correspondientes a los dos hidrógenos alílicos (Ha-Ha') del mismo fragmento, finalmente otra señal simple a campos altos en 0.93 ppm que integra para 3H, correspondiente al grupo metilo α al grupo carbonilo del derivado 4. Figura 4

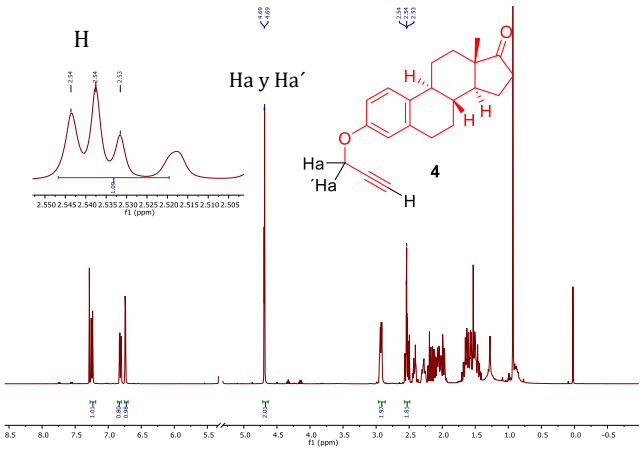
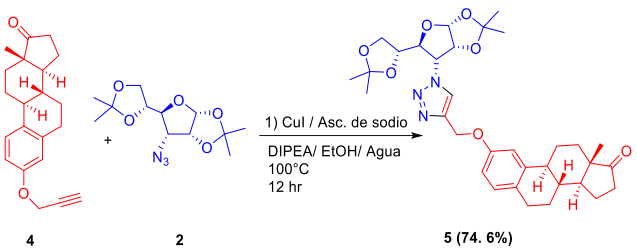


Figura 4. Espectro de resonancia magnética nuclear de 1H del compuesto propargilado **4.**

Finalmente con los dos fragmentos claves en nuestras manos, la α azida organica **2** y el alquino terminal **4** nos enfocamos en la reacción CuAAC catalizada por Cu(I), bajo condiciones termicas clásicas y durante 12 horas a 100 °C nos permitio acceder al glicoconjugado **5** en un rendimiento del 74.65%. Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis del híbrido orgánico 5.

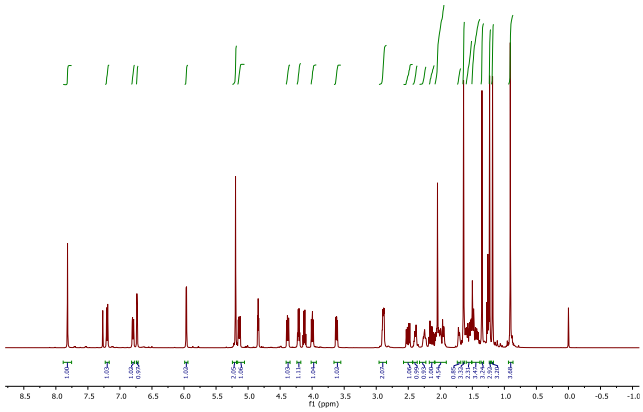


Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{1}H para el hibrido triazol-carbohidrato **5.**

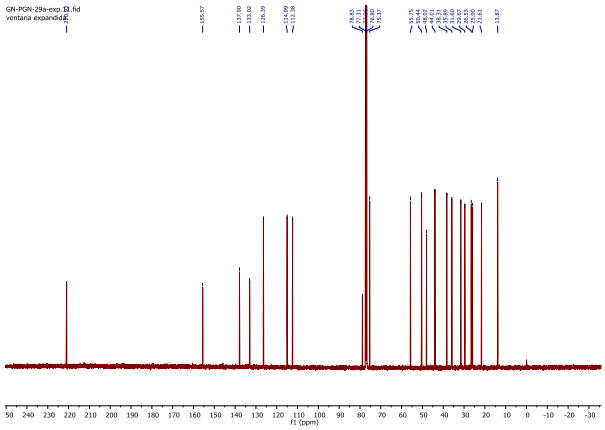


Figura 6. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para el hibrido triazol-carbohidrato 5.

El análisis estructural del glicoconjugado deseado 5 se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón, donde se observó una señal simple en 7.82 ppm, que integra para un hidrógeno perteneciente al Hv del nuevo anillo triazólico formado, así como una señal doble en 5.97 ppm del protón H1 y que integra para 1H y que forma parte del anillo furanóico del carbohidrato, así como también 5 señales que integran para 3H cada una y que se desplazan a campos altos pertenecientes a los 5 metilos 4 de ellos correspondientes a los acetales del anillo furanóico y uno de la estructura del esteroide, de igual manera el número de carbonos presentes en el compuesto **5** fue corroborada por NMR ^{13}C, una de las principales señales fue el carbono de carbonilo de cetona encontrado en 220.5 ppm. Figuras **5** y **6**.

Conclusiones

Se obtuvo de manera eficiente un nuevo y bifuncional glicoconjugado quiral **5**, sólido blanco con p. f. = 76-78°C. con un rendimiento del 74.65%. Su aplicación podría ser biológica como inhibidor de la corrosión debido a su andamio estructural. Su síntesis se consiguió mediante la unión de los fragmentos activos estrona y a-azida alofuranosa, a través de una reacción de cicloadición entre la azida-orgánica **2** y el alquino terminal **4** 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.

P. G. N agradece al CONAHCYT por su beca de ayudante de investigación SIN-3 Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-I y BUAP.

Referencias

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.

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.

Ruiz, González A. G. (2020). Actividad Catalítica de CuI en una Reacción "Click" entre Azida Alofuranosa y Propargil Derivados de 2-Mercaptobenzoimidazol. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Obtención del glicoconjugado ácido litocólico-triazol-alofuranosa

Reyes García Itzel[1], Ramírez Domínguez Elsie[1], García Martínez Cirilo[1], Lomas Romero Leticia[2], Negrón Silva Guillermo Enrique*[1], Corona Sánchez Ricardo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340. México

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
09/octubre/2023

Palabras clave:
Ácido litocólico,
1,2,3 triazol,
CuI (I)

Keywords:
Lithocholic acid,
1,2,3 triazole,
CuI (I)

RESUMEN

Los ácidos biliares son importantes compuestos naturales con propiedades ambifilicas y propiedades fisiológicas, entre los ácidos biliares la estructura con mayor contenido lipofílico se encuentra el ácido litocólico, el cual es producido principalmente por la microbiota intestinal y es eficaz en la regulación de procesos biológicos y además ha sido empleado como bloque sintético para la obtención de moléculas de carácter químico empleadas en diversas aplicaciones biológicas debido a la presencia de grupos hidroxilos. En la estructura del ácido litocólico es fácil llevar a cabo la transformación a otro grupo funcional como azidas o propargilos que permiten acceder a una reacción de ciclo adición [3+2] empleando como catalizador CuI (I) y de esta manera obtener 1,2,3 triazoles que funjan como “linker” entre otro grupo de compuestos con el objetivo de potencializar su actividad biológica.

ABSTRACT

Bile acids are important natural compounds with ambiphilic properties and physiological properties. Among the bile acids, the structure with the highest lipophilic content is lithocholic acid, which is mainly produced by the intestinal microbiota and is effective in the regulation of biological processes and has also been used as a synthetic block to obtain chemical molecules used in various biological applications due to the presence of hydroxyl groups in the structure of lithocholic acid is easy to carry out the transformation to another functional group as azides or propargyls. These compounds can allow access to a cycle addition reaction [3 + 2] using CuI (I) as a catalyst and thus obtain 1, 2,3 triazoles that act as "linker" between another group of compounds in order to enhance their biological activity.

Introducción

Los productos naturales son compuestos que producen los organismos vivos. Dentro de este grupo se encuentran los esteroides y un ejemplo de este grupo de compuestos son los ácidos biliares los cuales son importantes compuestos naturales con propiedades ambifilicas debido a su estructura y propiedades fisiológicas (Kloss F, et. Al), entre los ácidos biliares la estructura con mayor contenido lipofílico es el ácido litocólico, el cual es producido principalmente por el microbiota intestinal y es eficaz en la regulación de procesos biológicos, (AnandKumar, 2017) además tiene efecto antiproliferativo al inducir apoptosis en células de cáncer de mama (Dahmad, 2019) y presenta citotoxicidad selectiva para tumores cerebrales infantiles y en cáncer de próstata humano y en concentraciones altas no afecta las células sanas. El ácido litocólico (LCA) es un inhibidor moderado de la proteína tirosina fosfatasa-1B, PTP1B, que está reconocida como una potente diana para la terapia de la diabetes. Por otro lado, también se encuentra al grupo de los carbohidratos los cuales son bloques sintéticos ampliamente utilizados debido a su inherente quiralidad y su accesible transformación en otros carbohidratos a partir de uno de ellos. La síntesis de nuevos conjugados esteroidales conlleva a la posibilidad de obtener compuestos con alta aplicación biológica. El uso de la química "click" para sintetizar nuevos compuestos esteroidales es muy atractivo desde el punto de vista farmacológico y biológico ya que mediante esta metodología se pueden generar anillos con enlaces carbono-heteroátomos. Además de que esta química presenta una alta selectividad y condiciones simples de reacción como el uso de varios disolventes incluyendo agua y como consecuencia una fácil extracción del producto (Salunke et. al, 2006). La reacción de Huisgen (Sharpless et. al, 2004) es especialmente importante (ciclo adición 1,3 dipolar) y esta ocurre entre un alquino terminal y un azida en presencia de Cu (I) como catalizador y este es un método conveniente para la obtención de 1, 2, 3 triazoles ya que pueden utilizarse una variedad de catalizadores, temperaturas que son la causa de regioselectividad de las reacciones de ciclo adición. La combinación de estos dos grupos de compuestos permite acceder a moléculas hibridas complejas que pueden tener una amplia aplicación biológica (Valconet et. al).

En este trabajo se presenta la obtención a partir de la azida derivada de la α-D-glucofuranosa y un alquino terminal derivado a partir del ácido litocólico, con el objetivo de formar un 1,2,3-triazol-1,4-disustituido hibrido con potencial aplicación biológica.

Metodología

Síntesis del metil, 3a-hidroxi-5b-colane-24-oato (2)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto de agitador magnético se adicionó ácido litocólico 0.5 g (1.32 mmol) y 2.35 mL de metanol, la mezcla se llevó a 0°C y entonces se añadió el cloruro de acetilo 0.48 mL (6.6 mmol). La reacción se mantuvo a 0°C durante 24 h y después de este tiempo se agregó agua (10 mL) a la mezcla de reacción. El precipitado resultante de metil litocolato fue filtrado y secado. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna con gel de sílice en un sistema 4:1 Hexano: AcOEt obteniendo un rendimiento del 98% y un punto de fusión de 127-128°C. Los datos espectroscópicos y punto de fusión corresponden a los reportados por (Karabulut et. al, 2020).

Obtención del Metil 3α-Propargildeoxicolato (3)

A una solución de **2** 0.51g (1.30 mmol) en 15 mL de tetrahidrofurano anhidro, fue adicionado hidruro de sodio 0.21 g, (5.2 mmol), la solución se agitó durante una hora a 50 °C, después se añadió bromuro de propargilo 0.34 mL (3.6 mmol), la mezcla de reacción se mantuvo durante 24 horas a 50°C y posteriormente se llevó a temperatura ambiente adicionando agua. entonces el disolvente fue evaporado bajo presión reducida y se adicionó 10 x 3 mL de acetato de etilo para su extracción. finalmente, el crudo de reacción se purificó por columna cromatografica en un sistema hexano/ acetato de etilo (8:1) obteniendo un rendimiento del 40%. Los datos espectroscópicos corresponden a los reportados en la literatura (Pandey et. al, 2011).

Obtención del azida 1,2:5,6-di-isopropiliden-α-D-alofuranosa (*5)*

La preparación del azida se llevó a cabo mediante la metodología reportada por el grupo de trabajo (Pacheco et. al, 2020)

Preparación del 1, 2, 3 triazol (6)

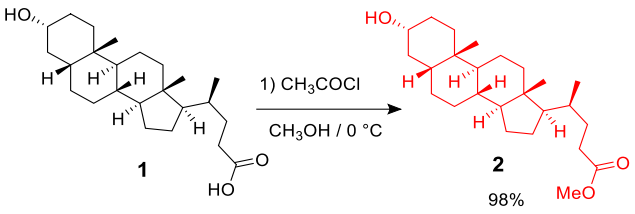
En un tubo de sellado, provisto de agitador magnético se pesó 0.1 g (0.23 mmol) del metil 3**α**-propargildeoxicolato (**2**) y la azida derivada (**5**) 0.08 g (0.28 mmol), así como también el yoduro de cobre 0.022 g, (0.12 mmol), la *N, N*-diisopropiletilamina 0.062 mL (0.23 mmol) y 0.003g (0.023 mmol) de ascorbato de sodio; una vez agregados los reactivos se añadió 5 mL de una mezcla etanol:agua (3:1). La reacción se llevó a 100° C con agitación constante, durante 24 horas y al finalizar, se adicionó 5 mL de etanol, se filtró con celita y el disolvente se evaporó bajo presión reducida.

El crudo de reacción se purificó en una columna cromatográfica con gel de sílice, en un sistema de disolventes acetato de etilo: hexano en relación 4:1. El producto se obtuvo como un líquido amarillo **6** con un rendimiento del 20 %.

Resultados y discusión

Para poder llevar a cabo la reaccion CuAAC fue necesario sintetizar los fragmentos azida y progargilo.

La sintesis inició llevando a cabo la esterificación del ácido litocólico empleando el cloruro de acetilo en metanol a 0°C para la obtencion del derivado **2,** el cual se ocupó sin puriicar como materia prima para la obtención del siguiente compuesto. Esquema 1



Esquema 1. Esterificación del ácido litocólico 2.

El análisis del producto se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarrojo donde pudimos observar la disminución de la banda caracteristica del grupo hidroxilo en 3352.88 cm^{-1}y también se puede resaltar la banda del grupo carbonilo en 1732.32 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del ester formado. Figura 1

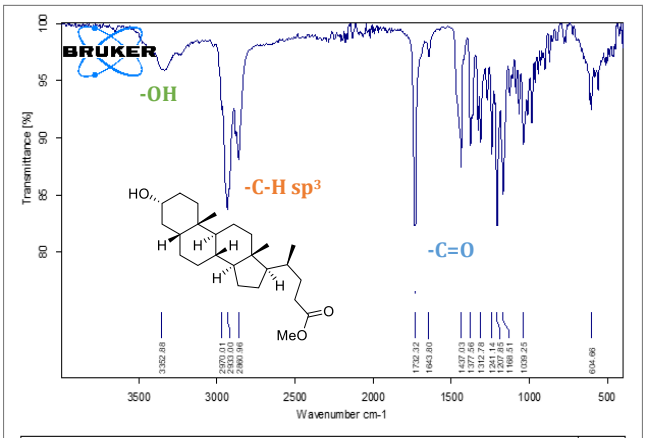
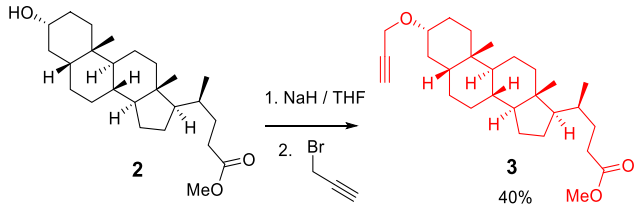


Figura 1. Espectro de IR del ácido litocólico esterificado.

Con el ester **2** a continuacion se llevó a cabo la reacción de propargilación del alcohol secundario perteneciente a la estructura del ácido litocólico. La reacción se llevó a cabo empleando como base hidruro de sodio en tetrahidrofurano anhidro y la adición del bromuro de propargilo se mantuvo a una temperaturan de 50 °C durante 24 horas obteniendo de esta forma el primer fragmento necesario para llevar a cabo la reacción de ciclo adición. Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis del alquino 3.

Para la elucidación del compuesto **3** también se analizó mediante espectroscopia de IR donde se observó la vibración característica -C-C- sp en 3518.30 cm^{-1} y en 1711.78 cm^{-1} la vibración perteneciente al grupo carbonilo, ver figura 2.

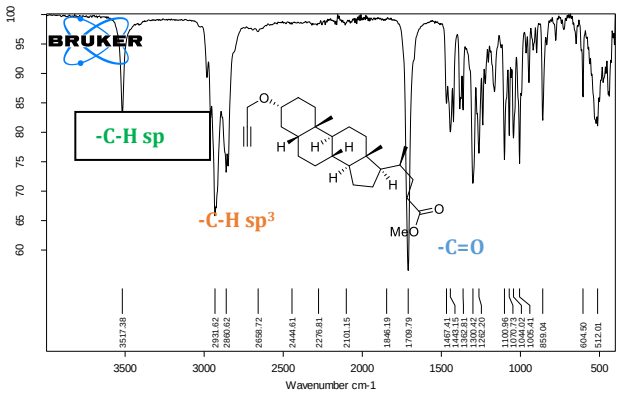
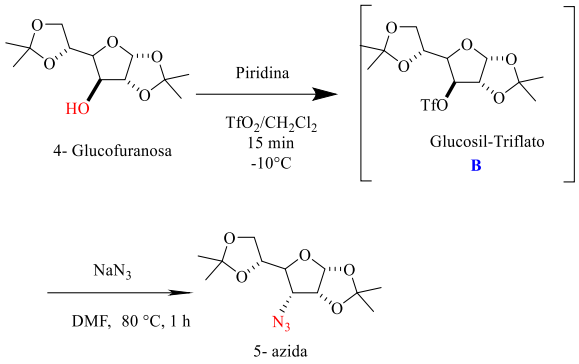


Figura 2. Espectro de IR del compuesto 3.

Paralelamente se llevó a cabo la preparación del segundo fragmento derivado del carbohidrato 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa a través de la metodología reportada por el grupo de trabajo [Pacheco et. al]. La cual se prepara a partir de la α–glucofuranosa 4 y se hizo reaccionar con piridina como base y anhidrido triflico con el objetivo de convertir el grupo OH en buen grupo saliente; el crudo de este producto intermediario se hizo reaccionar con azida de sodio y dimetilformamida a 80 °C durante 1 hora para la obtención del segundo fragmento clave para poder preparar el 1, 2, 3 triazol. Esquema 3.



Esquema 3. Obtención del azida 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa 5.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo nos permitió determinar la presencia de los principales grupos funcionales dentro de la estructura **3**, en este sentido se observó una banda en 2967 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de los grupos metilos característicos de los dioxolanos presentes en la α-glucosil azida 3, también se aprecia una vibración de estiramiento típica en una longitud de 2987.92 cm-1 correspondiente al grupo N_3. Figura 3.

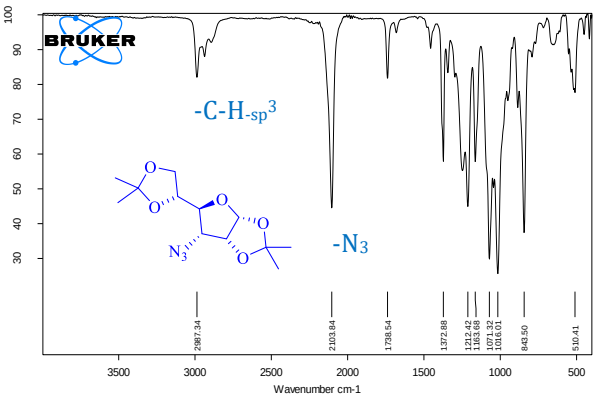
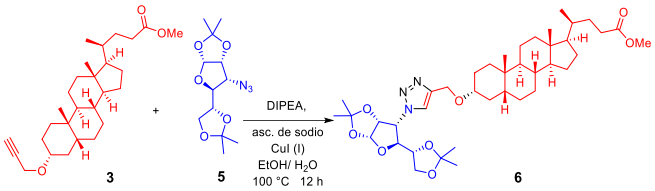


Figura 3. Especto de IR para la α-azida **5.**

Una vez obtenidos los dos fragmentos claves se prosiguió en realizar a la reacción de CuAAC, esta reacción se llevó a cabo mediante condiciones térmicas adicionando DIPEA y ascorbato de sodio con el objetivo de mantener el número de oxidación del cobre (I) y se utilizó como disolvente una mezcla etanol: agua (3:1).

La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 12 h para la obtención del 1,2,3 triazol **6.** Esquema 4.



Esquema 4. Reacción CuAAC.

La comprobación del triazol generado **6**. La estructura del triazol obtenido se comprobó bajo la misma técnica analítica de IR donde se observa la vibración -C-H- sp^3 en 2972.57 cm^{-1}, también se sigue observando la señal en 1725.62 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del éster.

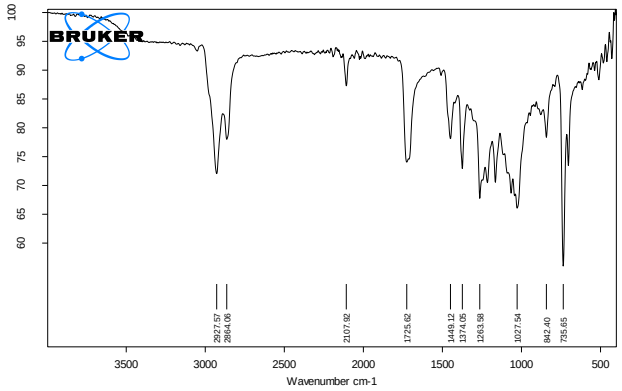


Figura 4. Espectro de IR del producto 1, 2, 3 triazol 6.

El análisis espectroscópico del 1,2 3, triazol 6 también se realizó mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno donde se puede observar una señal simple en 7.79 ppm que integra para un hidrógeno correspondiente al protón alílico del anillo triazólico, así como una señal doble perteneciente al hidrogeno anomérico (C1) del carbohidrato en 5.96 ppm, en 3.67 ppm se observa una señal simple que integra para 3 H correspondiente al grupo metilo del éster. Otro grupo de señales importantes son las señales simples correspondientes a los grupos metilos de las fusiones *cis* y *trans* del esteroide integran para 6H en 0.92 ppm y una señal simple en 0.64 ppm y que integra para 3H. También es importante mencionar que debido a que el producto es sensible a la acidez de la sílice durante la purificación, hasta el momento solo se consiguió aislar una pequeña cantidad suficiente para poder demostrar mediante el análisis espectroscópico por RMN-H la presencia de las principales señales claves antes descritas (ver Figura 5).

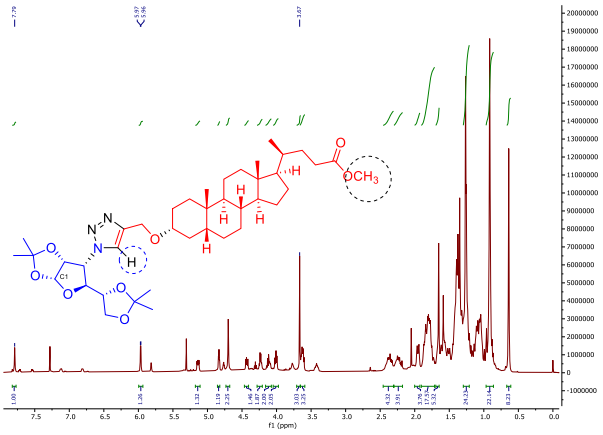


Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno del 1,2,3 triazol 6.

Conclusiones

En conclusión, podemos resaltar que se llevó exitosamente la obtención de los precursores en rendimientos moderados y con ello se logró llevar a cabo la reacción de ciclo adición [3+2] empleando como catalizador CuI (I) obteniendo el triazol hibrido con potencial actividad biológica y también servirá como sintón para la preparación de derivados con el objetivo de probarlos como inhibidores de corrosión.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM-I y BUAP por la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13.

Referencias

Anandkumar D y Rajakumar P. (2017). Synthesis and anticancer activity of bile acid dendrimers with triazole as bridging unit through click chemistry. *Steroids* 125, 37

Dahmad T, R., Haeusler R, A., (2019). Bile acids in glucose metabolism and insulin signalling-mechanisms and research needs. *Nat Rev Endocrinol*. 15, 701–712

Florian Kloss, Uwe Kçhn, Burkhard O. Jahn, Martin D. Hager, Helmar Gçrls, and Ulrich S. Schubert. (2011). Metal-Free 1,5-Regioselective Azide–Alkyne [3+2]-Cycloaddition. *J. Chem. Asian.* 6, 2816 – 2824.

Kolb H. C.,Finn M. G., Sharpless K. B. (2004). *Angew. Chem., Int.* Ed. 40.

KarabulutH. R. F, Karatavuk A. O, Hasan Ozyildirim, uzhan Dğanlar, Zeynep Banu Doğanlar. (2020). Synthesis of novel dimeric compounds containing triazole using click method and their selective antiproliferative and proapoptoticpotential via mitochondrial apoptosis signaling. *Medicinal Chemistry Research*. 643-655.

Valkonen A. Lahtinen M. Virtanen, E. Kaikkonen S., Kolehmainen E., (2004), 3a-Hydroxy-N-(3-hydroxypropyl)-5b cholan-24-amide. *Biosens. Bioelectron.* 20, 1233.

Rajesh K. Chhatra, Anjul Kumar, and Pramod S. Pandey*, (2011), Synthesis of a Bile Acid-Based Click-Macrocycle and Its Application in Selective Recognition of Chloride Ion. *J. Org. Chem.* 76, 9086−9089.

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.

Pikuleva I. A., Pharmacol. Ther. (2006). G. Zollner, H.-U. Marschall, M. Wagner, M. Trauner, Mol. Pharm. 3, 231. 112- 761. D. B. Salunke, B. G. Hazra, V. S. Pore, *Curr. Med. Chem*. (2006), 13, 813.

Preparación de 1,2,3 triazol 1,4 disustituido a partir de etinilestradiol y 3-azida 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa

Mendoza Silva Yurixy Merari[1], Ramírez Domínguez Elsie*[1], Gutiérrez Carrillo Atilano[2], Lomas Romero Leticia[2], Cadena Ramírez Ángel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340. México

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

Recibido:
19/mayo/2023

Aceptado:
09/octubre/2023

Palabras clave:
Etinil estradiol,
1, 2, 3 triazol,
CuI (I)

Keywords:
Ethinyl estradiol,
1,2,3 triazole,
CuI (I)

RESUMEN

Los esteroides constituyen un extensivo e importante clase de compuestos policíclicos biológicamente activos y que han sido ampliamente usados con diversos propósitos terapéuticos. El etinil estradiol por ejemplo es empleado como regulador hormonal y sus derivados han sido utilizados como agentes antitumorales. La estructura del etinil estradiol contiene un grupo etinilo que puede aprovecharse para generar un heterociclo como el 1, 2, 3 triazol mediante una reacción de ciclo adición [3+2] empleando como catalizador CuI (I). En este trabajo se reporta la síntesis de 1, 2, 3 triazol mediante una reacción "click" entre el etinil estradiol y el derivado azida de 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa.

ABSTRACT

Steroids constitute an extensive and important class of biologically active polycyclic compounds that have been widely used for various therapeutic purposes. Ethinyl estradiol, for example, is used as a hormone regulator and its derivatives have been used as antitumor agents. The structure of ethinyl estradiol contains an ethynyl group that can be exploited to generate a heterocycle such as 1, 2, 3 triazole by a [3+2] cycloaddition reaction using CuI(I) as catalyst. In this work we report the synthesis of 1, 2, 3 triazole by a click reaction between ethinyl estradiol and the azide derivative of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-α-D-allofuranose.

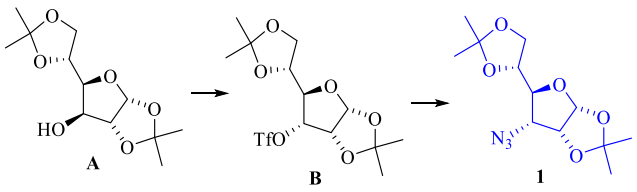
Introducción

Los estrógenos sintéticos como los anticonceptivos orales han tenido aplicaciones médicas en todo el mundo. En particular el etinil estradiol es un medicamento a base de estrógeno que se usa ampliamente en anticonceptivos orales en combinación con prostágenos (Maier, W.E. et al 2001). Por otro lado, se ha reportado la síntesis de derivados de esteroides que contienen 1,2,3 triazoles aprovechando los grupos hidroxilos que contienen este grupo de compuestos y que pueden ser bastante accesibles para transformarlos en grupos propargilos o azidas, siendo clave para la formación de anillos triazólicos que han fungido como "linkers" con el objetivo de obtener moléculas hibridas con mayor potencial biológico (Rostovtsev, et al., 2002; Tornøe, et al., 2002). Las metodologías mayormente reportadas emplean como catalizador al CuI (I) (Ibrahim-Ouali y Dumur, 2017), en condiciones térmicas clásicas. En el presente trabajo se preparó el etinil estradiol a partir de estrona mediante una reacción de Grignard para poder llevar a cabo una reacción de ciclo adición [3+2] haciéndole reaccionar con un azida derivada de 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa empleando condiciones térmicas y como catalizador yoduro de cobre (I).

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 ^1H se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 de 400 MHz, empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis del producto de partida 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-3-azida-α-D-alofuranosa (1)



Esquema 1. Síntesis de la α–azida orgánico 1.

En un matraz de bola, se preparó una solución de (630 mg, 2.42 mmol) de 1,2:5,6- Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (**A**) 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 (piridina) 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 49%. Los datos espectroscópicos coinciden, con los reportados previamente (Pacheco., et al 2020).

Etinilestradiol (2)

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética se colocó estrona (0.2 g, 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 (6.19 mL, 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 (10 x 3 mL) con acetato de etilo una vez colectadas las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y evaporó bajo presión reducida. El crudo 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 (2) con un punto de fusión de 167-170 °C y con 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-alofuranosa- triazol-estra-diol (3)

En un tubo sellado, provisto de agitador magnético se pesó *0.1g* (0.33 mmol) *de* etinil estradiol (2) y el α-azida (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.

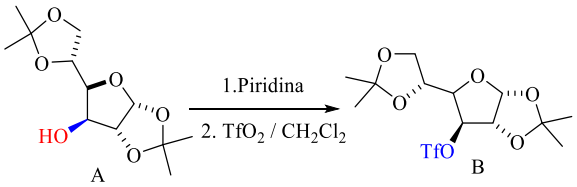
El producto se obtuvo como un sólido blanco (3) con punto de fusión 207°-210 ° C y con un rendimiento del 55%. FTIR (ATR cm^{-1}): 2820.80 señal media (-C-H-sp^3),1620 señal media (C=C sp^2), 1144.27 señal media (C-N). RMN ^1H ($CDCl_3$) δ: 0.96 (s, 3H), 1.18(s, 3H), 1.22(s, 3H), 1.35(m, 6H), 1.46(s, 3H), 1.47(m,3H), 1.55(s, 3H),1.60(m,1H), 1.79(m, 4H), 2.36(m, 2H), 2.67(m,2H), 3.93 (dd, *J*=5 Hz, 1H), 4.15(m, 1H), 4.41(dd, *J*=5 Hz, 1H), 4.77(t, *J*=5 Hz, 1H), 5.05(dd, *J*=5 Hz, 1H), 5.89(d, *J*=5 Hz, 1H), 6.48(d, *J*= 5 Hz, 1H), 6.53(dd, *J*= 5, 10 Hz, 1H), 6.94(d, *J*=10 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H).

Resultados y discusión

Para la obtencion del triazol fue necesario preparar los dos fragmentos necesarios para la formacion del 1,2,3 triazol hibrido, la α-glucosilazida (1) y el alquino -estradiol (2).

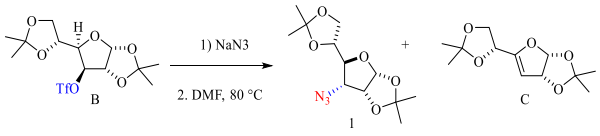
Síntesis de α-glucosilazida 1

La síntesis de la α-azida orgánica se derivó del carbohidrato **A**. Con la finalidad de introducir el grupo azido en la posición del carbono 3 y al mismo tiempo invertir la configuración, la glucofuranosa fue tratada con anhidrido trifluoroacetico y piridina permitiéndonos la obtención del intermediario "**B**".



Esquema 2. Preparación del intermediario B**.**

La siguiente reacción se realizó con el crudo de reacción y se procedió a la síntesis de la de la α-glucosil-azida **1,** para lograr esto el triflato **B** fue tratado con azida de sodio y DMF recién destilada a reflujo, obteniendo así, la α-glucosil azida **1** en rendimientos bajo (50%), esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de glucosil-α-azida 1.

Estos resultados obtenidos se deben a la estereoquímica del hidrógeno en el carbono β (4) el cual esta anti a nuestro grupo saliente **B**, el cual favorece el producto de la β-eliminacion eliminación **C**, el cual se obtiene en un 36% de rendimiento.

La corroboracion del compuesto 1 se llevó a cabo mediante el análisis por espectroscopía de infrarrojo, el cual mostró una banda en 2967 cm^{-1} que corresponde a los grupos metilos característicos de la α-glucosil azida 1. Por otro, lado también se aprecia una vibración en una longitud de 2106.84 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 1.

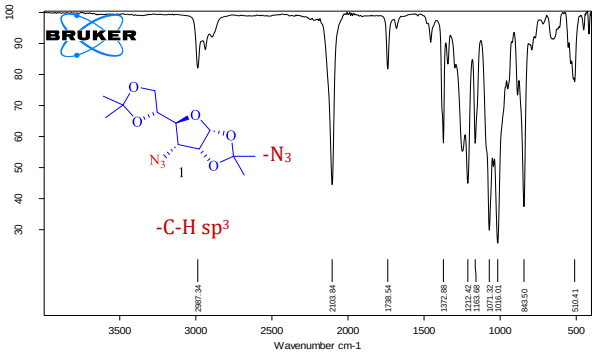
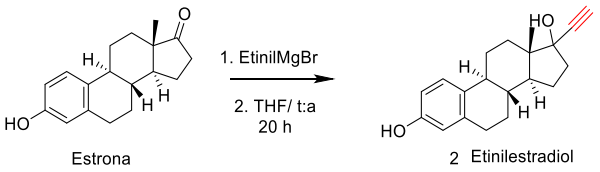


Figura 1. Espectro de IR, para la α–glucosil azida.

El segundo fragmento para poder llevar a cabo la reacción de ciclo adición [3+2] se preparó a partir de la estrona llevando a cabo la reacción de Grignard para la incorporación del grupo propargilo con el objetivo de acceder al 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 4).



Esquema 4. Reacción de Grignard.

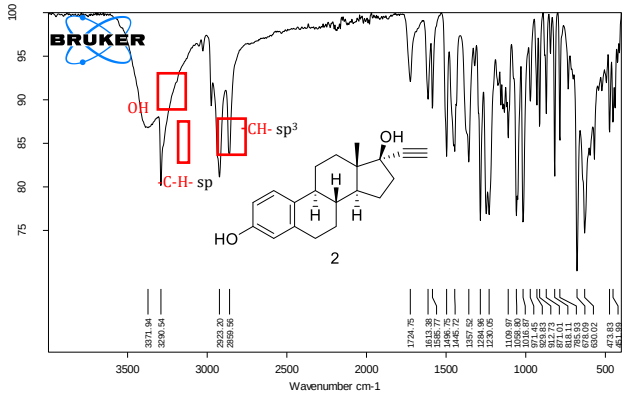
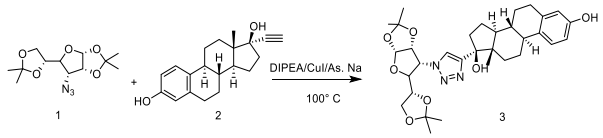


Figura 2. Espectro IR del etinilestradiol 2.

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.

Una vez teniendo los dos fragmentos necesarios (1) y (2) se llevó a cabo la reacción de ciclo adición [3+2] durante 12 horas a 100 °C obteniéndose el compuesto híbrido 3 (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción de ciclo adición [3+2].

El triazol obtenido (3) se elucidó, al igual que (1 y 2), mediante espectroscopia IR, en donde ya no se observa 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}.

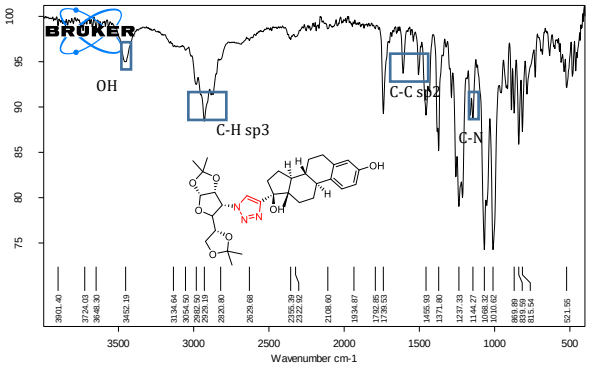


Figura 3. Espectro IR del triazol 3 obtenido.

La estructura del nuevo triazol obtenido **3** también se corroboró mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, donde se observó una señal simple en 7.6 partes por millón que integra para un hidrógeno que corresponde a el anillo triazólico así como una señal doble en 6.95 ppm, un doble de dobles en 6.53 y una simple en 6.48 ppm que integran cada una para un hidrógeno correspondiente al anillo aromático del etinilestradiol (Figura 3), por lo que se concluyó que se obtuvo el compuesto hibrido en una rendimiento moderado del 55% de manera satisfactoria.

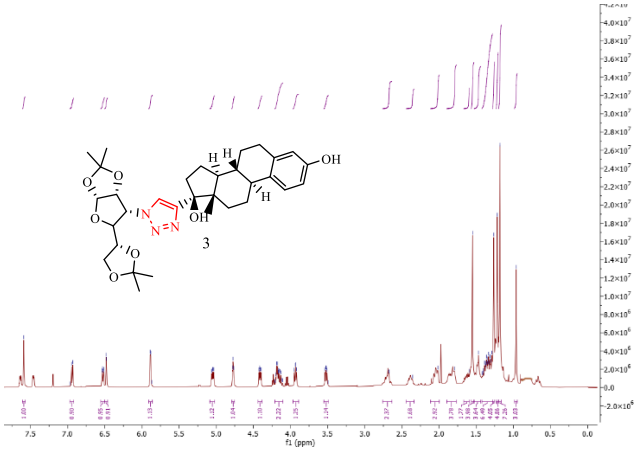


Figura 4. Espectro de resonancia magnetica nuclear de hidrógeno del triazol 3.

Conclusiones

Se logró la obtencion y elucidación de un compuesto hibrido 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 térmicas. Los rendimientos de las reacciones fueron buenos del 60-70%. Estos rendimientos en la obtención generaron un gran interés en el grupo de trabajo que se presenta en este escrito, lo que permitirá que en este compueto intreresante se pruebe su actividad biológica asi como su diastereoisomero o se emplee como precursor de moléculas mas complejas.

Agradecimientos

Se agradece a la UAM-I y BUAP por la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13.

Referencias

Ibrahim-Ouali, M, Dumur, F. (2017). Copper-catalyzed steroid reactions**.** *Arkivoc*. 202-256.

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.

Maier, W.E.; Herman, J.R. (2001). Pharmacology and Toxicology of Ethinyl Estradiol and Norethindrone Acetate in Experimental Animals. Regul. *Toxicol. Pharmacol*, 34, 53–61.

Pacheco J. O. (2020). Síntesis de di-*O*-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*. 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.

Síntesis de híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas y su acoplamiento molecular con α-glucosidasa

Peña Bautista Carlos Alberto, Corona Sánchez Ricardo*, Lomas Romero Leticia, Gutiérrez Carrillo Atilano

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., 09340 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: rcorona@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2520-2798

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
03/octubre/2023

Palabras clave:
Cumarina,
triazol,
docking molecular

Keywords:
Coumarin,
triazole,
molecular docking

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de dos nuevos híbridos cumarina-carbohidrato unidos a través de un anillo de 1,2,3-triazol. Estos derivados fueron preparados por la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) empleando como precursores a la 7-hidroxi-4-metilcumarina *O*-propargilada y las glucosil azidas derivadas de furanosas, específicamente, de los diacetónidos de la gluco- y alofuranosa, empleando un sistema de $CuSO_4.5H_2O$/ascorbato de sodio como catalizador. Estos nuevos 1,2,3-triazoles fueron caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C y fueron estudiados como ligantes en el acoplamiento molecular (docking) con la enzima α-glucosidasa para evaluar la viabilidad de su posible uso como inhibidores de esta enzima.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of two new coumarin-carbohydrate hybrids linked through a 1,2,3-triazole ring is described. These derivatives were prepared by the alkyne-azide cycloaddition reaction catalyzed by Cu(I) (CuAAC) using as precursors the *O*-propargylated 7-hydroxy-4-methylcoumarin and glucosyl azides derived from furanoses, specifically, from the diacetonides of the gluco- and allofuranose, using a $CuSO_4.5H_2O$/sodium ascorbate system as catalyst. These new 1,2,3-triazoles were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and were studied as ligands for docking with the α-glucosidase enzyme to assess the feasibility of their possible use as inhibitors of this enzyme.

Introducción

Las cumarinas, 2H-cromen-2-onas o tambien conocidas como 1,2-benzopironas, son estructuras orgánicas aromáticas conformadas estructuralmente por un anillo bencénico fusionado con un anillo de pirano (Figura 1). Se consideran todo un grupo de metabolitos secundarios de las plantas fenólicas, que a su vez comparten entre si el mismo esqueleto químico y la misma ruta biosintética.

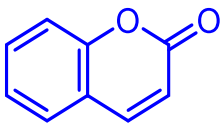


Figura 1. Estructura general de una cumarina.

Las cumarinas son consideradas como estructuras privilegiadas, debido a su amplia gama de propiedades biológicas que pueden presentar. (Stefanachi et. al., 2020). Este comportamiento se atribuye a que la cumarina puede unirse fácilmente a su blanco biomolecular y establecer una serie de interacciones hidrofóbicas mediante interacciones de tipo dipolo-dipolo, π-π, puente de hidrógeno, entre otras (Torres et. al., 2014), por lo que no es sorpresa que este esqueleto se haya incorporado en una gran cantidad de compuestos bioactivos. En la actualidad, existe una gran variedad de cumarinas con propiedades antioxidantes, anticancerígenas, anticoagulantes, antivirales, anti-bacteriales, antimutagénicas, antineurodegenerativas, etc. (Hashimoto, 2011). A pesar de esto, la síntesis de derivados de cumarinas continúa siendo un área de investigación actual que busca mejorar la selectividad y actividad biológica hacia posibles blancos específicos.

Por otra parte, los 1,2,3-triazoles son compuestos heterocíclicos que contienen dos átomos de carbono y tres de nitrógeno en las posiciones 1,2,3 que presentan distintas aplicaciones, que van desde la fabricación de productos químicos agrícolas, colorantes, síntesis de fármacos, preparación de polímeros, entre otros.

El anillo de 1,2,3-triazol es uno de los principales farmacóforos que se conocen en la actualidad, pues su estructura única facilita la formación de una variedad de enlaces no covalentes con enzimas y receptores que inducen una respuesta biológica (Dai et. al. 2022), por lo que se han utilizado anticancerígenos, antiinflamatorios, antidiabéticos, antimicrobianos, antiparasitarios, antivirales, antioxidantes y en general, como inhibidores específicos de ciertas enzimas (Figura 2) (Fan et.al., 2018).

La introducción de un grupo triazol en una molécula puede mejorar su estabilidad metabólica o aumentar su solubilidad en agua. Además, los 1,2,3-triazoles pueden mejorar la selectividad y la eficacia terapéutica de compuestos bioactivos al permitir una mayor interacción con la diana molecular deseada.

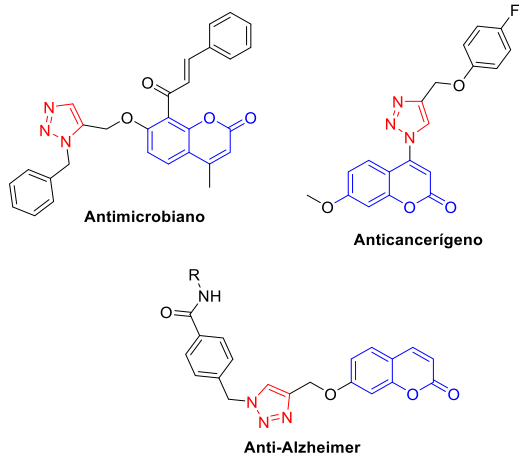


Figura 2. Ejemplos de derivados de 1,2,3-triazoles unidos a cumarinas que presentan propiedades biológicas.

Dentro de los medicamentos que se utilizan para tratar la diabetes tipo 2 se encuentran los inhibidores de la enzima α-glucosidasa. Estos medicamentos funcionan al inhibir la actividad de dicha enzima, que se encarga de descomponer los azúcares complejos en azúcares simples (Dirir et. al., 2022). Al bloquear esta enzima, se retarda la absorción de carbohidratos en el sistema digestivo, lo que resulta en una disminución de los niveles de glucosa en la sangre. Dentro de este tipo de agentes terapéuticos podemos encontrar a los antidiabéticos orales acarbosa y miglitol (Figura 3), los cuales se encuentran disponibles en el mercado y que representan un ejemplo típico de sacáridos y oligosacáridos que tienen aplicaciones médicas.

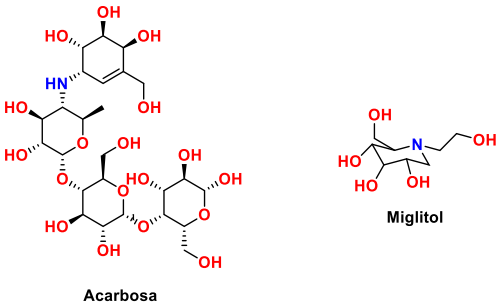


Figura 3. Estructura de la acarbosa y el miglitol, dos inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

En general, los carbohidratos juegan un papel crucial en la fisiología humana de enfermedades, y en la actualidad existen muchos compuestos bioactivos que contienen en su estructura un fragmento de carbohidrato. Por ejemplo, se ha informado que algunos híbridos cumarina-triazol con un fragmento carbohidrato muestran una buena actividad frente a distintas líneas celulares de cáncer humano (Figura 4) (El-Sayed et. al., 2022).

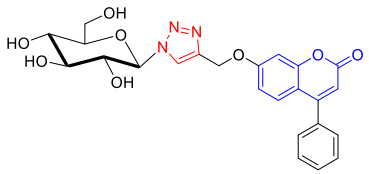


Figura 4. Ejemplo de híbrido cumarina-triazol-carbohidrato con actividad anticancerígena.

Es por lo anterior que en este trabajo nos proponemos preparar nuevos compuestos cumarina-triazol derivados de furanosas, y su estudio como ligantes en el acoplamiento molecular (docking) con la enzima α-glucosidasa, para evaluar la viabilidad de su posible uso como inhibidores de esta enzima.

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. Los espectros de IR se adquirieron 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 con irradiación de microondas se realizaron usando un microondas Anton Paaar Monowave 400.

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden -α-D-glucofuranosa (2)

En un matraz redondo de 100 mL, se disolvió la 1,2:5,6–di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **1** (503 mg, 1.93 mmol) en 20 mL de diclorometano (DCM) y 1 mL de piridina. La mezcla de reacción se enfrió a -10°C y posteriormente se adicionó anhídrido tríflico (1.4 ml, 8.34 mmol) bajo atmósfera inerte. La reacción se mantuvo en agitación magnética durante 30 min.

Transcurrido ese tiempo, la mezcla se extrajo con HCl al 5% y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó el disolvente a sequedad, obteniendo un sólido naranja correspondiente al producto triflado.

Éste triflato se utilizó en el siguiente paso sin ninguna purificación adicional. El triflato intermediario se disolvió en DMF (25ml) y a 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 la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden -a-D-alofuranosa (5)

Parte A. La 1,2:5,6–di-O-isopropiliden-α-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 **3,** 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 fase 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 **4**.

Parte B. Se disolvió la 1,2:5,6–Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **4** (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. 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* 7-hidroxi-4-metilcumarina *(8)

En un matraz redondo de 100mL se colocaron 1.4mL de acetoacetato de etilo **6** y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. El matraz se enfrió a -10 °C empleando un baño de hielo/acetona. Posteriormente se adicionó a la mezcla 1 g de resorcinol **7** en 3 porciones cada 5 minutos. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 200 mL de agua helada con lo cual se formó un precipitado color blanco el cual se recuperó por filtración al vacío. El sólido obtenido se lavó con agua destilada hasta que el filtrado tuviera un pH neutro y se secó al vacío para obtener un sólido blanco correspondiente a la cumarina esperada.

Síntesis de la 7-hidroxi-4-metilcumarina propargilada (9)

En un matraz redondo de 100 mL se colocaron 0.5080 g de la cumarina **8** y se disolvieron en 20 mL de acetona. Posteriormente, a la solución anterior se adicionaron 0.325 g de carbonato de potasio y 0.27 mL de bromuro de propargilo bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó en agitación magnética toda la noche a 45 °C. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente a sequedad, y al crudo de reacción se adicionó agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó el disolvente a sequedad. El producto fue purificado por recristalización simple con etanol para obtener a la cumarina propargilada como un sólido blanco.

Metodología general para la síntesis de los híbridos cumarina-carbohidrato derivados de furanosas (10) y (11)

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se agregaron 0.100g (1eq) de la correspondiente glucosil azida X o Y, 0.0760g (1eq) de la cumarina propargilada X, 0.0180 g de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$), 0.0140 g de ascorbato de sodio como agente reductor, y se disolvieron en 6 ml de una mezcla EtOH/H_2O 1:1. La reacción se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el crudo de reacción presenta una coloración amarilla, este fue diluido con 15 mL de agua y extraído con diclorometano (3 X 20 mL).

La fase orgánica se secó con Na_2SO_4, y el disolvente se evaporó con ayuda del rotavapor, obteniéndose así un sólido blanco el cual se purificó mediante cromatografía en columna de gel de silice empleando un sistema 70:30 Hexano/ EtOAc, como eluyente.

***Triazol* (10).** Siguiendo la metodología general se obtuvo un sólido blanco, 65%. Pf: 108-110 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (s, 1H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.11 – 6.72 (m, 2H), 6.15 (q, J = 1.1 Hz, 1H), 5.97 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 5.15 (dd, J = 9.8, 4.6 Hz, 1H), 4.86 (dd, J = 4.6, 3.7 Hz, 1H), 4.38 (dd, J = 9.8, 5.9 Hz, 1H), 4.21 (dt, J = 6.5, 5.5 Hz, 1H), 4.02 (dd, J = 8.8, 6.5 Hz, 1H), 3.67 (dd, J = 8.8, 5.4 Hz, 1H), 2.40 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 1.65 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.18 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.17, 161.03, 155.13, 152.32, 142.85, 125.62, 123.59, 114.02, 113.81, 112.39, 112.27, 109.98, 104.31, 102.13, 79.13, 78.34, 75.74, 66.23, 63.45, 62.24, 26.62, 26.29, 26.06, 24.79, 18.58.

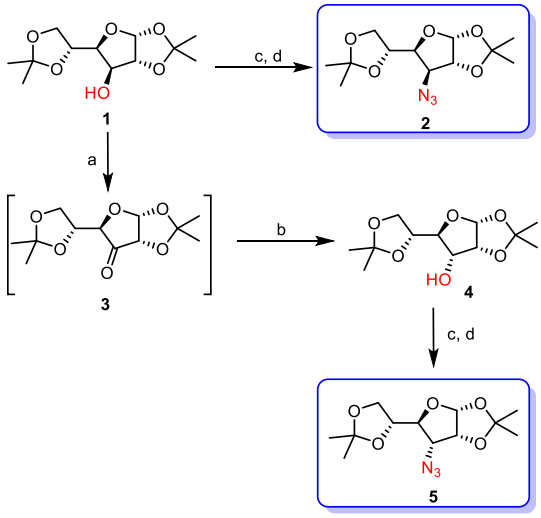
***Triazol* (11**). Siguiendo la metodología general se obtuvo un sólido blanco, 60%. Pf: 115-116 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (s, 1H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.00 – 6.86 (m, 2H), 6.26 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.14 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 5.29 (s, 2H), 5.20 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 5.02 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.33 (dd, J = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.93 (dd, J = 5.5, 2.7 Hz, 2H), 3.09 (dt, J = 9.3, 5.4 Hz, 1H), 2.39 (d, J = 1.3 Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.44 (s, 4H), 1.38 (s, 3H), 1.16 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.03, 152.34, 142.66, 125.65, 125.05, 114.07, 112.54, 112.32, 112.29, 109.70, 106.31, 102.18, 83.36, 80.48, 72.23, 67.52, 65.89, 62.14, 26.87, 26.70, 26.12, 24.88, 18.57.

Estudios de docking molecular

El software utilizado para predecir la afinidad de unión de los compuestos AutoDock Vina 1.1.2 Para los cálculos de acoplamiento molecular, la estructura cristalina de la enzima (pdb:3A4A) se descargó del Royal Collaboratory for Structural Bioinformatics, RCSB Protein Data Bank (http://www.rcsb.org/pdb/). Las moléculas de agua y los ligantes co-cristalizados se eliminaron del .pdb. La estructura del ligante se dibujó utilizando el programa ChemDraw y optimizó utilizando Avogadro 1.2.0. La preparación de los compuestos y la proteína, los átomos de hidrógeno polares y las cargas parciales (cargas de Kollman y Gasteiger) se realizaron con AutoDock Tools 1.5.6. El centro del cuadro de la cuadrícula se colocó en las coordenadas x = 21.1, y = -7.4, z = 24.2 y las dimensiones del cuadro de sitio activo se establecieron en 25 × 25 × 25 con un espaciamiento de 0.375Å. Finalmente, los resultados se visualizaron y analizaron mediante Discovery Client Studio.

Resultados y discusión

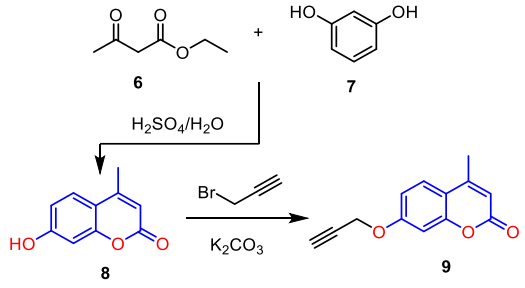
Para la síntesis de los híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas fue necesario preparar en primera instancia las glucosilazidas que se obtienen a partir de los derivados de glucofuranosa **1** y alofuranosa **4**. El compuesto **1** se adquirió directamente del proveedor comercial, mientras que el derivado de alofuranosa se preparó a partir de **1** mediante una secuencia de dos pasos que implican una oxidación del alcohol de la glucofuranosa con la subsecuente reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria formada (Esquema 1). La formación de las glucosilazidas a partir de los diacetónidos **1** y **4** se llevó a cabo por la reacción con anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10 °C. Después de 30 minutos de reacción y con el posterior el correspondiente triflato intermediario el cual fue inmediatamente disuelto en DMF y para hacerlo reaccionar con azida de sodio (NaN_3). Después de completada la reacción el crudo se purificó por cromatografía en columna para aislar las correspondientes azidas **2** y **5** en un 35 % y 81% de rendimiento, respectivamente.



Esquema 1. Síntesis de azidas derivadas de glucofuranosa y alofuranosa. Condiciones: (a) TEMPO, TBAHS, NaOCl; (b) $NaBH_4$; (c) TfO_2; d) NaN_3.

Una vez que se prepararon las glucosilazidas, se procedió a sintetizar el alquino terminal que se requiere para llevar a cabo las reacciones de cicloadición. El primer lugar, se preparó la 7-hidroxi-4-metilcumarina **8** a través de una reacción de condensación de Pechmann a partir de acetoacetato de etilo **6** y el resorcinol **7** en presencia de H_2SO_4. La cumarina **8** se trató posteriormente con K_2CO_3 y bromuro de propargilo para obtener el alquino terminal **9,** el cual se aisló como un sólido blanco y fue caracterizado por RMN. (Esquema 2, Figura 5).

Posteriormente, se sintetizaron los respectivos triazoles a partir de las materias primas previamente preparadas, haciendo uso de reacciones de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (I) (CuAAC). La reacción de cicloadición se llevó a cabo el alquino terminal **9** y las glucosilazidas **3** o **5** empleando $CuSO_4.5H_2O$ y ascorbato de sodio como agente reductor, en una mezcla de EtOH-H_2O como disolvente a temperatura ambiente (Esquema 3).



Esquema 2. Síntesis del alquino terminal derivado de cumarina.

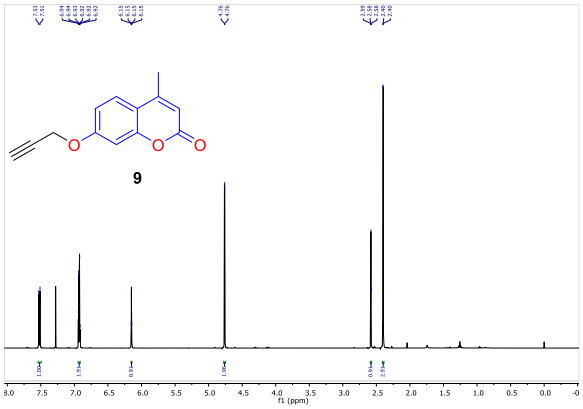
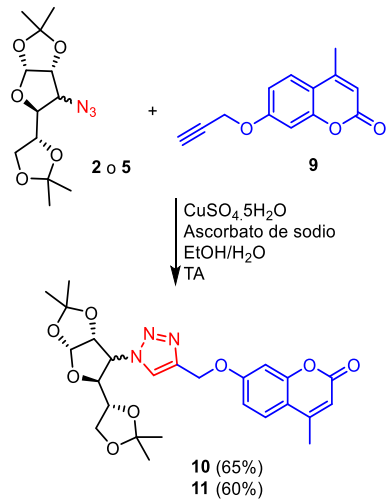


Figura 5. Espectro de ^1H RMN del alquino terminal **9**.



Esquema 3. Síntesis de híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas.

Como muestra el Esquema 3, la obtención de los híbridos cumarina-triazol derivados de la glucofuranosa (compuesto **10**) y de la alufuranosa (compuesto **11**) se pudieron obtener de manera exitosa en rendimientos moderados. Estos compuestos fueron caracterizados por RMN de ^{1}H y ^{13}C y a manera de ejemplo, a continuación, se describe brevemente los datos espectroscópicos obtenidos para el triazol **10** (Figura 6).

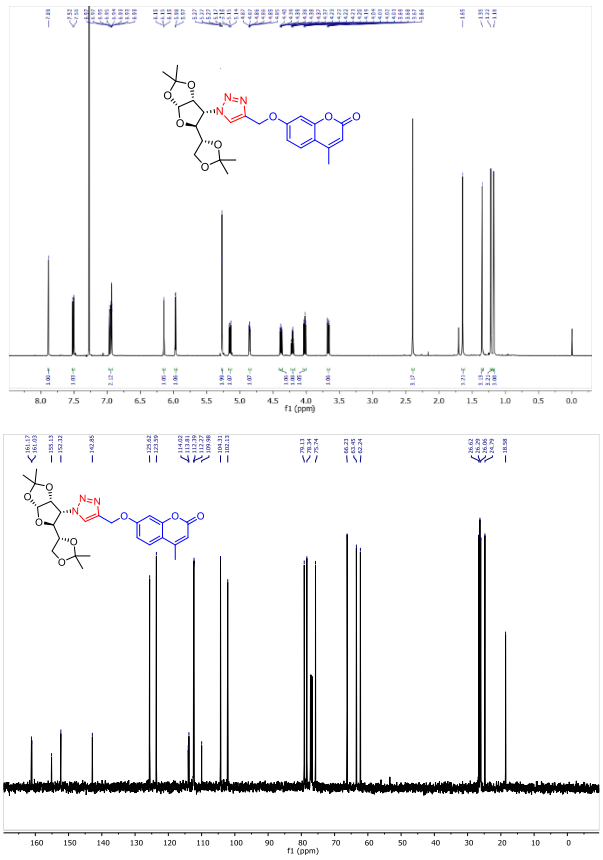


Figura 6. Espectros de RMN de ^{1}H (arriba) y ^{13}C ($CDCl_3$) (abajo) del compuesto **10.**

En el espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **10** se observa la señal típica del anillo de triazol en 7.89 ppm. Del mismo modo, la presencia del anillo de cumarina se hace evidente por las 2 señales en la región de protones aromáticos que integran par 3 hidrógenos y la señal simple en 6.15 ppm correspondiente al protón vinílico de dicho fragmento. Asimismo, en la región de protones alifáticos se localizan 4 señales simples, 3 de ellas asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo del fragmento carbohidrato, mientras que la otra se asigna al grupo metilo del anillo de cumarina. El resto de las señales que aparecen en el espectro concuerda correctamente las señales esperadas para el resto de protones presentes en el carbohidrato.

Por su parte, en el espectro de ^{13}C se observa una señal en 161.1 ppm asignada al grupo C=O de la cumarina. La señal característica del C del C-H del triazol aparece en 123.6 ppm y finalmente en la zona de carbonos alifáticos aparecen las 5 señales de los grupos metilo del carbohidrato y del que se encuentra en el anillo de cumarina. El resto de los carbonos correlaciona correctamente con los esperados para la estructura.

Finalmente, con la finalidad de conocer el modo de unión teórico de los compuestos **11** y **11** con la estructura cristalina de la enzima α-glucosidasa (3A4A), se llevaron a cabo estudios de acoplamiento molecular (docking) como una primera aproximación para evaluar el posible potencial de los compuestos para actuar como inhibidores de esta enzima. Los resultados muestran que ambos compuestos muestran una energía de afinidad superior a la encontrada para la acarbosa, el cual es un fármaco comercial que se utiliza como inhibidor de la α-glucosidasa. De los triazoles estudiados, el que muestra la mejor afinidad con el sitio receptor de la enzima es aquel cuyo triazol deriva de la β-azida, lo que pone de manifiesto que la estereoquímica del carbohidrato puede jugar un papel relevante en el reconocimiento del ligante por la enzima y que probablemente se vea también reflejado en la actividad biológica.

Tabla 1. Docking score (energía de afinidad Kcal/mol) del acoplamiento molecular de los compuestos **10** y **11** con la enzima α-glucosidasa empleando Autodock Vina**.**

	Acarbosa	10	11
Energía de afinidad (kcal/mol)	-8.8	-10.9	-10.0

El análisis del acoplamiento molecular muestra que el ligante **10** tiene interacciones más fuertes con el sitio activo de la enzima en comparación con el compuesto **11**. Para ambos compuestos, el anillo de triazol juega un papel importante en las interacciones con el sitio activo de la enzima, pues para el ligante 10, este heterociclo forma una interacción de puente de hidrógeno con His280, además de una interacción p-anión con Asp307 y una interacción hidrofóbica con Arg315, mientras que en 11 el fragmento triazol favorablemente formando dos puentes de hidrógeno con His280 y Gln279. En ambos compuestos, el fragmento de cumarina forma un puente de hidrógeno con Lys156 y una interacción p-anión con Asp246 (ver Figuras 7 y 8). Estos resultados muestran que este tipo de híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas podrían ser moléculas de interés para su estudio *in vitro* como inhibidores de la α-glucosidasa.

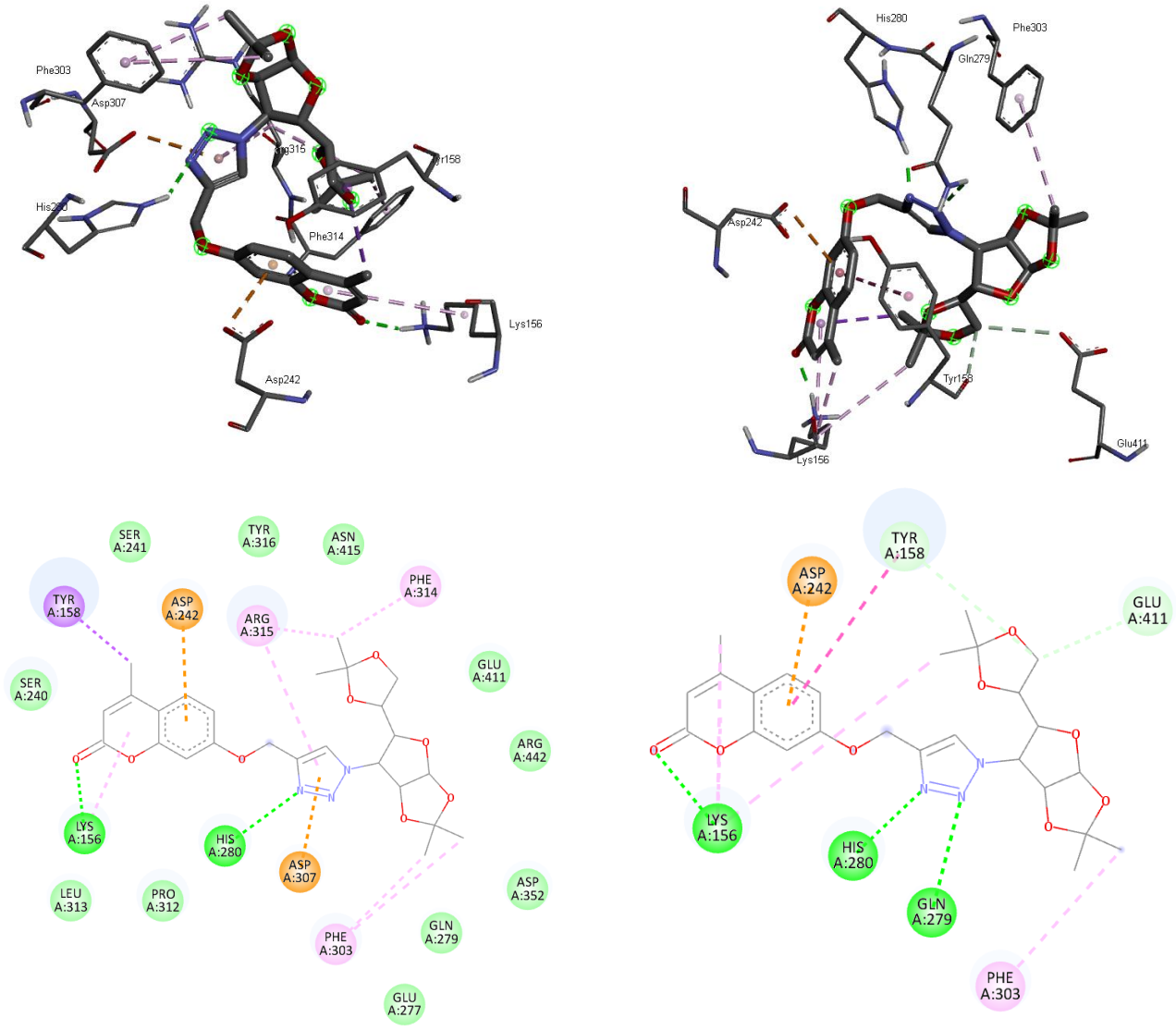


Figura 7. Representación 3D y 2D de las interacciones del compuesto **10** con la proteína **3A4A** visualizadas con Discovery Client Studio.

Figura 8. Representación 3D y 2D de las interacciones del compuesto **11** con la proteína **3A4A** visualizadas con Discovery Client Studio.

Conclusiones

Se sintetizaron dos nuevos híbridos cumarina-triazol derivados de furanosas a partir de glucosilazidas y el derivado propargilado de la 7-metil-4-hidroxicumarina empleando las condiciones clásicas de la reacción de Huisgen. Los estudios de acoplamiento molecular demuestran que estás moléculas presentan una buena afinidad con la enzima α-glucosidasa, superior a la de un fármaco comercial, por lo que podrían ser buenos candidatos a presentar actividad inhibitoria contra dicha enzima.

Agradecimientos

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Stefanachi, A.; Leonetti, F.; Pisani, L.; Catto, M.; Carotti, A. (2018). Coumarin: A Natural, Privileged and Versatile Scaffold for Bioactive Compounds. *Molecules*, 23, 250.

Torres, F.; Brucker, N.; Andrade, S.; Kawano, D.; Garcia, S.; Poser, G.; Eifler-Lima, V. (2014). New Insights into the Chemistry and Antioxidant Activity of Coumarins. *Curr. Top. Med. Chem*. *14*, 2600–2623.

Hashimoto, S. (2011). Natural product chemistry for drug discovery. J. Antibiot., *64*, 697.

Dai J, Tian S, Yang X, Liu Z. (2022). Synthesis methods of 1,2,3-/1,2,4-triazoles: A review. *Front Chem.*, *26*, 891484.

Fan Y-L., Ke X., Liu, M. (2018). Coumarin–triazole Hybrids and Their Biological Activities. *J. Het. Chem*., *55*, 791-802.

Dirir AM, Daou M, Yousef AF, Yousef LF. (2022). A review of alpha-glucosidase inhibitors from plants as potential candidates for the treatment of type-2 diabetes. *Phytochem Rev*., 21, 1049-1079.

El-Sayed, W.A.; Alminderej, F.M.; Mounier, M.M.; Nossier, E.S.; Saleh, S.M.; Kassem, A.F. (2022). Novel 1,2,3-Triazole-Coumarin Hybrid Glycosides and Their Tetrazolyl Analogues: Design, Anticancer Evaluation and Molecular Docking Targeting EGFR, VEGFR-2 and CDK-2. *Molecules*, 27, 2047.

Síntesis y estudio de docking de nuevos derivados de 1,2,3-bistriazoles simétricos con un fragmento carbohidrato

Salazar Polito Gladys Ivette[1], Corona Sánchez Ricardo[1], Lomas Romero Leticia[1]*, Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
03/octubre/2023

Palabras clave:
Bistriazoles, carbohidrato, docking molecular

Keywords:
Bistriazole, carbohydrate, molecular docking

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de dos nuevos derivados de 1,2,3-bistriazoles simétricos con un fragmento carbohidrato. Dichos derivados fueron preparados por la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) empleando como precursores al 1,3 o 1,4-dietinilbenceno y la respectiva glucosilazida derivada del correspondiente diacetónido de la glucofuranosa. Los bistriazoles con un fragmento carbohidrato se obtuvieron en buenos rendimientos y cortos tiempos de reacción empleando un sistema CuI/DIPEA/DMF y calentamiento por microondas, condiciones que resultan indispensables para la formación de los bistriazoles y evitar la formación del correspondiente monotriazol. Finalmente se realizaron estudios de docking molecular de los compuestos preparados para evaluar su posible uso como inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

ABSTRACT

In this work, we describe the synthesis of two new symmetric 1,2,3-bistriazole derivatives with a carbohydrate moiety. These derivatives were prepared by the Cu(I)-catalyzed alkyne-azide clickloaddition reaction (CuAAC) using 1,3- or 1,4-diethynylbenzene and the respective glucosilazide derived from the corresponding diacetonides of glucofuranose as precursors. Bistriazoles with a carbohydrate fragment were obtained in good yields and short reaction times using a CuI/DIPEA/DMF system and microwave heating, conditions which are indispensable for the formation of the bistriazoles and to avoid the formation of the corresponding monotriazole. Finally, molecular docking studies of the prepared compounds were carried out to evaluate their possible use as inhibitors of the enzyme α-glucosidase.

Introducción

Los inhibidores de la α-glucosidasa son una clase de fármacos utilizados en el tratamiento de la diabetes tipo 2. Estos compuestos actúan inhibiendo la actividad de la enzima α-glucosidasa, la cual se encuentra presente en el intestino delgado y es responsable de la descomposición de los carbohidratos complejos en azúcares simples. La inhibición de esta enzima retrasa la absorción de carbohidratos en el tracto gastrointestinal, lo que conduce a una disminución en los niveles de glucosa en sangre (Dirir et. al., 2022). Inhibidores de la α-glucosidasa, como la acarbosa y el miglitol, en combinación con otros agentes antidiabéticos, representan una poderosa herramienta terapéutica para el control de la hiperglucemia en pacientes diabéticos (Derosa et. al., 2012).

Dentro de la gama de compuestos que se han empleado como inhibidores de α-glucosidasa, los derivados de carbohidratos siguen siendo los ejemplos más representativos de este tipo de moléculas. Sin embargo, aquellos que contienen un anillo de triazol representan una nueva aproximación para el desarrollo de compuestos activos para el tratamiento de la diabetes, pues este heterociclo le confiere propiedades únicas que pueden mejorar su eficacia y selectividad en la inhibición de dicha enzima. (Fallah et. al., 2022). Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de una serie de 1,2,3-triazoles sustituidos que se encuentran conjugados con distintas azúcares tales como: D-xilosa, D-galactosa, D-alosa y D-ribosa (Figura 1); los cuales han demostrado ser buenos inhibidores de la enzima α-glucosidasa pues son capaces de reducir los niveles de azúcar posprandial en ratas (Ferreira et al., 2010).

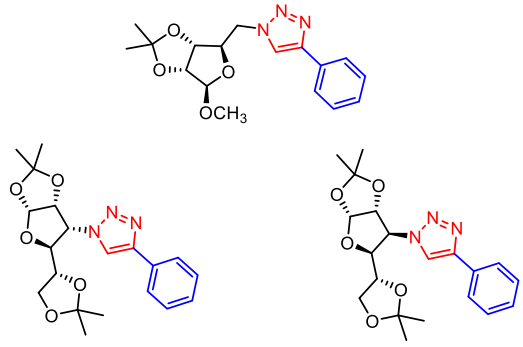


Figura 1. Ejemplos de derivados de triazol-carbohidrato con propiedades inhibitorias de la enzima α-glucosidasa.

Por otra parte, los bis-1,2,3-triazoles son una clase de compuestos orgánicos que se caracterizan por contener dos anillos de triazol en su estructura.

Estos compuestos han demostrado ser prometedores en el desarrollo de fármacos debido a su capacidad para interactuar con receptores biológicos específicos. Estos compuestos pueden modular la actividad de enzimas y proteínas, lo que los convierte en candidatos potenciales para el tratamiento de diversas enfermedades (Damodiran et. al. 2009). Además, la presencia de dos anillos de triazol en su estructura le otorga estabilidad y resistencia a la degradación en medios biológicos, lo que es una ventaja en términos de biodisponibilidad y vida media en el organismo (Staśkiewicz et. al., 2021).

Con base en lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis de dos nuevos derivados de 1,2,3-bistriazoles simétricos con un fragmento carbohidrato y su estudio de acoplamiento molecular para evaluar la viabilidad de estos derivados como posibles inhibidores de la α-glucosidasa.

Metodología

Todos los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó gel de sílice Merck (tipo 60, 0,063-0,200 mm) para la cromatografía en columna. Los espectros de IR se adquirieron 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 con irradiación de microondas se realizaron usando un microondas Anton Paaar Monowave 400.

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-a-D-alofuranosa (4)

Parte A. La 1,2:5,6–di-O-isopropiliden-α-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 fase 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. 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 monotriazol (7)

Método A. El correspondiente dialquino terminal (1,39 mmol) y la glucosilazida **4** (1,39 mmol) se disolvieron en una mezcla 1:1 de diclorometano y agua (6 ml). A esta 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 24 horas. Al termino de este tiempo, la mezcla de reacción se trató con solución saturada de NH_4Cl y luego se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 15 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.

Método B. En un tubo de microondas de vidrio de 30 mL se colocó el correspondiente dialquino terminal (1,39 mmol) y la glucosilazida **4** (1,39 mmol), yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.4 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.8 eq) en 6 mL de solución EtOH – H_2O (3:1). La reacción se calentó empleando radiación de microondas (MW) durante 60 min a 100°C. Al termino de este tiempo la reacción se extrajo con DCM y 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 7.98 (s, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.99 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.17 (dd, *J* = 9.8, 4.7 Hz, 1H), 4.88 (dd, *J* = 4.7, 3.6 Hz, 1H), 4.46 (dd, *J* = 9.8, 5.6 Hz, 1H), 4.25 (dt, *J* = 6.5, 5.5 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 1H), 3.13 (s, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.24 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 146.95, 132.63, 130.94, 125.55, 121.81, 120.36, 113.86, 110.09, 104.34, 83.45, 79.27, 78.30, 77.92, 75.72, 66.16, 63.30, 26.72, 26.34, 26.21, 24.87.

Metodología general para la síntesis de los bistriazoles (6) y (9)

En un tubo de microondas de vidrio de 30 mL se colocó el correspondiente dialquino terminal (1,39 mmol) y la glucosilazida ***4*** (1,39 mmol), yoduro de cobre (CuI) (9.27 mg, 0.4 eq) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (0.016 mL, 0.8 eq) en 6 mL de dimetilformamida (DMF).

La reacción se calentó empleando radiación de microondas (MW) durante 30 min a 100°C. Al termino de este tiempo la reacción se extrajo con DCM y 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.

***Bistriazol* (*6*).** Siguiendo la metodología general se obtuvo un sólido blanco, 74%. Pf: 110-112 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.33 (td, *J* = 1.7, 0.5 Hz, 1H), 8.09 (s, 2H), 7.84 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2H), 7.51 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.00 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 5.21 (dd, *J* = 9.8, 4.6 Hz, 2H), 4.90 (dd, *J* = 4.6, 3.5 Hz, 2H), 4.52 (dd, *J* = 9.8, 5.4 Hz, 2H), 4.29 (dt, *J* = 6.6, 5.6 Hz, 2H), 4.12 (q, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.04 (dd, *J* = 8.8, 6.6 Hz, 2H), 3.66 (dd, *J* = 8.8, 5.7 Hz, 2H), 1.71 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 1.26 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.31, 131.12, 129.32, 125.50, 122.94, 120.33, 113.83, 110.00, 104.24, 79.28, 78.16, 75.59, 65.99, 63.08, 26.73, 26.29, 26.14, 24.87.

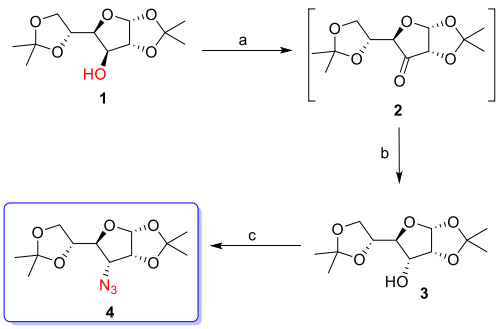
***Bistriazol* (*9*)**. Siguiendo la metodología general se obtuvo un sólido blanco, 68%. Pf: 145-147 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (s, 2H), 7.92 (s, 4H), 6.00 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 5.19 (dd, *J* = 9.8, 4.7 Hz, 2H), 4.98 – 4.77 (m, 2H), 4.50 (dd, *J* = 9.8, 5.5 Hz, 2H), 4.35 – 4.15 (m, 4H), 4.05 (dd, *J* = 8.8, 6.6 Hz, 2H), 3.70 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.26 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.27, 130.83, 130.34, 128.77, 126.15, 120.11, 113.83, 110.06, 104.32, 79.29, 78.24, 75.69, 66.09, 63.22, 26.72, 26.33, 26.20, 24.88.

Estudios de docking molecular

El software utilizado para predecir la afinidad de unión de los compuestos AutoDock Vina 1.1.2 Para los cálculos de acoplamiento molecular, la estructura cristalina de la enzima (pdb:3A4A) se descargó del Royal Collaboratory for Structural Bioinformatics, RCSB Protein Data Bank (http://www.rcsb.org/pdb/). Las moléculas de agua y los ligantes co-cristalizados se eliminaron del .pdb. La estructura del ligante se dibujó utilizando el programa ChemDraw y optimizó utilizando Avogadro 1.2.0. La preparación de los compuestos y la proteína, los átomos de hidrógeno polares y las cargas parciales (cargas de Kollman y Gasteiger) se realizaron con AutoDock Tools 1.5.6. El centro del cuadro de la cuadrícula se colocó en las coordenadas x = 21.1, y = -7.4, z = 24.2 y las dimensiones del cuadro de sitio activo se establecieron en 25 × 25 × 25 con un espaciamiento de 0.375Å. Finalmente, los resultados se visualizaron y analizaron mediante Discovery Client Studio.

Resultados y discusión

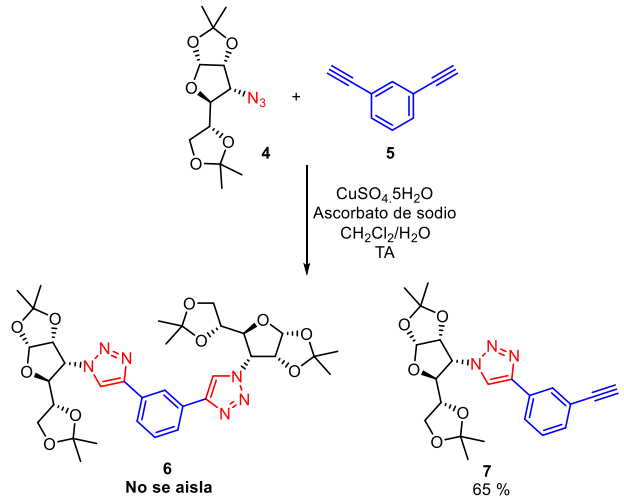
Para la síntesis de los 1,2,3-bistriazoles fue necesario preparar en primera instancia la glucosilazida que se obtuvo de la glucofuranosa **1**. El derivado de alofuranosa se preparó a partir de **1** mediante una secuencia de dos pasos que implican una oxidación del alcohol de la glucofuranosa con la subsecuente reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria formada (Esquema 1). La formación de la glucosilazida a partir de los diacetónidos **3** se llevó a cabo por la reacción con anhidrido trifluorometansulfónico en diclorometano a -10 °C. Después de 30 minutos de reacción y con el posterior tratamiento de la reacción es posible obtener un aceite de color naranja el cual fue inmediatamente disuelto en DMF y la solución resultante se hizo reaccionar con azida de sodio (NaN_3). Al término de este tiempo y después de su purificación por cromatografía en columna es posible aislar la correspondiente azida **4** en un 81% de rendimiento.



Esquema 1. Síntesis de azidas derivadas de glucofuranosa y alofuranosa. Condiciones: (a) TEMPO, TBAHS, NaOCl (cloralex); (b) $NaBH_4$, c) NaN_3.

Una vez que se prepararó la azida necesaria, se procedió a sintetizar dos nuevos 1,2,3-bistriazoles mediante reacciones de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (I) (CuAAC). En primer lugar, se probó la reacción de cicloadición entre dos equivalentes la azida **4** y un equivalente del 1,3-dietinilbenceno **5**.

Las condiciones de reacción probadas inicialmente para sintetizar el correspondiente bistriazol fueron el uso $CuSO_4.5H_2O$, ascorbato de sodio como agente reductor, en una mezcla de CH_2Cl_2-H_2O como disolvente a temperatura ambiente (Esquema **2**).



Esquema 2. Aproximación inicial para la síntesis de un 1,2,3-bistriazol con un fragmento carbohidrato.

Las condiciones de reacción probadas no fueron las adecuadas para la formación del bistriazol **6** que se esperaba, y en su lugar, se observó la formación del correspondiente monotriazol **7** que se obtiene en un rendimiento moderado y que fue identificado fácilmente a través de su estudio de RMN de ^1H en el cual se observa una señal en simple en 3.12 ppm que integra para un hidrógeno correspondiente al protón del alquino terminal (Figura 2).

Con base en los resultados anteriores, se procedió a optimizar la reacción de cicloadición probando distintas condiciones de reacción que involucran principalmente cambios en la temperatura de reacción, naturaleza del catalizador y fuente de calentamiento. La tabla 1 resume los resultados obtenidos en el proceso de optimización.

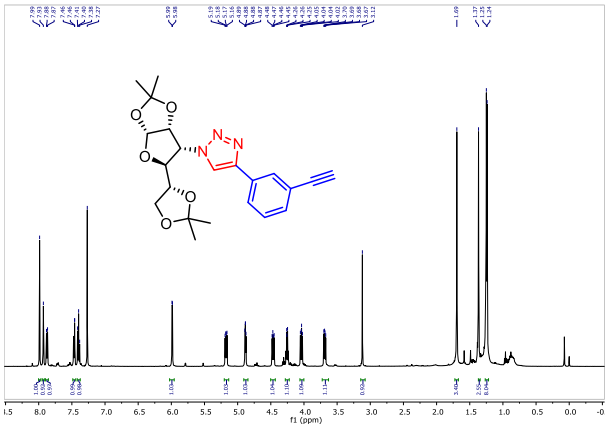
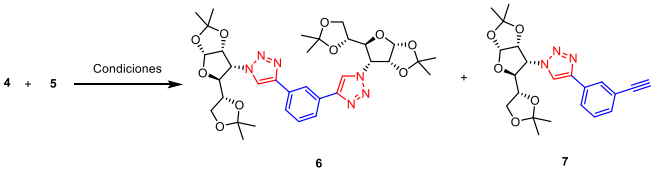


Figura 2. Espectro de RMN ^{1}H ($CDCl_3$) del compuesto **7.**

Tabla 1. Optimización de las condiciones de reacción para la sintesis de bistriazoles.



Entrada	Catalizador	Condiciones	Rendimiento
1	$CuSO_4.5H_2O$ ascorbato de sodio	H_2O/CH_2Cl_2, 25 °C, 24 hrs	**7** (65%)
2	$CuSO_4.5H_2O$ ascorbato de sodio	H_2O/Acetona, 25 °C, 24 hrs	**7** (51%)
3	$CuSO_4.5H_2O$, ascorbato de sodio	H_2O/Acetona microondas, 100 °C, 60 min	**7** (60%)
4	CuI	DIPEA $EtOH/H_2O$, microondas 100 °C, 60 min	**7** (53%) **6** (6%)
5	CuI	DIPEA, DMF, microondas, 100 °C, 30 min	**6** (74%)

Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de $CuSO_4.5H_2O$ es necesario adicionar un agente reductor para reducir la especie de Cu(II) a Cu(I), que es la especie catalítica que participa directamente en la reacción. Como muestran las entradas 1 y 2, el uso de ascorbato de sodio como agente reductor es eficiente para catalizar la reacción, sin embargo, solo fue posible aislar el respectivo monotriazol **7** en rendimientos moderados. Al parecer, una vez que se ha llevado la primera cicloadición con uno de los alquinos terminales, la segunda cicloadición se ve afectada por el efecto estérico generado por la presencia del fragmento carbohidrato.

El cambio en el disolvente no tiene un efecto positivo en la reacción incluso a tiempos más prolongados de reacción. Para evaluar el efecto de la temperatura, se decidió realizar la reacción en las mismas condiciones de la entrada 2, pero ahora con calentamiento por microondas a 100 °C durante una hora (entrada 3). Estas condiciones de reacción permiten obtener el producto en tiempos más cortos de reacción en comparación con la reacción a temperatura ambiente, pero lamentablemente solo se aisló el monotriazol **7**. Posteriormente se probaron otras condiciones empleando CuI y diisopropiletilamina (DIPEA) en una mezcla $EtOH/H_2O$ como disolvente (Entrada 4). Después de 60 min de calentamiento en microondas a 100 °C, fue posible obtener en un 53 % de rendimiento el monotriazol **7** pero en esta ocasión, también se observó la presencia del bistriazol **6**. En vista de que el disolvente jugaba un papel importante en la reacción, se probaron posteriormente las mismas condiciones de reacción, pero utilizando DMF como disolvente (Entrada 5). Con estas nuevas condiciones fue posible obtener de manera exclusiva el compuesto **6** en un 74% de rendimiento.

El bistriazol **6** fue caracterizado por RMN de ^{1}H y ^{13}C (Figuras 3 y 4). En el espectro de RMN de ^{1}H (Figura 3) se observa la señal característica del anillo de triazol en 8.09 ppm que integra para dos protones debido a la presencia de los dos anillos de este heterociclo. En la región de protones aromáticos se localizan tres señales que en total integran para cuatro protones correspondientes a los hidrógenos del sistema de benceno 1,3-disustituido. En la zona alifática se localizan 4 señales que se asignan correctamente a los 24 hidrógenos de los grupos metilos presentes en los carbohidratos. Finalmente, el juego de 7 señales restantes corresponde correctamente con los otros hidrógenos del fragmento de carbohidrato.

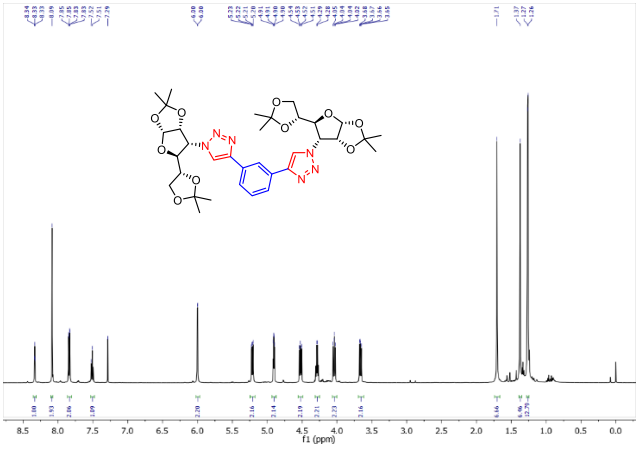


Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H ($CDCl_3$) del compuesto **6**.

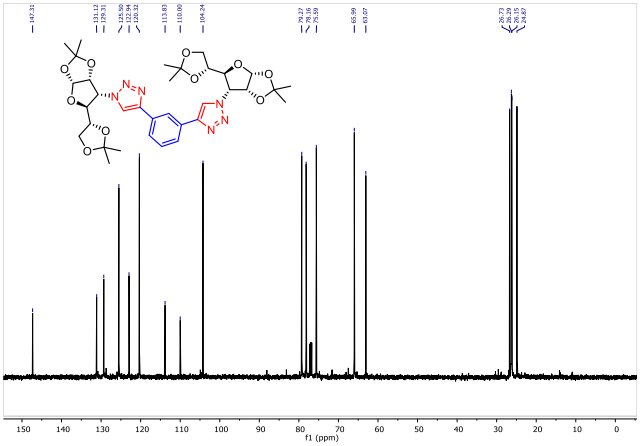
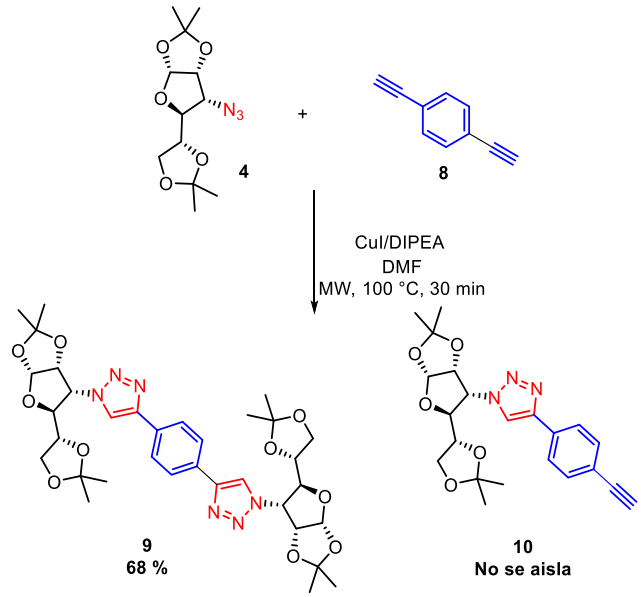


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}H ($CDCl_3$) del compuesto **7**.

Estas mismas condiciones de reacción fueron aplicadas en la síntesis del bistriazol **9** derivado de la reacción entre la glucosilazida **4** y el 1,4-dietinilbenceno **8**. La reacción procede de forma exitosa permitiendo obtener el bistriazol esperado como un sólido blanco en un 68 % de rendimiento (Esquema 3). Estos resultados son muy prometedores pues de manera general, los procedimientos para la síntesis de bistriazoles simétricos involucran la síntesis en dos etapas o bien el uso de tiempos prolongados de reacción (24-48 hrs).



Esquema 3. Síntesis del bistriazol **9**.

Posteriormente, con la finalidad de conocer el modo de unión teórico de los compuestos **6** y **9** con la estructura cristalina de la enzima α-glucosidasa (3A4A), se llevaron a cabo estudios de acoplamiento molecular (docking).

Como una primera aproximación para evaluar el posible potencial de los compuestos para actuar como inhibidores de esta enzima (Tabla 2). En términos energéticos, cuanto más negativo sea el valor de energía de interacción proteína-ligando, mejor será la afinidad de unión con el receptor. Los resultados muestran que ambos compuestos muestran una energía de afinidad superior a la encontrada para la acarbosa, el cual es un fármaco comercial que se utiliza como inhibidor de la α-glucosidasa. De los dos bistriazoles estudiados, el que muestra la mejor afinidad con el sitio receptor de la enzima es aquel que tiene como conector a un anillo de benceno 1,3-disustituido.

Tabla 2. Docking score (energía de afinidad Kcal/mol) del acoplamiento molecular de los compuestos **6** y **9** con la enzima α-glucosidasa empleando Autodock Vina**.**

	Acarbosa	**6**	**9**
Energía de afinidad (kcal/mol)	-8.8	-9.8	-8.7

El análisis del acoplamiento molecular revela que el ligante **7** forma interacciones más fuertes con el sitio activo de la enzima en comparación con el compuesto **9**.

Para **7**, se observa que ambos anillos de triazol muestran interacción con el sitio activo de la enzima a través de interacciones de puente de hidrógeno e interacciones de tipo π-catión con His280, además de que el anillo de benceno también presenta una interacción del tipo π-anión con Asp242. Adicional a estas interacciones, los aminoácidos Phe314, Lys156, Phe303 y Pro312 presentan interacciones hidrofóbicas con los grupos alquilo del fragmento de carbohidrato.

Por su parte, el compuesto **9** no muestra interacciones de puente de hidrógeno y solamente uno de los anillos de triazol muestra una interacción del tipo π-anión con Asp242 y varias interacciones de tipo hidrofóbico con Val232, His351, Phe178, Val2016 y Tyr72. A diferencia de **7**, en el caso de **9** también se observa una interacción con del tipo π-π con Tyr158.

El modo de unión teórico entre **6** y **9** con el sitio activo de la α-glucosidasa se muestra en las Figuras 5 y 6. Estos resultados muestran que este tipo de bistriazoles podrían ser moléculas de interés para su estudio *in vitro* como inhibidores de la α-glucosidasa.

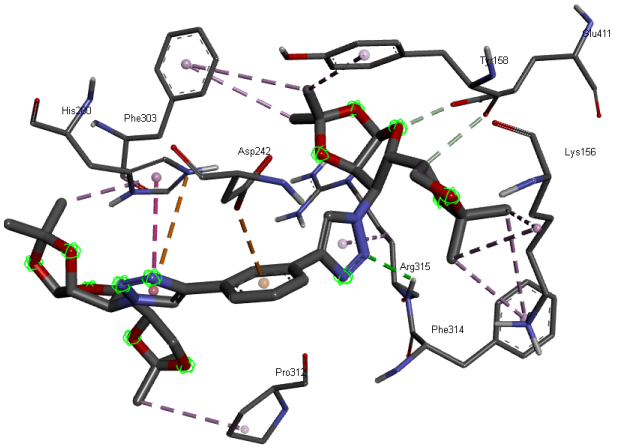


Figura 5. Representación 3D de las interacciones del compuesto **6** con la proteína **3A4A**.

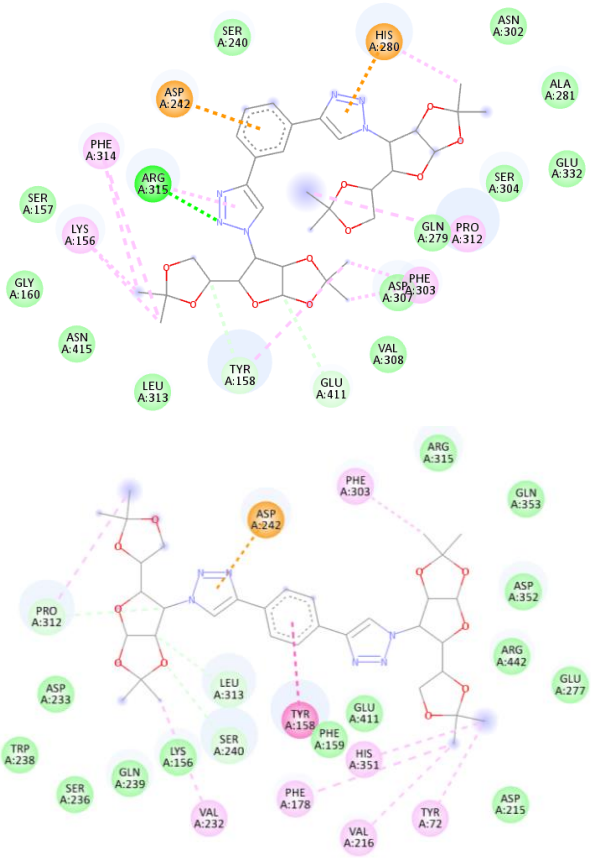


Figura 6. Representación 2D de las interacciones del compuesto **6** (*arriba*) y **9** (*abajo*) con la proteína **3A4A**.

Conclusiones

Se desarrolló una metodología para la síntesis directa de 1,2,3-bistriazoles a partir de glucosilazidas y 1,3- o 1,4-dietinilbenceno. El uso de CuI/DIPEA en DMF como disolvente y calentamiento de microondas es indispensable para la obtención selectiva de estos derivados. El empleo del sistema $CuSO_4.5H_2O$/ascorbato forma de manera selectiva los monotriazoles que pueden ser intermediarios importantes para la obtención de bistriazoles no simétricos. Los estudios de acoplamiento molecular demuestran que estás moléculas presentan interacciones relevantes con la enzima 3A4A lo que los hace buenos candidatos para su evaluación como posibles inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

Agradecimientos

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Dirir AM, Daou M, Yousef AF, Yousef LF. (2022. A review of alpha-glucosidase inhibitors from plants as potential candidates for the treatment of type-2 diabetes. *Phytochem Rev*., 21, 1049-1079.

Derosa G, Maffioli P. (2012). α-Glucosidase inhibitors and their use in clinical practice. *Arch Med Sci*., *8*, 899-906.

Fallah Z, Tajbakhsh M, Alikhani M, Larijani B, Faramarzi M.A., Hamedifar H, Mohammadi-Khanaposhtani M, Mahdavi M. (2022). A review on synthesis, mechanism of action, and structure-activity relationships of 1,2,3-triazole-based α-glucosidase inhibitors as promising anti-diabetic agents. *J. Mol. Str*., *1255*, 132469.

Ferreira S.B., Sodero A.C.R., Cardoso M.F.C., Lima E.S., Kaiser C. R., Silva Jr. F.P., Ferreira V.F. (2010). Synthesis, Biological Activity, and Molecular Modeling Studies of 1H-1,2,3-Triazole Derivatives of Carbohydrates as r-Glucosidases Inhibitors *J. Med. Chem*., *53*, 2364–2375.

Damodiran M, Muralidharan D, Perumal PT. (2009). Regioselective synthesis and biological evaluation of bis(indolyl)methane derivatized 1,4-disubstituted 1,2,3-bistriazoles as anti-infective agents. *Bioorg Med Chem Lett.,* 19, 3611-4.

Staśkiewicz A, Ledwoń P, Rovero P, Papini A.M., Latajka R. (2021) Triazole-Modified Peptidomimetics: An Opportunity for Drug Discovery and Development. *Front. Chem*., *9*, 674705.

Obtención mecanoquímica de aminas secundarias vía la reducción de iminas

Salinas Morales Silvia Lizeth, Guzmán Rangel Georgina, Salazar Peláez Mónica Liliana, Navarrete López Alejandra Montserrat, Ramírez Quirós Yara*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: yararq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4078-210X

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
23/septiembre/2023

Palabras clave:
Amina secundaria, reducción de iminas, mecanoquímica

Keywords:
Secondary amine, imine reduction, mechanochemistry

RESUMEN

En la búsqueda de procesos de síntesis más amigables con el medio ambiente, se probó la síntesis mecanoquímica de aminas secundarias derivadas de la anilina mediante la formación de iminas y su posterior reducción. Se evaluaron los efectos de los sustituyentes en el anillo aromático de los aldehídos sobre la formación de las iminas y la formación de las aminas secundarias. Se probó la reducción de las iminas con dos sistemas: borohidruro de sodio y ácido fórmico. Se probaron diferentes condiciones en la reducción con borohidruro variando el tiempo y la cantidad de metanol requerido para mejorar el rendimiento. Se lograron obtener las aminas secundarias por el proceso mecanoquímico usando borohidruro de sodio como reductor y se caracterizaron mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13.

ABSTRACT

A two-step mechanochemical synthesis of secondary amines obtained from aniline is proposed as a more environmentally friendly process. The effect on imine intermediates and secondary amine final products was evaluated for three substituted aromatic aldehydes. Reduction of imines was carried out under two systems: sodium borohydride and formic acid. For the reduction with borohydride, time and methanol volume were varied to improve the yield. The secondary amine final products obtained by the mechanochemical process with sodium borohydride reduction were characterized by proton and carbon 13 nuclear magnetic resonance techniques.

Introducción

Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco con fórmula general RNH_2, R_2NH o R_3N, donde R puede ser un grupo alquilo o arilo (McMurry, 2012). Son las bases que participan en las reacciones biológicas ácido-base (Carey, et al. 2014) y algunas de las funciones importantes en los organismos vivos son la biorregulación y la neurotransmisión. Debido a su alto grado de actividad biológica, muchas aminas se usan como fármacos y medicinas (Wade, 2017).

La aplicación de las aminas como materia prima para plásticos, agroquímicos y colorantes en la industria las convierten en uno de los grupos funcionales más importantes en química orgánica (Bavandi, 2017).

La obtención de aminas normalmente se lleva a cabo mediante procesos de síntesis convencionales como la aminación reductiva usando H_2, Ni o cianoborohidruro de sodio ($NaBH_3CN$), o bien empleando $NaBH_4$ y metanol (Morrison, 1990). Otro método de síntesis de aminas es la acilación-reducción, que implica la acilación de una amina por acción de un cloruro ácido, dando como producto una amida, y su reducción con $LiAlH_4$ para formar la amina correspondiente (Wade, 2017).

Existen dos tipos de aminación reductiva, la directa y la indirecta (Figura 1). En la directa, el compuesto carbonílico, la amina y el agente reductor se hacen reaccionar juntos en una única reacción llamada one-pot. Por otro lado, la aminación reductiva indirecta involucra la formación previa de la imina seguida por su reducción en un segundo paso de reacción (Nador, 2012).

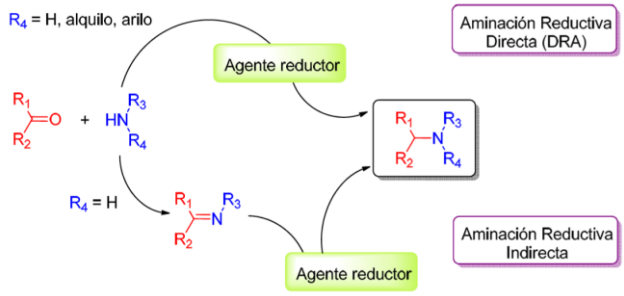


Figura 1. Tipos de aminación reductiva (Nador, 2012)

El agente reductor más utilizado en la aminación reductiva directa es el $NaBH_3CN$, que genera como subproducto el cianuro (CN^-) (Torales, 2016). El cianuro de hidrógeno y los compuestos cianúricos son venenos muy activos sobre el sistema nervioso central, el sistema más sensible del organismo a la falta de oxígeno.

Clínicamente, la ingestión entre 50 y 100 mg de cianuro de sodio o potasio es seguida de inconsciencia y paro respiratorio (Ramírez, 2010).

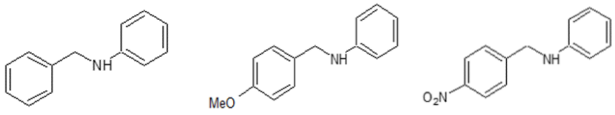
Una variación de la aminación reductiva es la llamada reacción de Leuckart-Wallach en la cual se utiliza ácido fórmico o derivados de éste como son el formiato de amonio o formamida, como agentes reductores. En general, esta reacción es aplicable a la obtención de aminas primarias y secundarias con compuestos carbonílicos y usando exceso de ácido fórmico (Oviedo, 2014; Moore, 2011).

Para el caso de las aminas secundarias, los métodos tradicionales de síntesis a menudo son problemáticos debido a las severas condiciones de reacción y rendimientos y/o selectividades químicas generalmente bajo(a)s (Salvatore et al., 2001).

Debido a que los métodos de obtención de aminas existentes emplean agentes reductores, disolventes y catalizadores que generan residuos poco amigables con el medio ambiente, existe un interés en emplear métodos de síntesis ecológicamente convenientes que además impliquen la reducción de costos, materiales y energía.

Los métodos mecanoquímicos son procesos de preparación con un alto valor de importancia desde el punto de vista de la Química Verde, pues las reacciones pueden llevarse a cabo en ausencia o en cantidades catalíticas de disolvente (Muñoz, 2022).

Como parte del interés por desarrollar metodologías de síntesis de aminas secundarias más amigables con el medio ambiente, en este trabajo se obtuvieron mediante un método mecanoquímico *N*-bencilanilina, *N*-(*p*-metoxibencil)anilina y *N*-(*p*-nitrobencil)anilina, identificadas en lo sucesivo como BAM, MXBAM y NTBAM, respectivamente (Figura 2). El proceso mecanoquímico implicó la formación de las iminas de la anilina con distintos benzaldehídos y su posterior reducción con borohidruro de sodio ($NaBH_4$) o ácido fórmico (HCO_2H).



BAM MXBAM NTBAM

Figura 2. Estructura de las aminas obtenidas por la reducción de las bencilidenanilinas.

Metodología

Para las reacciones efectuadas se utilizaron reactivos de grado analítico y material de medición de laboratorio de tipo A. Marca ALDRICH: *p*-Anisaldehído 98%, 4-nitrobenzaldehído 98%. Marca Fermont: Benzaldehído 99.8%, Anilina 99.9%. Marca MEYER: Óxido de aluminio, Alcohol metílico 99.8%. Marca PRODUCTOS QUÍMICOS MONTERREY: Éter etílico 99.9%. Marca Riedel- de Haën: Sulfato de sodio anhidro.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se midieron en un equipo Bruker Avance III HD de 400 Mhz, en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, usando muestras disueltas en cloroformo deuterado ($CDCl_3$).

Preparación mecanoquímica de las iminas

Para la obtención de las diferentes iminas se hizo reaccionar la anilina con alguno de los aldehídos siguientes: benzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído o *p*-nitrobenzaldehído (Figura 3). La anilina, el benzaldehído y el *p*-metoxibenzaldehído fueron purificados por destilación antes de su uso.

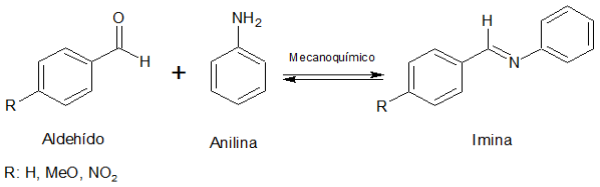


Figura 3. Reacción general para obtener las iminas.

Para cada reacción se utilizaron cantidades equimolares de la anilina y del aldehído correspondiente. La reacción se llevó a cabo en un mortero de cerámica mezclando con el pistilo ambos reactivos hasta la formación de un sólido homogéneo estable como producto de la reacción mecanoquímica. El tiempo de mezclado puede variar de 5 a 15 minutos, dependiendo del aldehído utilizado para formar la imina.

Reducción mecanoquímica de las iminas con borohidruro de sodio

Este proceso de reducción mecanoquímica se repitió para cada una de las iminas obtenidas (Figura 4).

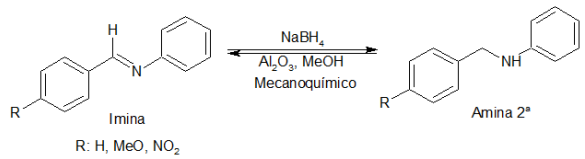


Figura 4. Reacción general de reducción de imina con borohidruro de sodio.

En un mortero de cerámica se colocó la imina, Al_2O_3 y $NaBH_4$ en una proporción de 1:1:3 mmol, respectivamente. Los reactivos se pulverizaron e integraron en el mortero hasta la obtención de una mezcla homogénea, después se agregaron 10 ml de metanol y se continuó con el mezclado durante 20 minutos más. Posteriormente, la mezcla se transfirió a un recipiente que contenía 10 ml de éter etílico, se homogeneizó con varilla de vidrio y se filtró a través de un embudo de vidrio sinterizado. El filtrado se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se eliminó por destilación simple.

Para purificar la amina secundaria, al concentrado obtenido se le añadió unas gotas de HCl para formar el clorhidrato de la amina como un producto sólido, el cual se lavó con 5 ml de éter y posteriormente se le hizo reaccionar con 0.5 ml de solución de NaOH 1 M para liberar la amina. La amina libre se extrajo con 10 mL de diclorometano y la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente por destilación para obtener la amina pura, la cual se caracterizó por resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) y de carbono (RMN ^{13}C).

Reducción de las iminas con ácido fórmico

Todas las reacciones que emplearon ácido fórmico se realizaron en la campana de extracción.

Reacción mecanoquímica

Cantidades equimolares de imina y ácido fórmico se mezclaron en mortero de cerámica hasta observar cambios significativos en el crudo de reacción, con tiempos de reacción aproximados entre 4 y 40 minutos. El producto obtenido se caracterizó por resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H). También se hizo el mismo proceso aplicando calor al mortero con una mantilla de calentamiento, identificando este proceso como método mecanoquímico combinado.

Reacción convencional de reducción mediante reflujo

En un matraz provisto de agitación magnética y condensador, se colocaron 1 mmol de la imina y 4 mmol de ácido fórmico, iniciándose la agitación y el calentamiento para mantener el reflujo a 75 °C por 1 hora y media. Pasado este tiempo a la mezcla reactante se le añadieron 15 ml de agua y una cantidad mínima de solución de NaOH, hasta alcanzar un pH de 10. La mezcla se añadió a un embudo de separación y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el filtrado se llevó al rotavapor para eliminar el disolvente.

El producto obtenido se caracterizó por resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H).

Resultados y discusión

La propuesta de síntesis de aminas secundarias derivadas de la anilina mediante un proceso mecanoquímico surgió como respuesta a la necesidad de contar con una metodología de síntesis más amigable con el medio ambiente, ya que se espera que esta síntesis se lleve a cabo sin necesidad de calentamiento, en ausencia de disolvente o con cantidades mínimas de éste y con un tiempo de reacción más corto que en el método convencional. El proceso consta de dos etapas: primero la obtención de una imina derivada de la anilina y posteriormente la reducción de esta a la amina secundaria. Como agentes reductores se probarían dos reactivos: el borohidruro de sodio, que es un reactivo muy utilizado como reductor, y el ácido fórmico, poco utilizado como reductor pero que, en caso de lograrse la reducción, tendría la ventaja de generar sólo como residuo dióxido de carbono, facilitando la recuperación de la amina secundaria.

Con la finalidad de comparar el posible efecto de los sustituyentes en el anillo aromático del aldehído sobre la síntesis de las aminas secundarias, se seleccionaron tres aldehídos: el benzaldehído (sin sustituyente en el anillo aromático), el *p*-metoxibenzaldehído (con un sustituyente activante) y el *p*-nitrobenzaldehído (con un sustituyente desactivante).

Obtención de las iminas a partir de la anilina y los diferentes aldehídos

Anteriormente ya se había estudiado la síntesis mecanoquímica de las iminas de la anilina con los aldehídos mencionados (Ramírez-Quirós et al., 2017), observándose que los sustituyentes en los aldehídos sí influían en el tiempo de formación de las iminas. La *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina se formaba en menor tiempo que la *N*-bencilidenanilina y la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina en un tiempo ligeramente mayor que esta última.

En la experimentación realizada en este trabajo se observó nuevamente la misma tendencia en los tiempos de formación de las iminas, requiriendo de menor tiempo (5 minutos) la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina (NTBIM), un poco más de tiempo (7 minutos) la *N*-bencilidenanilina (BIM) y la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina (MXBIM) necesitó mayor tiempo (15 minutos).

En el mortero, la evolución de la reacción de formación de iminas se observa por la aparición de un sólido de consistencia cremosa y desaparición de la anilina líquida.

Las iminas sólidas obtenidas se muestran en la figura 5.

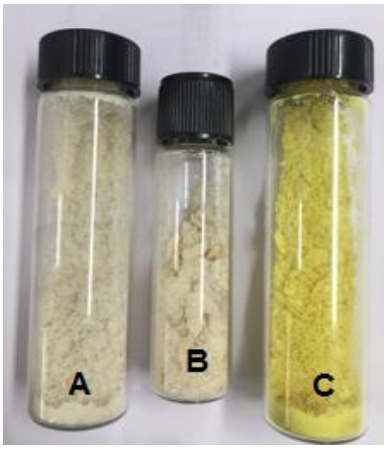


Figura 5. A. Bencilidenanilina B. *p*-Metoxibencilidenanilina C. *p*-Nitrobencilidenanilina.

Las iminas se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^{1}H) y de carbono (RMN ^{13}C). Para asignar de manera inequívoca los protones aromáticos se realizaron experimentos de correlación homonuclear (COSY) y heteronuclear (HSQC).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-bencilidenanilina (Figura 6) presentó en 7.19 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al carbono del grupo imino (e), en 7.20 ppm la señal del hidrógeno *para* al carbono del grupo imino (g), en 7.36 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo imino (f), en 7.42 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* y *para* al nitrógeno del grupo imino (b,a), en 7.87 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al nitrógeno del grupo imino (c) y en 8.40 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imino (d).

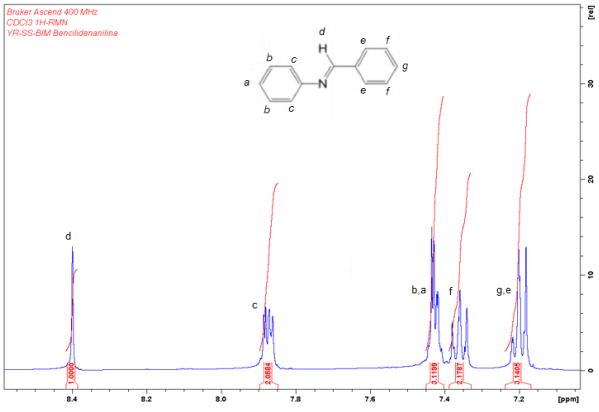


Figura 6. Espectro de RMN ^{1}H experimental de la *N*-bencilidenanilina (BIM).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina (Figura 7) presentó en 3.79 ppm la señal del *O*-metilo (g), en 6.93 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo imino (f), en 7.17 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al nitrógeno del grupo imina (c), en 7.19 ppm la señal del hidrógenos *para* al nitrógeno del grupo imina (a), en 7.35 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al nitrógeno del grupo imina (b) , en 7.81 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al carbono del grupo imina (e) y en 8.33 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imina (d).

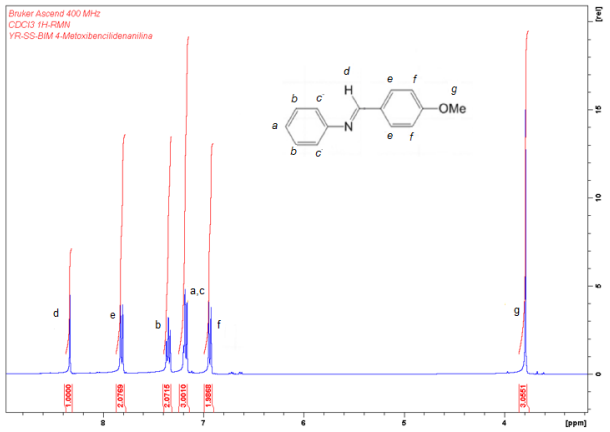


Figura 7. Espectro RMN ^{1}H experimental de la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina (MXBIM).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina se muestra en la figura 8.

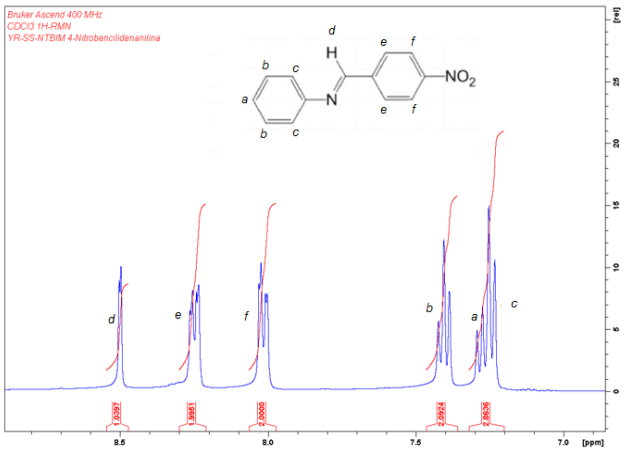


Figura 8. Espectro RMN ^{1}H experimental de la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina (NTBIM).

Se puede apreciar en la figura 8, que en 7.24 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al nitrógeno del grupo imina(c), en 7.27 ppm la señal del hidrógeno *para* al nitrógeno del grupo imina (a), en 7.40 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo imino (b), en 8.01 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al grupo nitro (e) , en 8.25 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al grupo nitro (f) y en 8.50 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imina (d).

Reducción de las iminas

Reducción con borohidruro de sodio

La reducción de las iminas con borohidruro de sodio se llevó a cabo mediante el proceso propuesto por Kazemi y colaboradores (Kazemi et al., 2008), que se realiza colocando la imina, Al_2O_3 y $NaBH_4$ en una proporción de 1:1:3 mmol, respectivamente, 5 gotas de metanol y se mezclan los reactivos en el mortero durante 5 minutos.

En nuestra experiencia, se observó que bajo dichas condiciones no se alcanzaban a completar las reacciones de reducción, puesto que en los espectros de RMN ^{1}H de los crudos de reacción se encontraban todavía las señales de las iminas. Se calculó la proporción en la que se encontraban la imina y la amina secundaria en cada uno de los crudos de las reacciones de reducción, tomando como referencia la señal alrededor de 8.4 ppm asignada al protón del grupo imino y la señal alrededor de 4.3 ppm que corresponde a los hidrógenos bencílicos de la amina secundaria.

Para el caso de la reducción de la *N*-bencilidenanilina, la relación imina/amina fue de 3.24/1; para la reacción de la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina, la relación imina/amina fue de 1.6/1 y para la reducción de la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina, la relación imina/amina fue de 55/1. , es decir, esta última imina casi no reaccionó.

Como resultado de lo anterior, se estableció un diseño experimental para encontrar las mejores condiciones del proceso de reducción de las iminas, que consideró como variables el tiempo de reacción y la cantidad de metanol adicionado, usando como modelo a la *N*-bencilidenanilina.

Los experimentos mostraron que el incremento en el tiempo de reacción, y en la cantidad de metanol adicionado, favorecen la formación de la amina secundaria. Así, se determinó que las mejores condiciones para la reducción de 3 mmol de la imina son 20 minutos de reacción y 10 mL de metanol.

Con los cambios en la metodología Kazemi y colaborares, se llevó a cabo la reducción de las tres iminas sintetizadas para producir sus respectivas aminas secundarias, observándose que las condiciones de reacción que se establecieron funcionaron en todos los casos y se obtuvieron las aminas secundarias como productos sólidos (Figura 9).

Figura 9. Aminas secundarias obtenidas, de izquierda a derecha: *N*-bencilanilina, *N*-(*p*-metoxibencil)anilina y *N*-(*p*-nitrobencil)anilina.

Todas las aminas se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^{1}H) y de carbono (RMN ^{13}C). También se realizaron experimentos de correlación homonuclear (COSY) y heteronuclear (HSQC) para asignar de manera inequívoca los protones aromáticos.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-bencilanilina (Figura 10) presentó en 4.05 ppm la señal correspondiente al protón del grupo amina (d), en 4.33 ppm la señal de los hidrógenos del grupo metileno (e), en 6.64 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al nitrógeno del grupo amino (c), en 6.72 ppm la señal correspondiente al hidrógeno aromático *para* al nitrógeno del grupo amino (a), en 7.17 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al nitrógeno del grupo amina (b), en 7.27 ppm la señal del hidrógeno *para* al carbono del grupo amino (h), en 7.34 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo amino (g), en 7.36 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al carbono del grupo amino (f).

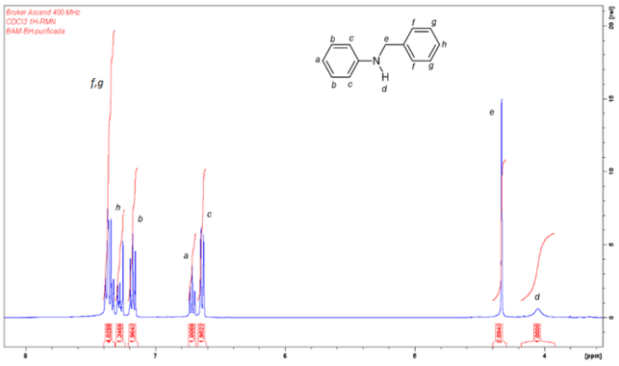


Figura 10. Espectro de RMN ^{1}H de la *N*-bencilanilina (BAM).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-(*p*-metoxibencil)anilina (Figura 11) presentó en 3.79 ppm la señal del grupo metilo (h), en 3.94 ppm la señal correspondiente al protón del grupo amina (d), 4.24 ppm la señal de los hidrógenos del grupo metileno (e), en 6.63 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al nitrógeno del grupo amino (c), en 6.70 ppm la señal correspondiente al hidrógeno aromático para al nitrógeno del grupo amino (a), en 6.87 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono bencílico (g), en 7.17 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al nitrógeno del grupo amino (b) y en 7.28 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al carbono del grupo amino (f).

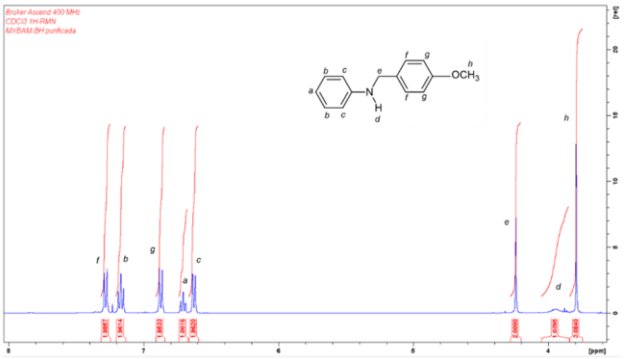


Figura 11. Espectro de RMN ^{1}H de la *N*-(*p*-metoxibencil) anilina (MXBAM).

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de la *N*-(*p*-nitroxibencil)anilina se exhibe en la figura 12.

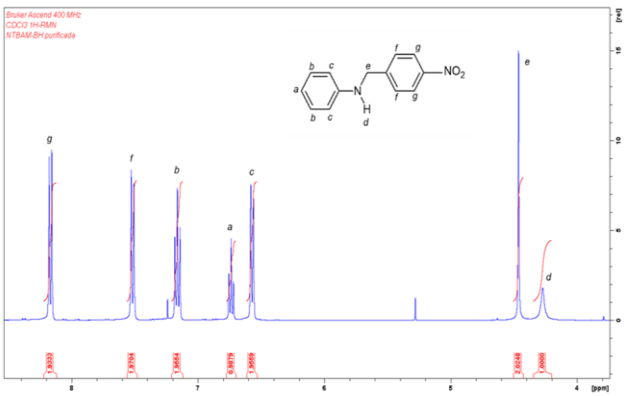


Figura 12. Espectro de RMN ^{1}H de la *N*-(*p*-nitrobencil)anilina (NTBAM).

Se puede apreciar en la figura 12, que en 4.27 ppm la señal correspondiente al protón del grupo amina (d), en 4.46 ppm la señal de los hidrógenos del grupo metileno(e), en 6.57 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al nitrógeno del grupo amino (c).

En 6.74 ppm la señal correspondiente al hidrógeno aromático *para* al nitrógeno del grupo amino (a), en 7.16 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al nitrógeno del grupo amina (b), en 7.52 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al carbono del grupo amino (f) y en 8.17 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono bencílico (g).

Reducción con ácido fórmico

La combinación del método mecanoquímico con la reducción usando el ácido fórmico resultaba ser una alternativa novedosa para la síntesis de aminas secundarias, vía la formación y reducción de iminas, ya que el método mecanoquímico podía llevarse a cabo en ausencia de disolvente y el proceso de reducción con ácido fórmico debía producir solamente la amina y CO_2, reduciendo la generación de residuos durante el proceso.

Para llevar a cabo la reducción mecanoquímica de las iminas con ácido fórmico se colocaron cantidades equimolares de la imina y el agente reductor en un mortero de cerámica, se pulverizaron y mezclaron hasta observar un cambio significativo en la mezcla de reacción, pasando a una consistencia más seca y pastosa. Los tiempos de mezclado necesarios para la observación de este cambio fueron de 15 min para la BIM, 40 min para la MXBIM y 4 minutos para la NTBIM. Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) de los crudos de las reacciones de reducción de las iminas BIM, MXBIM y NTBIM, en donde no se observó la señal alrededor de 4.3 ppm de los hidrógenos bencílicos de las aminas secundarias y en cambio, se apreciaba todavía la señal del protón del grupo imino, alrededor de 8.2 ppm, en todos los casos. En la figura 13 se muestran los espectros de RMN ^{1}H de la *N*-bencilidenanilina antes de la reacción con el ácido fórmico (A) y del crudo de la reacción de reducción (B), donde se puede observar que las señales más intensas corresponden aún a las señales características de la imina. Estos resultados llevaron a la conclusión de que bajo las condiciones de reacción ejecutadas no procede la reducción.

Considerando la posibilidad de que la energía de activación para la reacción de reducción con ácido fórmico no se hubiera alcanzado con las condiciones anteriormente descritas, se repitió el proceso de reducción mecanoquímica de la *N*-bencilidenanilina calentando el mortero a 70 °C. Bajo estas condiciones tampoco se observaron en el espectro de RMN ^{1}H las señales de la amina secundaria y había una mezcla de señales diversas, entre ellas algunas que sugerían presencia de anilina y benzaldehído.

Se probó además la reacción de reducción de la *N*-bencilidenanilina con ácido fórmico reflujando la mezcla de reacción a 75 °C durante 1 hr 30 min, donde nuevamente en el espectro de RMN ^{1}H no se observaron las señales de la amina secundaria.

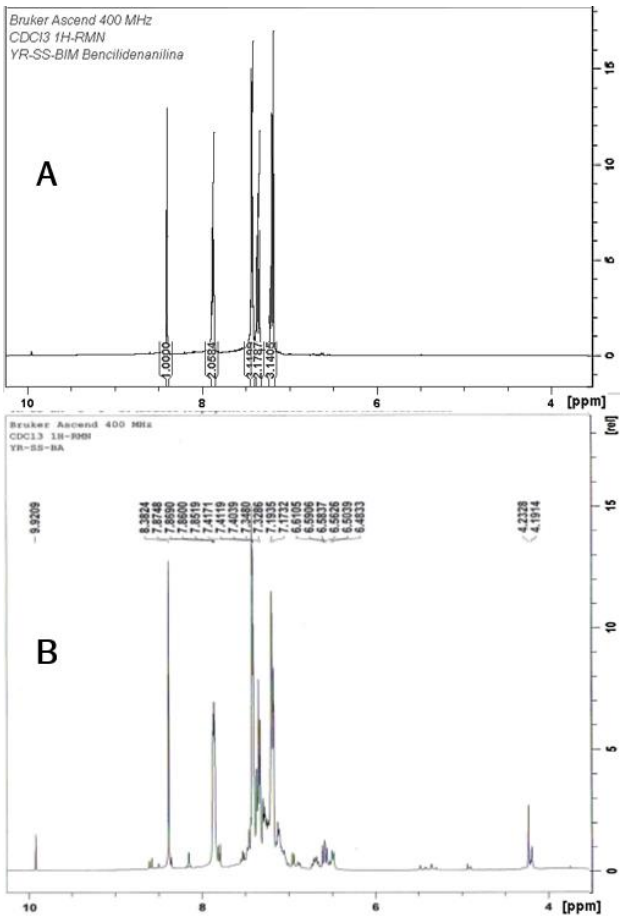


Figura 13. A. Espectro de RMN ^{1}H de la *N*-bencilidenanilina (BIM). B. Espectro de RMN ^{1}H del crudo de reacción de la reducción con ácido fórmico de la *N*-bencilidenanilina.

Conclusiones

Se lograron establecer las condiciones de reacción para obtener las aminas secundarias: *N*-bencilanilina, *N*-(*p*-metoxibencil)anilina y *N*-(*p*-nitrobencil)anilina mediante un proceso mecanoquímico, usando como reductor el borohidruro de sodio.

Se confirmó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y de ^{13}C, y experimentos de correlación homonuclear y heteronuclear, la formación de las iminas BIM, MXBIM y NTBIM y las aminas BAM, MXBAM y NTBAM.

Los sustituyentes en los aldehídos sí tienen un efecto en el tiempo de formación de las iminas, siendo la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina la que se formó en el menor tiempo y la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina en un tiempo mayor a las otras.

Los experimentos de reducción bajo las condiciones de Kazemi y colaboradores, sugirieron que también hay un efecto de los sustituyentes sobre la reactividad de las iminas, siendo la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina la menos reactiva y la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina la más reactiva.

Las reacciones de reducción de las iminas BIM, MXBIM y NTBIM usando ácido fórmico no dieron lugar a las aminas secundarias, por lo que aún queda probar otras condiciones de reacción como el orden de adición de los reactivos, los tiempos de reacción y la posibilidad de usar microondas, entre otras.

Agradecimientos

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-Azcapotzalco, por permitir la medición de los espectros de resonancia de los compuestos sintetizados en el presente trabajo.

Referencias

Bavandi, Hossein, Shiri, Ali, & Tavakkoli, Haman. (2017). NANO-SIZED La0.5 Ca0.5 CoO_3 -Mediated reduction by $NaBH_4$ of Aryl nitriles to bis-(benzyl) amines. *Journal of the Chilean Chemical Society,* 62(1), 3330-3334.

Carey Francis A., Giuliano Robert M. (2014). Química Orgánica, 9na. Ed. McGraw-Hill, p.858.

Kazemi, F., Kiasat, A. R., & Sarvestani, E. (2008). Practical reduction of imines by $NaBH_4$/alumina under solvent-free conditions: An efficient route to secondary amine. *Chinese Chemical Letters*, 19(10), 1167–1170. doi: 10.1016/j.cclet.2008.06.043

McMurry, J. (2012). Química orgánica (8a. ed.). México D.F.: Cengager Learning Editores, p.944.

Moore, M. L. (2011). The Leuckart Reaction. *Organic Reactions*, 301-330. doi:10.1002/0471264180.or005.07

Morrison R.T. (1990). Química Orgánica, 5ta. Ed. Pearson.

Muñoz Tecocoatzi, M. F., Páez Franco, J. C., Coyote Dotor, G., Dorazco González, A., Miranda Ruvalcaba, R., Morales Morales, D., & Germán Acacio, J. M. (2022). Mecanoquímica: una herramienta importante en la reactividad en el Estado Sólido: *Mechanochemistry: an important tool in solid-state reactivity. TECNOCIENCIA Chihuahua*, *16*(2), e973. https://doi.org/10.54167/tch.v16i2.973

Nador F.G. (2012). Nanopartículas de metales no nobles como catalizadores en síntesis orgánica. Estudio de dispersiones sobre polímeros y soportes inorgánicos. [Tesis doctoral, Universidad nacional del sur]. https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/51/Tesis%20Doctoral%20de%20Nador%20%20Texto%20parcial.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Oviedo Diaz C. D. (2014). Estudio de la reacción entre β-(4-hidroxifenil) etilaminas y aldehídos no enolizables competencia entre las reacciones de Betti y de Pictet-Spengler. Tésis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia.

Ramírez, Augusto V., (2010). Toxicidad del cianuro: Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Anales de la Facultad de Medicina*, *71*(1), 54-61. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1025-58320100001000011&lng=es&tlng=.

Ramírez-Quirós Y., Ortiz Romero Vargas M. E., Hernández Alcalá A. (2017). Obtención de bencilidenanilinas mediante un proceso mecanoquímico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 2, 595-600.

Salvatore, R. N., Yoon, C. H., & Jung, K. W. (2001). Synthesis of secondary amines. *Tetrahedron,* 57(37), 7785–7811. doi:10.1016/s0040-4020(01)00722-0

Torales Gómez, Eréndira. (2016). Preparación de catalizadores de paladio soportados en hidrotalcita: su uso en hidrogenación de iminas y reacción de Hec". (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000744333

Wade L. G (2017). Química orgánica, 9na. Ed. Pearson, p. 872.

Química de Superficies

Incorporación del óxido de hierro en alúmina por el método de precipitación

Vite Palacios Salma Lizeth, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, García Víquez Andy Eliu, Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx ORCID: 0000-0002-4699-1087

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
30/octubre/2023

Palabras clave:
Óxido de hierro, catalizador soportado, alúmina

Keywords:
Iron oxide, supported catalyst, alumina

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta el estudio de la síntesis de catalizadores heterogéneos con óxido de hierro y soportados en dos diferentes tipos de alúmina. Se empleó el método de síntesis por precipitación con dos diferentes agentes precipitantes: urea e hidróxido de amonio sobre dos soportes de alúmina comercial con morfologías y diferentes tamaños de partícula, con el fin de identificar la mejor superficie para soportar el óxido metálico. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por técnicas convencionales. Se concluyó que después de emplear diferentes métodos de incorporación del Fe en alúmina y con base a los resultados de caracterización se determinó que el mejor método es el de precipitación usando como agente precipitante la urea, dado que permitió tener un mayor porcentaje de hierro impregnado en el soporte manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del óxido de hierro en fase hemetita sobre la alúmina.

ABSTRACT

This research work presents the synthesis of heterogeneous catalysts with iron oxide and supported on two different types of alumina. The precipitation synthesis method was used with two different precipitating agents: urea and ammonium hydroxide on two commercial alumina supports with different morphologies and particle sizes, in order to identify the best surface to support the metal oxide. The catalysts obtained were characterized by conventional techniques. It was concluded that after using different methods for incorporating Fe into alumina and based on the characterization results, it was determined that the best method is precipitation using urea as a precipitating agent, since it allowed having a higher percentage of iron impregnated in the support maintaining the crystalline structure of the support and also a good distribution of the iron oxide in the hematite phase on the alumina.

Introducción

Los catalizadores soportados de óxidos metálicos se utilizan ampliamente en las industrias de petróleo, de químicos, y de control de la contaminación. Sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas son altamente influenciadas por varios factores tales como la cantidad y la naturaleza de los óxidos metálicos, los métodos de preparación, el pH de la solución de impregnación y la temperatura de secado y calcinación (Yassir et al., 2007).

Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica (Di Prinzio & NG Lee, 2008), por lo anterior, la alúmina (Al_2O_3) es un sólido comúnmente empleado como soporte para la síntesis de catalizadores que en combinación con diversos metales permite la formación de catalizadores eficientes. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es un óxido altamente refractario, presenta temperaturas de fusión de 2400°C, es insoluble en agua y solo se disuelve lentamente con en ácidos y bases con calentamiento debido a su carácter anfotérico. La alúmina ocurre en una variedad de formas, presenta dureza de 9 en la escala de dureza de Mohs (Bertrand et al., 2003).

Por otra parte, la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro se ha desarrollado intensamente, no solo por su interés científico fundamental, sino también por sus múltiples aplicaciones tecnológicas, dentro de las cuales destacan aplicaciones medio ambientales como remediación y tratamientos de agua mediante eliminación de contaminantes (Escobaro et al, 2019). De esta manera gracias a sus propiedades fisicoquímicas como su gran área superficial, baja toxicidad, facilidad de síntesis y viabilidad económica, hace que la síntesis de los catalizadores a base de óxidos de hierro sea un procedimiento simple, ambientalmente amigable, económico y prometedor para aplicaciones tanto en la industria química como farmacéutica (Escobaro et al, 2019).

Para la síntesis de catalizadores metálicos existe una amplia variedad de métodos entre los que destacan la impregnación por humedad incipiente y el método de precipitación, siendo este último el utilizado en este proyecto. El método de agente precipitante es un método común para la síntesis de catalizadores en casos donde la síntesis se realiza a partir de sales de hierro diluidas en un medio básico e inerte. La base desprotona los ligandos hidratados que rodean los cationes de hierro y forma ligandos hidroxilo, para posteriormente producirse la condensación y formación del óxido (Escobaro et al, 2019).

Este proyecto de investigación se centra en la síntesis de catalizadores heterogéneos en fase sólida, mediante el método de agente precipitante el cual permitirá la búsqueda de las mejores condiciones para la síntesis de un catalizador a base de Fe soportado en alúmina comercial, considerando el porcentaje de incorporación y lograr una mejor distribución de las partículas del óxido metálico sobre el soporte.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Con el fin de encontrar el método idóneo para obtener un catalizador con especies de óxido de hierro (principalmente hematita) soportado en alúmina comercial se probó el método de precipitación con dos diferentes agentes, los cuales se describen a continuación, y se usaron dos diferentes soportes de alúmina, el primero fue Al_2O_3 1 (Aluminium oxide, calcined, +325 mesh, Sigma-Aldrich), y el segundo fue Al_2O_3 2 (Aluminium oxide, +350 mesh, Merck).

Método 1

Con el método 1 se obtuvo el catalizador A, para el que se agregó 1.0016 g de alúmina (Al_2O_3 1) en un vaso de precipitado en el cual primero se le agregó 1 mL de la solución de NH_4OH como agente precipitante del hierro y posteriormente 0.6 ml de la solución de $Fe(NO_3)_3$.

Después de la preparación, se llevó a ultrasonido durante 5 minutos para lograr una mejor dispersión del hierro en la alúmina. Se dejó secar a temperatura ambiente por 5 días, al lograrse un secado completo se procedió a hacer el lavado hasta que el agua de lavado ya no presentó coloración.

La muestra fue secada por un día a una temperatura de 80°C, posteriormente la muestra fue calcinada en la mufla a 250°C durante 2 h con una velocidad de 5°C/min.

Método 2

Con el método 2 se obtuvo el material denominado B y se preparó agregando 1.0024 g de alúmina 1 en un vaso de precipitado en el cual primero se le agregó 0.6 mL de la solución de nitrato de hierro y posteriormente se agregó 1 mL de NH_4OH.

Después de la preparación, se llevó al ultrasonido durante 5 minutos para tener una mejor dispersión del hierro en la alúmina. Se dejó secar a temperatura ambiente por 5 días y se procedió a hacer el lavado, secado y calcinado como en el método anterior.

Método 3

Se pesó 1.0046 g de Al_2O_3 1, en un vaso de precipitado donde se agregó 0.6 mL de la solución de Fe, consecutivamente se le agregó una gota de HCl y se llevó al equipo de ultrasonido. Posteriormente se le agregó 1mL del agente precipitante de NH_4OH y se llevó nuevamente al equipo de ultrasonido por 5 minutos. Para esta muestra se repitieron nuevamente los pasos de los métodos anteriores después de ser impregnados con la solución de Fe. Después de la calcinación se le realizó una impregnación sucesiva con el mismo método de impregnación con las mismas cantidades de reactivos y a las mismas condiciones de operación. Con el método 3 se obtuvo el material denominado C.

Método 4

Se pesaron 1.0042 g de Al_2O_3 1, a la cual se le añadió 1.2 mL de la solución de Fe. Para este método se modificó el agente precipitante, usando ahora CH_4N_2O (urea) a 2 M, se agregaron 2 mL de esta solución. Se llevó al rotavapor para homogeneizar las soluciones y se mantuvo a 30°C por 12 horas, posteriormente se elevó la temperatura de 67°C en el rotavapor durante media hora. Pasado el tiempo de reacción se lavó y secó la muestra. Se dejó en la estufa por 24 horas. Después del secado se metió a la mufla a 250°C por 2 h a una velocidad de 5°C/min. Con el método 4 se obtuvo el material denominado D.

Método 5

Se prepararon dos catalizadores siguiendo el procedimiento del método 4 con algunas pequeñas variantes:

a. Método 5A

Se tomó 1.0130 g de $Al_2O_3$1, se adicionó 1.2 mL de la solución de Fe y 2 mL de urea y se llevó al rotavapor por 15 minutos para homogeneizar. Después se dejó en reposo durante toda una noche. Posteriormente se elevó la temperatura de 80°C por 30 minutos. Finalmente se lavó, seco y calcinó a las mismas condiciones que los métodos anteriores. Con el método 5A se obtuvo el material denominado EA.

b. Método 5B

Se tomó 1.0052 g de $Al_2O_3$1, se le adicionó 1.2 mL de la solución de Fe y se llevó al rotavapor por 15 minutos para homogeneizar, después se agregaron 2 ml de urea y se llevó al rotavapor por 30 minutos a 80°C. A diferencia del método EA este no se dejó en reposo durante toda la noche. Finalmente se lavó y se dejó secando en la estufa por 24 horas.

Al ver una falta de coloración en la muestra, se realizó una impregnación sucesiva en la cual se le agregaron las mismas cantidades de $Fe(NO_3)_3$ y urea. Nuevamente se pasó al rotavapor por 30 minutos a 80°C y se repitieron los mismos pasos de lavado y secado. Igualmente se procedió a calcinar a las mismas condiciones que en los métodos anteriores. Con el método 5B se obtuvo el material denominado EB.

Método 6

Se pesó 1 g de Al_2O_3 2 en un matraz de bola, se le añadió 1.2 mL de la solución de Fe y 2 mL de la solución de urea. Se pasó al rotavapor a temperatura ambiente y se mezclaron durante 15 minutos. Posteriormente, se dejó reposar 12 h a temperatura ambiente. La muestra se volvió a colocar en el rotavapor a una temperatura de 80°C por 30 minutos, esto con la finalidad de que la urea se descomponga y precipite al Fe se prosiguió con el lavado del material y secado por 24 h a una temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de secado, el material se trasladó a la mufla para su calcinación a 250°C, por 2 h y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de una temperatura inicial de 25°C. Con el método 6 se obtuvo el material denominado FuN. En la tabla 1 se describen los diferentes materiales obtenidos.

Tabla 1. Descripción de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos.

Catalizador	Método	Descripción del método	Tipo de Alúmina
A	1	Agente precipitante NH_4OH con solución de Fe en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
B	2	Solución de Fe con agente precipitante NH_4OH en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
C	3	Agente precipitante NH_4OH y acidificación con HCl en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
D	4	Agente precipitante urea (CH_4N_2O) en rotavapor por 15 min a T=33°C	Al_2O_3 1
EA	5A	Agente precipitante urea (CH_4N_2O) y reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 15 min.	Al_2O_3 1
EB	5B	Agente precipitante urea (CH_4N_2O) y sin reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 30 min, e impregnación sucesiva.	Al_2O_3 1
FuN	6	Agente precipitante urea (CH_4N_2O) y reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 30 min.	Al_2O_3 2

Caracterización de catalizadores

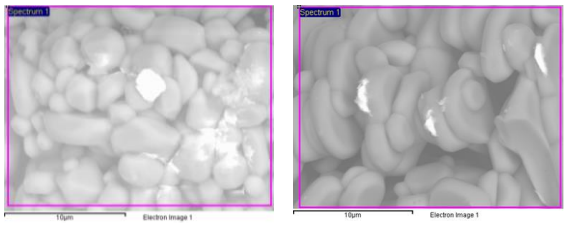
Para la caracterización base de todos los catalizadores sintetizados se utilizó el equipo Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, este microscopio cuenta con un detector de electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y con un detector de energía dispersiva de rayos X para obtener el análisis elemental (MEB/EDX).

Solo el catalizador que presentó la mayor carga metálica y mejor distribución sobre el soporte de alúmina fue caracterizado por otras técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF) y análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Resultados y discusión

Resultados del catalizador A

En la figura 1 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador A obtenido por el método 1, en las figuras 1a, 1b se muestran las micrografías a 1000 y 5000 aumentos y en la figura 1c, el porcentaje en peso del análisis elemental y en la figura 1d el mapeo para el Fe.



Element	Weight%	Atomic%
C K	2.18	3.59
O K	49.82	61.62
Al K	46.91	34.40
Fe K	1.09	0.39
Totals	100.00	

c

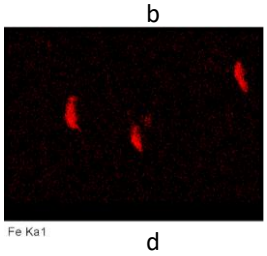
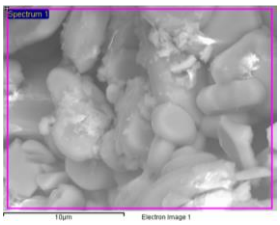


Figura 1. MEB/EDX del catalizador A, (a) Micrografías a 1000X, (b) Micrografía a 5000X, (c) Análisis elemental por EDX y (d) Mapeo de Fe.

El análisis de MEB permitió observar la presencia del Fe en el soporte, con un porcentaje en peso cercano al 1% en algunas zonas, sin embargo, la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte de acuerdo a lo mostrado en el mapeo elemental ya que se observaron zonas con un alto contenido de Fe y granos de alúmina sin presencia del metal.

Resultados del catalizador B

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador B obtenido por el método 2, en la figura 2a se muestra la micrografía a 5000 aumentos, y en las figuras 2b y 2c el análisis por EDX, los porcentajes en peso y el espectro correspondiente.



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.30	8.54
O K	50.57	61.18
Al K	40.43	29.00
Fe K	3.70	1.28
Totals	100.00	

b

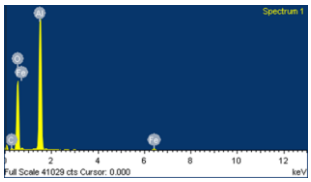
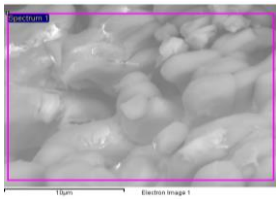


Figura 2. MEB/EDX del catalizador B, (a) Micrografías a 5000X, (b) Análisis elemental por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El MEB/EDX demostró la baja presencia de Fe sobre la alúmina, en la mayor parte del soporte no se encontró presencia del metal, sin embargo, en las zonas donde se observó se presentó como cúmulos de metal.

Resultados del catalizador C

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador C obtenido por el método 3, en la figura 3a se muestra la micrografía a 5000X y en las figuras 3b y 3c los resultados del análisis por EDX.



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.84	12.03
O K	30.20	46.67
Al K	27.44	25.14
Fe K	36.51	16.16
Totals	100.00	

b

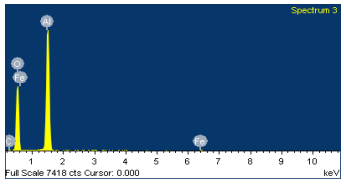


Figura 3. Caracterización por MEB/EDX del catalizador C, (a) Microrafía a 5000X, (b) Análisis elemental por EDX, (c) Espectro de EDX.

Nuevamente la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte de acuerdo a lo mostrado en la micrografía y en el EDX.

Resultados del catalizador D

En la figura 4 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador D obtenido por el método 4, en la figura 4a se presenta la micrografía del soporte de alúmina y en las figuras 4b y 4c se presentan micrografías a una magnificación de 5000X y en las figuras 4d se presentan micrografías a una magnificación de 1000X.

El análisis MEB mostró claramente la morfología de la alúmina, y permitió observar que en algunos granos se distribuyó bastante bien el hierro sobre la alúmina (figura 4b), sin embargo, en otras zonas se observó que no había hierro (figura 4c) o estaba concentrado en ciertos puntos (figura 4d).

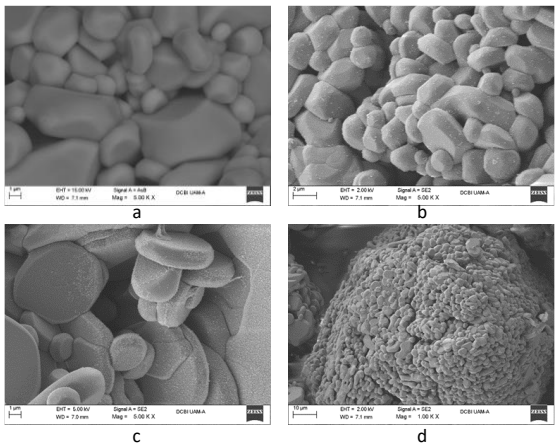


Figura 4. (a) Micrografía del soporte de alúmina, (b) y (c) Micrografía a 5000X, del catalizador D, (d) Micrografía a 1000X del catalizador D.

Resultados del catalizador EA

En la figura 5 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador EA obtenido por el método 5A, en la figura 5a y 5d se muestran micrografías a 5000X de dos diferentes zonas del catalizador y en las figuras 5b y 5e los resultados del análisis elemental por EDX y en las figuras 5c y 5f el mapeo para el Fe.

El análisis MEB/EDX mostró una buena distribución de las partículas de hierro, sin embargo, algunas zonas al igual que en los materiales preparados por los métodos anteriores, tuvieron una mayor presencia de hierro, por ejemplo, de hasta 3.36 % en peso, y en algunas otras zonas solo alcanzó solo el 0.21 % en peso.

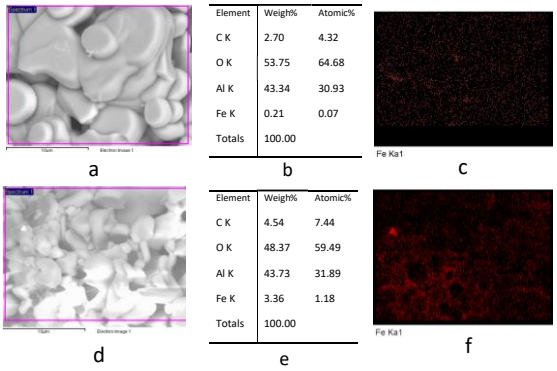


Figura 5. MEB/EDX del catalizador EA, (a) y (d) Micrografías, (b) y (e) Análisis elemental, (c) y (f) Mapeo de Fe.

Resultados del catalizador EB

En la figura 6 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador EB obtenido por el método 5B, en la figura 6a y 6c se muestran las micrografías y en las figuras 6b y 6d los resultados del análisis por EDX: porcentajes en peso y el mapeo.

El MEB mostró que la presencia del hierro fue por cúmulos, es decir, solo se concentró en ciertas partes del soporte, lo cual dio como resultado una baja distribución encontrando muchas zonas de la alúmina sin presencia de hierro.

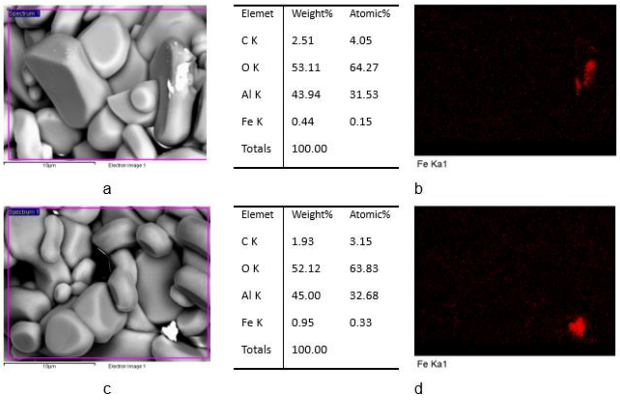


Figura 6. MEB/EDX del catalizador EA, (a) y (c) Micrografías, (b) y (d) Análisis elemental y Mapeo de Fe.

Resultados del catalizador FuN

En la figura 7 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador FuN obtenido por el método 6, en la figura 7a se muestran las micrografías y en las figuras 7b los resultados del análisis por EDX y en la figura 7c, el mapeo de los tres elementos de la muestra.

En análisis MEB mostró una buena impregnación del hierro sobre la alúmina alcanzando cantidades de hasta 5.15% en peso. Igualmente se observó que el hierro tuvo una muy buena distribución sobre la alúmina (figura 7c), no hubo presencia de cúmulos del metal significativos lo cual demostró que este método ha sido el más adecuado para la síntesis del catalizador.

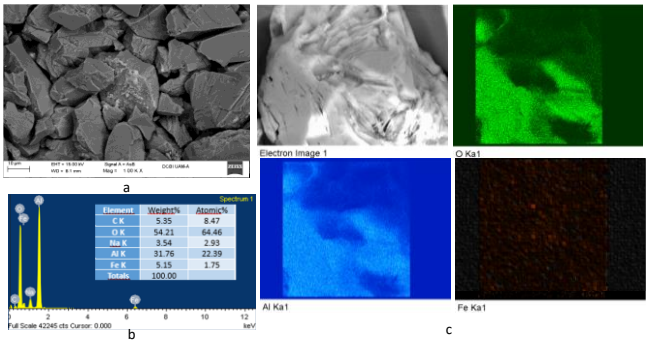


Figura 7. MEB/EDX del catalizador FuN, (a) Micrografía, (b) Análisis elemental y (c) mapeo elemental.

A este catalizador (FuN) sintetizado por método 6, también fue caracterizado por las técnicas de caracterización: el IRTF, RTP y DRX para comprobar la presencia de los grupos funcionales y la estructura del material respectivamente.

En la figura 8, se presenta el resultado del análisis IRTF, en donde se presenta el espectro del soporte de alúmina y del catalizador FuN, el espectro del catalizador presenta bandas de mayor intensidad con respecto a la alúmina y no se observa ninguna banda extra por la presencia del óxido de hierro.

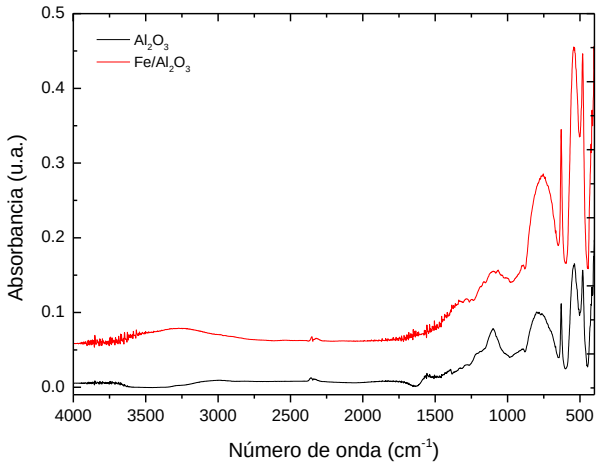


Figura 8. Espectros de IRTF del catalizador FuN y del soporte de alúmina.

Las bandas anchas a 3433 cm^{-1} son indicativas de agua adsorbida en los catalizadores, y su presencia fue confirmada por la banda de deformación a 1634 cm^{-1}. Las bandas a 760 y 556 cm^{-1} corresponden al modo de vibración del octaedro AlO_6 (Ji et al., 2012). La región de 1300-400 cm^{-1} indica la vibración del marco de la celda de red (unidad T-O-T, T es tetraedro AlO_4) y las bandas a 802 cm^{-1} corresponden a vibraciones Al-O. No se encontraron bandas relacionados con el óxido de hierro en los catalizadores (Wei et al., 2012; Safari et al., 2016, Cui et al., 2019).

En la figura 9, se presenta el resultado del análisis DRX, tanto del soporte de alúmina como del catalizador FuN, el difractograma del catalizador presenta picos del patrón de difracción del Fe, que coinciden con los picos de difracción de la alúmina, por lo que estos presentan una mayor intensidad. los picos del patrón de difracción de Fe_2O_3 que coinciden son en el ángulo 2θ= 33.117°, 35.604° y 49.401° que corresponden a los planos (104), (110) y (024) respectivamente (Cui et al., 2019, Du et al., 2022) y lo que se observa es que estos presentan una mayor intensidad con respecto a los picos del soporte de alúmina, los picos del patrón de difracción de especie Fe_3O_4 que coinciden son en el ángulo 2θ= 35.6°, 44.4° y 57°, que corresponden a los planos (311), (400) y (511) respectivamente (Loh et al., 2008).

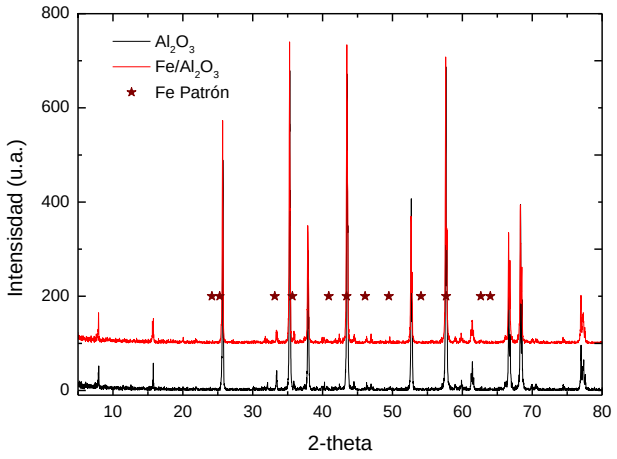


Figura 9. Difractogramas de DRX del catalizador FuN y del soporte de alúmina.

En el análisis de RTP se presenta en la figura 10, en el gráfico se observan dos picos de consumo de hidrógeno, de acuerdo a lo reportado por Zielinski, et al., la reducción del Fe_2O_3 ocurre como una reacción de dos pasos:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$$

Por lo que, el pico en torno a 300°C corresponde a la reducción a Fe_3O_4 y el segundo pico a la reducción a Fe metálico (Zielinski, et al., 2010).

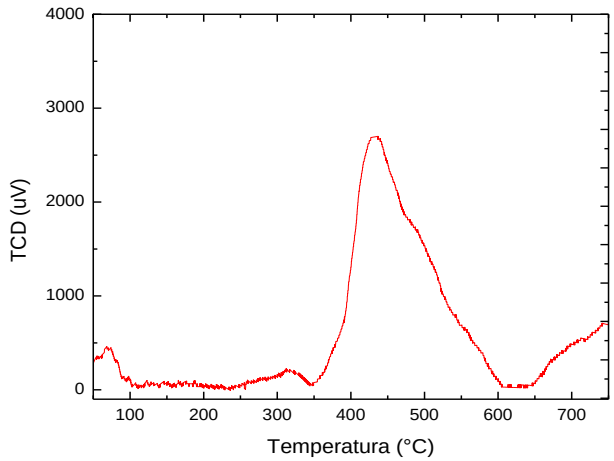


Figura 10. Análisis de RTP del catalizador FuN.

Conclusiones

Se logró encontrar el método más adecuado para la síntesis de un catalizador de hierro soportado en alúmina, siendo el método seis, el que permitió tener la mayor cantidad de hierro impregnado en el soporte manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del metal sobre la alúmina.

Con el estudio de TPR se demostró que el óxido de hierro se depositó en el soporte como hematita (Fe_2O_3), sin embargo, sería recomendable corroborarlo por el estudio de XRD haciendo un análisis más detallado sobre el material.

Además, aún se podría probar diferentes porcentajes de incorporación de Fe a la alúmina y, además probar diferentes temperaturas de calcinación, con el fin de determinar la fase más estable del óxido de hierro, para así poder contar con un mejor catalizador de óxido de hierro soportado en alúmina, a ser usado por ejemplo en reacciones de oxidación de especies orgánicas contaminantes presentes tanto en aire como en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Bertrand, G., Filiatre, C., Mahdjoub, H., Foissy, A., & Coddet, C. (2003). Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. *Journal of the European Ceramic Society*, *23*(2), 263–271. https://doi.uam.elogim.com/10.1016/S0955-2219(02)00171-1

Cui R., Ma S, Wang J. & Sun S. (2019). NO oxidation over Fe-based catalysts supported on montmorillonite K10, g-alumina and ZSM-5 with gas-phase H_2O_2. *Chemosphere*, Vol. 234, 302-309.

Di Prinzio, Anna y NG Lee, Yolanda. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de y-alúmina. *Rev. Fac. Ing*. UCV [online]. 23(4),47-54.

Escobaro A. M., Pizzioa L. R., Romanelli G. P. (2019). Catalizadores Magnéticos basados en Óxidos de Hierro: síntesis, propiedades y aplicaciones. *Ciencia en Desarrollo,* 10(1), 79-101.

Ji, G., Li, M., Li, G., Gao, G., Zou, H., Gan, S., Xu, X., 2012. Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like g-AlOOH and g-Al_2O_3 superstructures from oil shale ash. Powder Technol. 215e216, 54-58.

Loh K., Lee Y., Musa A., Salmah A. & Zamri I. (2008). Use of Fe_3O_4 Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Sensors. 8.

Safari, J., Zarnegar, Z., Hekmatara, H. (2016). Green synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and survey their magnetic properties. Synth. React. Inorg. Met. 46, 1047-1052.

Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., Deng, X. (2012). Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. Procedia Eng. 27, 632-637.

Yassir, N. A., Van Mao, R. L. (2007). Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties. *Applied Catalysis A: General*. 317, 275-283.

Zielinski, J., Zglinicka, I., Znak, L., Kaszkur, Z., (2010). Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen. *Applied Catalysis A: General,* 381, 191–196.

Incorporación de Rutenio en alúmina por impregnación húmeda vs precipitación

García Víquez Andy Eliu, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Vite Palacios Salma Lizeth, Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: trm@azc.uam.mx ORCID: 0000- 0002-1635-8520

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
30/octubre/2023

Palabras clave:
Rutenio,
catalizador soportado,
alúmina

Keywords:
Ruthenium,
supported catalyst,
alumina

RESUMEN

Ante la búsqueda de un buen catalizador de rutenio soportado en alúmina para ser usado en reacciones de oxidación catalítica; este trabajo de investigación se centra en la síntesis de catalizadores heterogéneos a base de rutenio y soportados en dos diferentes tipos de alúmina. Los métodos empleados fueron el de impregnación húmeda incipiente y el de precipitación con urea con algunas variantes y los soportes empleados fueron alúmina comercial con morfologías y diferentes tamaños de partícula. Los materiales fueron caracterizados por técnicas convencionales como DRX, MEB, IRTF, DTP. Después de estudiar diferentes métodos de incorporación del Ru en alúmina y con base a los resultados de caracterización se determinó que el mejor método es la impregnación húmeda incipiente con lavado de agua caliente para la eliminación de cloro ya que presentó la mejor distribución y contenido del metal.

ABSTRACT

In search of a good alumina-supported ruthenium catalyst to be used in catalytic oxidation reactions; this research work focuses on the synthesis of heterogeneous catalysts based on ruthenium and supported on two different types of alumina. The methods used were incipient wet impregnation and urea precipitation with some variants and the supports used were commercial alumina with different morphologies and particle sizes. The materials were characterized by conventional techniques such as DRX, SEM, IRTF, DTP. After studying different methods of incorporating Ru into alumina and based on the characterization results, it was determined that the best method is incipient wet impregnation with hot water washing to eliminate chlorine since it presented the best distribution and content of the metal.

Introducción

Un catalizador soportado consiste en una fase activa dispersa sobre un soporte. La forma para reducir o eliminar la aglomeración térmica de las partículas es mediante la fijación de esta a la superficie de un soporte térmicamente estable (Campanati et al., 2003).

Dentro de las propiedades deseables de un material a ser usado como soporte catalítico, están poseer una elevada superficie específica, alta estabilidad térmica, dentro de un intervalo dado de temperatura, estabilidad química (resistencia al envenenamiento), y finalmente, resistencia mecánica, (evitar el desgaste), entre otras más (Di Prinzio & NG Lee, 2008).

En este proyecto se utilizó el óxido de aluminio (Al_2O_3) también conocido como alúmina, sirve como materia prima para una amplia gama de productos cerámicos avanzados y como agente activo en el procesamiento químico (Britannica, 2018). La alúmina, se emplea en muchas aplicaciones industriales tales como adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos, debido a que presenta una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie.

Por otra parte, el Rutenio pertenece a los metales del grupo del platino, es un metal precioso, poco abundante y de alto costo, tiene numerosos usos industriales en la electrónica, química y metalurgia (Guibaldo et al., 2014).

Los catalizadores de rutenio han sido objeto de diversos estudios debido a su relevancia en los procesos de hidrotratamiento, agente oxidante y material de adsorción. Estas características dependen en gran medida de la dispersión del metal sobre el material de soporte (Betancourt et al., 1997).

Para la síntesis del catalizador por el método de impregnación, es indispensable identificar las tres etapas determinantes:

- Impregnación: En donde el soporte se pone en contacto durante un periodo de tiempo determinado, con una disolución que contiene el metal precursor.
- Secado del soporte: Donde es removido el solvente que permanece en el interior de los poros.
- Activación del catalizador: esta etapa el catalizador se puede activar ya sea por calcinación o reducción (Coria, 2013).

Para incorporar el metal en el soporte se utiliza el método de impregnación húmeda donde se emplea un exceso de solución sobre el soporte, y la mezcla se mantiene un determinado periodo de tiempo en agitación para luego filtrar y secar el material.

En este método la solución que contiene el metal precursor se transfiere al interior de los poros por medio de difusión, así la carga de metal no solo se verá favorecida por el volumen vacío de los poros sino también por la cantidad de metal que puede ser adsorbido en la superficie del soporte (Pinna, 1998).

En este proyecto se sintetizaron catalizadores con partículas de rutenio soportados en óxido de aluminio (Al_2O_3) por los métodos de impregnación húmeda y precipitación, con el fin de elucidar el mejor método de incorporación del Ru en la alúmina, considerando el porcentaje de incorporación y la mejor distribución de las partículas metálicas sobre el soporte.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Con el fin de encontrar el método idóneo para obtener un catalizador de rutenio soportado en alúmina se probaron diversos métodos los cuales se describen a continuación, utilizando dos diferentes soportes de alúmina, el primero fue óxido de aluminio, calcinado, +325 mesh, (Sigma-Aldrich) denominado *Al_2O_3 1* y el segundo fue un óxido de aluminio +350 mesh, (Merck) denominado *Al_2O_3 2*.

Método 1

Con el método 1 se obtuvo el catalizador RuAc, para el que se agregó 1.0085 g de alúmina (*Al_2O_3 1*) en un matraz de bola en el cual primero se le agregó 1.2 ml de la solución de cloruro de rutenio III ($RuCl_3$) y posteriormente 2 ml de urea como agente precipitante del rutenio. Se llevó al rotavapor durante 15 minutos para homogeneizar las soluciones y se mantuvo a 25°C. Después de la preparación, se dejó reposar durante una noche para lograr una mejor dispersión del rutenio en la alúmina. Se sometió a un tratamiento en el que se pasó nuevamente al rotavapor a una temperatura de 67°C durante media hora para que precipitaran las partículas de rutenio. Se procedió a hacer el lavado hasta que el agua de lavado ya no presentó coloración. La muestra fue llevada a la estufa por un día a una temperatura de 80°C, posteriormente la muestra fue calcinada en la mufla a 250°C durante 2 h con una velocidad de 5°C/min.

Método 2

Con el método 2 se obtuvo el material denominado RuN y se preparó utilizando la alúmina utilizada anteriormente en el método 1, cambiando el tratamiento pasando a la impregnación húmeda incipiente. Se colocó en una caja Petri agregando 0.6 ml de la solución de cloruro de rutenio III, agitando lentamente hasta ver que la *Al_2O_3 1*, quede completamente humedecida con esta solución.

La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, posteriormente se procedió a hacer el lavado y secado por 24 h a una temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de secado, el material se calcinó a 250°C, por 2 h y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Método 3

Este catalizador fue sintetizado por el método de impregnación húmeda incipiente cambiando el tipo de alúmina pasando ahora con la alúmina de la marca Merck (*Al_2O_3 2*). Se colocó 1.0176 g de alfa alúmina en una caja Petri, el cual se impregnó con 0.6236 g de solución de cloruro de rutenio III, agitando suavemente hasta lograr una humedad homogénea. La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, posteriormente se procedió a hacer el lavado y secado por 24 h a una temperatura de 80°C, posteriormente se calcinó a las mismas condiciones descritas en los métodos anteriores. Con el método 4 se obtuvo el material denominado 2RuN.

Método 4

Se pesó 1.0081 g de alfa alúmina (*Al_2O_3 2*) y se le agregaron 0.6038 g de la solución de $RuCl_3$ en una caja Petri, agitando suavemente hasta lograr una humedad homogénea. La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, como la muestra anterior contenía cloro para este método se procedió a hacer un lavado con agua caliente para eliminar el exceso de cloro. Para corroborar que hubo una eliminación de cloro se colocaron gotas de $AgNO_3$ en el agua de lavado, se procedió al secado a temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de secado, el material se trasladó a la mufla para su calcinación. Esta muestra fue denominada como 3RuN. En la tabla 1 se describen los diferentes materiales obtenidos:

Tabla 1. Descripción de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos.

Catalizador	Método	Descripción del método	Tipo de Alúmina
RuAc	1	Agente precipitante con urea en rotavapor.	Al_2O_3 1
RuN	2	Impregnación húmeda incipiente sobre el material RuAc.	Al_2O_3 1
2RuN	3	Impregnación húmeda incipiente cambiando el tipo de alúmina.	Al_2O_3 2
3RuN	4	Impregnación húmeda incipiente y lavando con agua caliente.	Al_2O_3 2

Caracterización de catalizadores

Para la caracterización base de todos los catalizadores sintetizados se utilizó el equipo Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, este microscopio cuenta con un detector de electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ERd) y con un detector de energía dispersiva de rayos X para obtener el análisis elemental (EDX). Solo el catalizador que presentó la mayor carga metálica y mejor distribución sobre el soporte de alúmina fue caracterizado por otras técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF) y Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Resultados y discusión

Resultados del catalizador RuAc

En la figura 1 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador RuAc obtenido por el método 1, en las figuras 1a, 1b se muestran las micrografías, en las figuras 1c, 1d el análisis por EDX.

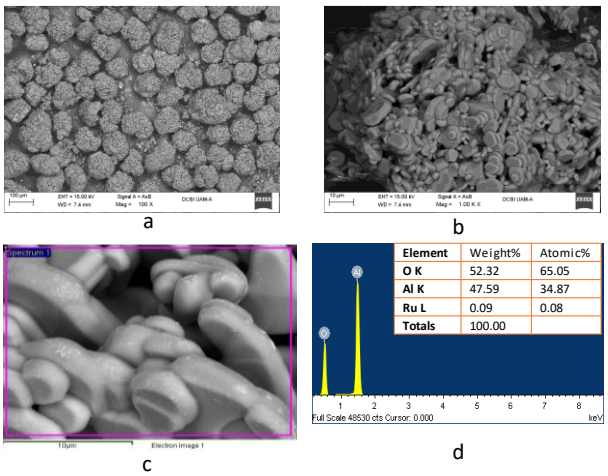


Figura 1. MEB/EDX del catalizador RuAc, (a) Micrografías a 100X, (b) Micrografías a 1000X, (C) Superfice analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El análisis de EDX mostró que el Ru se impregnó en un porcentaje muy bajo sobre el soporte de alúmina, por lo que este material, se usó para probar el método 2.

Resultados del catalizador RuN

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador RuN obtenido por el método 2, en las figuras 2a, 2b y 2c se muestran las micrografías, y en particular en la figura 2b (obtenida con electrones retrodipersados) se observan zonas muy brillantes en donde hay grandes cantidades del metal, tal como se comprobó con el análisis EDX (ver figura 2 d).

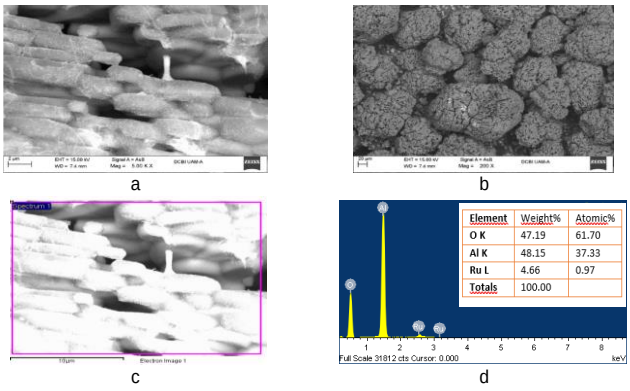


Figura 2. MEB/EDX del catalizador RuN, (a) Micrografía a 5000X, (b) Micrografía a 200X, (C) Superfice analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El análisis de EDX permitió corroborar un porcentaje en peso cercano al 4.6% de Ru en ciertas regiones del material, demostrando que la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte, ya que se observaron zonas sin presencia del Ru.

Resultados del catalizador 2RuN

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador 2RuN obtenido por el método 3, en las figuras 3a, 3b y 3c se muestran las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados y en la figura 3d el análisis por EDX con los porcentajes en peso y el espectro correspondiente.

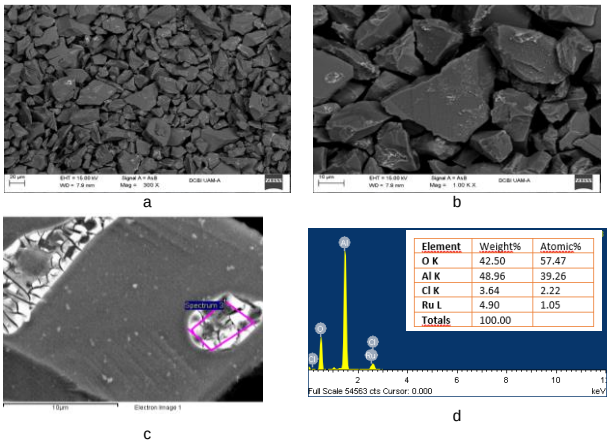


Figura 3. MEB/EDX del catalizador 2RuN, (a) Micrografías a 100X, (b) Micrografías a 1000X, (C) Superfice analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX

El MEB/EDX demostró en general una alta presencia de Ru sobre la alúmina, en la mayor parte del soporte se puede apreciar que hubo una mejor distribución del metal (regiones brillantes en las figuras 3a y 3b) en comparación al método anterior.

Sin embargo, hay zonas donde se observó cúmulos de metal que muestran que hay una gran cantidad de Ru, además que también hay una alta presencia de cloro.

Resultados del catalizador 3RuN

En la figura 4 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador 3RuN obtenido por el método 4, en las figuras 4a, 4b Y 4c se muestran las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados, en la figura 4d los resultados del análisis por EDX.

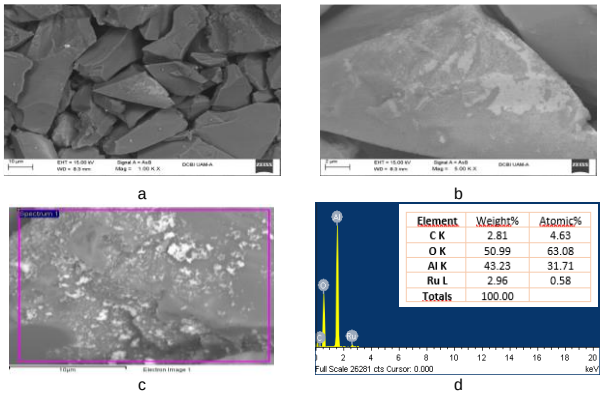


Figura 4. MEB/EDX del catalizador 3RuN, (a) Micrografía a 1000X, (b) Micrografía a 5000X, (C) Superfice analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

En análisis MEB mostró una buena impregnación del rutenio sobre la alúmina alcanzando cantidades un poco más estables en todo el soporte rondando el 3% en peso. Igualmente se observó que el rutenio tuvo una muy buena distribución sobre la alúmina, con este método no hubo presencia de cúmulos del metal significativos, con lo cual se puede sugerir que este método ha sido el más adecuado para la síntesis del catalizador.

Este catalizador (3RuN) sintetizado por método 4, también fue caracterizado por las técnicas de caracterización: DRX, IRTF y RTP para completar la caracterización fisicoquímica de este material a ser usado como catalizador.

En la figura 5, se presenta el resultado del análisis DRX, tanto del soporte de alúmina como del catalizador 3RuN, el difractograma del catalizador presenta picos del patrón de difracción del Ru, que coinciden con los picos de difracción de la alúmina, de los picos característicos de las partículas de rutenio metálico solo el pico alrededor de 2θ = 44,08° (101) de la estructura cristalina del rutenio metálico (archivo JCPDS n.º 06-0663) (Suryawanshi et al., 2015), coincide con uno de los picos de difracción de la alúmina, por lo que éste presenta una mayor intensidad.

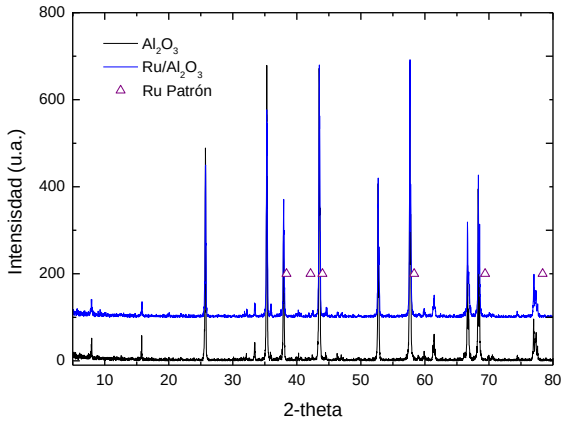


Figura 5. Difractogramas de DRX del catalizador 3RuN y del soporte de alúmina.

En la figura 6, se presenta el resultado del análisis IRTF, en donde se presenta el espectro del soporte de alúmina y del catalizador 3RuN, el espectro del catalizador presenta bandas de mayor intensidad con respecto a la alúmina y no se observa ninguna banda extra por la presencia del óxido de rutenio.

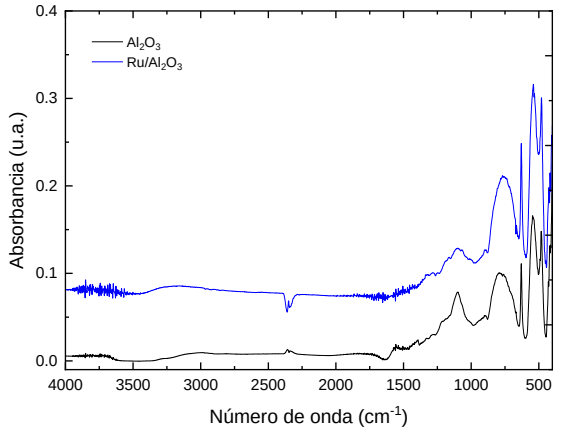


Figura 6. Espectros de IRTF del catalizador 3RuN y del soporte de alúmina.

En el análisis de RTP se presenta en la figura 7, en el gráfico se observan dos picos de consumo de hidrógeno, el pico a baja temperatura (100-150°C) corresponde probablemente a la reducción oxicloruro de rutenio (Mazzieri et al., 2003) y el segundo pico en torno 200°C, correspondiente a la reducción del RuO_2 (Damiani et al., 1986). El primer pico (150°C) indica que el cloro no se ha eliminado completamente después de la calcinación del material a 250°C, esto se puede sugerir porque Mazzieri y colaboradores (2003) comprobaron por análisis XPS que aparece una nueva especie de rutenio deficiente en electrones a 280.9 eV, que se puede asignar a Ru en el oxicloruro de rutenio.

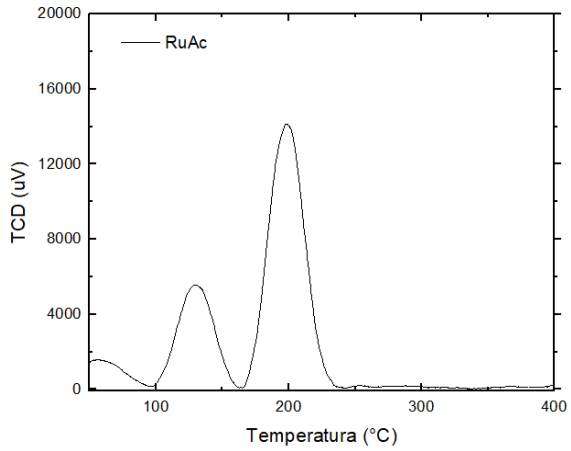


Figura 7. Analisis por RTP del catalizador 3RuN.

Conclusiones

Todos los métodos empleados permitieron incorporar rutenio en los diferentes soportes de alúmina, pero solo el método 4 por impregnación húmeda y lavado con agua caliente fue el que permitió tener la mayor cantidad de rutenio impregnado en el soporte de alúmina sin calcinar, manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del metal sobre la alúmina, por lo que se concluye que se logró encontrar el método más adecuado para la síntesis de un catalizador de rutenio soportado en alúmina.

La caracterización fisicoquímica permite confirmar que el material 3RuN cuenta con las propiedades de un catalizador con rutenio como especie activa para reacciones de oxidación.

Pero aún falta trabajo por hacer como, por ejemplo: Es necesario probar diferentes porcentajes de incorporación de Ru a la alúmina, también probar diferentes temperaturas de calcinación, con el fin de determinar la fase más estable del rutenio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Betancourt P., Rives A., Hubaut R., Scott C., Goldwasser J. (1998). A study of the ruthenium-alumina system. *Applied catalysis A: General*, 170, 307-314.

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. (2018). Alúmina Enciclopedia Britannica.
https://www.britannica.com/science/alumina

Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 77, 299-314.

Coria Aguilar, M. G. (2013). Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-Precipitación con Urea soportados en zeolita Faujasita. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Edo de Hidalgo]. https://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/13891/Tesis.417137.pdf?sequence=1

Damiani, D. E., Perez Millan E. D., Rouco A.J. (1986), SiO_2-supported Ru-Cu Catalysts: A TPR Study. *Journal of Catalysis*, 101, 162-168.

Di Prinzio, A. y NG Lee, Y. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de y-alúmina. *Rev. Fac. Ing. UCV* [online]. 23, 47-54.

Guibaldo C., De Micco G., Bohé A. (2014). Cinética de cloracion del RuO_2 con Cl_2 gaseoso entre 725°C y 850°C. *Asociación Argentina de Materiales*.

Mazzieri V., Coloma F., Arcoya A., L'Argentie`re P. & Fígoli N. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al_2O_3 catalysts. *Applied Surface Science*, 210, 222–230.

Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preperation. *Catalysis Today*. 41, 127-137.

Suryawanshia Y., Chakrabortya M., Jauharib S., Mukhopadhyayc S., Shenoyc K. & Send D. (2015). Selective Hydrogenation of Dibenzo-18-crown-6 ether over Highly Active Monodisperse $Ru/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Nanocatalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis,* 10 (1), 23-29.

Incorporación de hematita a una zeolita natural mexicana

Correa Caballero Emmanuel Eduardo, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Garay-Rodríguez Maritza Estela, Fernández-Sánchez Lilia, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva El Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx ORCID: 0000-0002-4699-1087

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
13/octubre/2023

Palabras clave:
Óxido de hierro,
zeolita,
adsorción

Keywords:
Iron oxide,
zeolite,
adsorption

RESUMEN

Ante los problemas de contaminación por la presencia de especies químicas en agua es necesario desarrollar materiales que sean eficientes para tal fin. En trabajos previos, se ha reportado que algunas especies de hierro son ideales para remover especies contaminantes, por lo que el propósito del presente trabajo de investigación es preparar un material adsorbente con una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita del estado de Oaxaca, modificada con hematita, dicha modificación se realizó por el método de impregnación-precipitación con urea y posteriormente el material se sometió a diferentes temperaturas de calcinación (250, 350 y 600°C) con el fin de encontrar el material con mayor porcentaje de especies de hierro en fase hematita, lo cual se demostró con los estudios de caracterización por XRD, SEM/EDS, FTIR y TPR. Los resultados mostraron que el material calcinado a 350°C, fue el que presentó el mayor contenido de óxidos de hierro en fase hematita.

ABSTRACT

Given the problems of contamination due to the presence of chemical species in water, it is necessary to develop materials that are efficient for this purpose. In previous works, it has been reported that some iron species are ideal for removing contaminating species, so the purpose of this research work is to prepare an adsorbent material with a natural Mexican clinoptilolite-type zeolite from the state of Oaxaca, modified with hematite, Said modification was carried out by the impregnation-precipitation method with urea and later the material was subjected to different calcination temperatures (250, 350 and 600°C) in order to find the material with the highest percentage of iron species in the hematite phase. , which was demonstrated with the characterization studies using different conventional techniques. The results showed that the material calcined at 350°C, was the one that presented the highest content of iron oxides in the hematite phase.

Introducción

Existen adsorbentes, como: el carbón activado, arcillas, alúmina activada, resinas, arenas, zeolitas naturales, entre otros, estos adsorbentes se han probado en diferentes procesos de adsorción para especies químicas, siendo las zeolitas de las más empleadas para tal fin. En particular, la zeolita clinoptilolita destaca por su bajo costo y abundancia en algunos estados del país. Este mineral está compuesto por aluminosilicatos con estructura cristalina en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4, encontrando los átomos de silicio y aluminio en la parte central, y los oxígenos en los vértices. Sus propiedades como: la capacidad de intercambio catiónico y su estructura porosa proporcionan aspectos únicos de un material adsorbente (Montes-Luna, et al., 2015). La zeolita natural adquiere una mayor facilidad de acondicionamiento con óxidos de hierro debido a sus propiedades de intercambio de cationes, obteniendo un material adsorbente para la remoción de aniones y cationes metálicos de desechos industriales o de agua natural (Rivera, et al., 2002). Las zeolitas son minerales compuestos por aluminio y silicio principalmente, su estructura cristalina está basada en una red tridimensional con SiO_4 en forma tetraédrica, compartiendo sus cuatro oxígenos con los tetraedros adyacentes. Sus propiedades más importantes son: alta superficie por su estructura porosa debida al diámetro tan pequeño se sus poros (del orden de Å) y su alta capacidad de intercambiar cationes situados en sus poros, estas características proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. En especial, las zeolitas naturales son aluminosilicatos de Na, K y Ca entre otros, con más de 40 especies diferentes, entre la cuales destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita que son las más utilizadas por sus propiedades (Olguín 2007). En México existen grandes yacimientos de zeolitas naturales en su mayoría del tipo clinoptilolita, debido a que el 50% del territorio nacional está formado por secuencias volcánicas del tipo plioceno, la cuales afloran extensivamente en estados del noroccidente (Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Durango) y occidente de México (Jalisco y Nayarit), en México central (Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Querétaro, Hidalgo) y sur de México (Guerrero, Oaxaca) (Ortíz 2001). Por otra parte, el hierro se produce como Fe (II) y Fe (III) en diversas formas minerales, incluidos los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos. La mayoría de los minerales de óxido de hierro, como la goetita (α-FeOOH), la hematita (α-Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4) son termodinámicamente estables en los sistemas naturales, mientras que otros pueden designarse solo como intermedios, como la ferrihidrita ($Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$), maghemita (γ-Fe_2O_3). Dado que estos minerales de óxido de hierro son abundantes en la naturaleza, se consideran una alternativa de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada con especies químicas. Sobre la base del proceso de remediación química, las tecnologías basadas en hierro se pueden dividir en dos grupos superpuestos; el primero es cuando el hierro actúa como adsorbente, coprecipitante, o agente inmovilizante y el segundo, cuando el hierro se comporta como un reductor (los contaminantes en un estado oxidante inferior o se usa como donante de electrones), el problema es su baja área superficial específica (Smedley y Kinniburgh, 2002). Pero si se combinan las propiedades de una zeolita natural, con alta superficie específica, con especies del óxido de hierro, fase activa, se podría contar con un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales que pude ser usado como material adsorbente o como catalizador para, por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales contaminadas con especies químicas. Es por eso que en este trabajo se presenta la preparación de un material compuesto por una zeolita natural y especies de óxido de hierro por el método de impregnación-precipitación con urea.

Metodología

Preparación del material

Limpieza y acondicionamiento

Se utilizó una zeolita natural (ZN) mexicana tipo clinoptilolita, del estado de Oaxaca con un tamaño de partícula de 1.18 mm de diámetro (número de malla 40). La zeolita primeramente fue sometida a un proceso de limpieza con agua desionizada para eliminar impurezas presentes de dicho material natural y posteriormente se secó a 80 °C por 24 h. Después se intercambió con una solución 2 M de NaCl en la relación de 1:1 con la solución saturada en un rotavapor a temperatura ambiente con agitación por 24 h, de esta forma se obtuvo la zeolita acondicionada con sodio (ZN-Na).

Incorporación de óxido de hierro

La zeolita previamente acondicionada (ZN-Na) fue modificada con especies de hierro por el método de precipitación con urea en un rotavapor, usando una solución 0.5 M de $Fe(NO_3)_3{*}9H_2O$ y una solución 2M de urea. El soporte y los precursores se colocaron en el rotavapor a una temperatura de 80°C durante 30 minutos, seguida de una etapa de lavado con agua desionizada y secado por 24 h a una temperatura de 80°C, posteriormente se realizó un estudio calcinación a tres diferentes temperaturas (250°C, 350°C y 600°C), por 2 h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. De esta forma se obtuvo la zeolita modificada con hierro (ZN-Fe) a tres diferentes temperaturas de calcinación.

Caracterización de los materiales

Los materiales fueron analizados por Difracción de Rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro modelo X-PERT marca Philips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 Å, con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA.

Por Microscopía electrónica de Barrido (SEM/EDS), con un equipo marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP. Por Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) empleando un equipo de reducción a temperatura programada, modelo BELCAT-BET, de la marca BEL Japan Inc.

Finalmente, también por Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier de marca Thermo Nicolet modelo 1510, en un rango de numero de onda de 4000 a 350 cm^{-1}.

Resultados y discusión

Resultados por SEM

Los resultados de SEM/EDS para la ZN y la ZN-Na se presentan en las figuras 1 a y b), en la micrografía se observan los granos de la zeolita natural de forma irregular y en el análisis EDS muestra el porcentaje en peso de todos los elementos presentes en la zeolita y tras el acondicionamiento con Na, este elemento solo aparece en un porcentaje cercano al 0.5% más con respecto al contenido inicial.

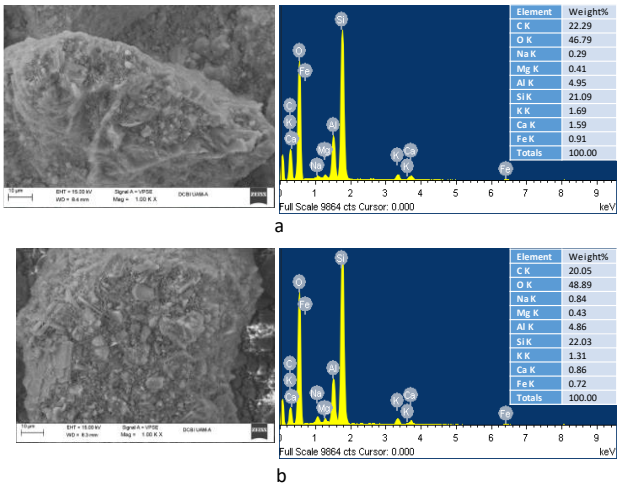


Figura 1. Micrografias y análisis SEM/EDS de a)zeolita natutal ZN y b) modificada con sodio ZN-Na.

En la figura 2 se presentan los resultados de SEM/EDS para las maestras Fe/ZN-Na calcinadas a 250, 350 y 600°C.

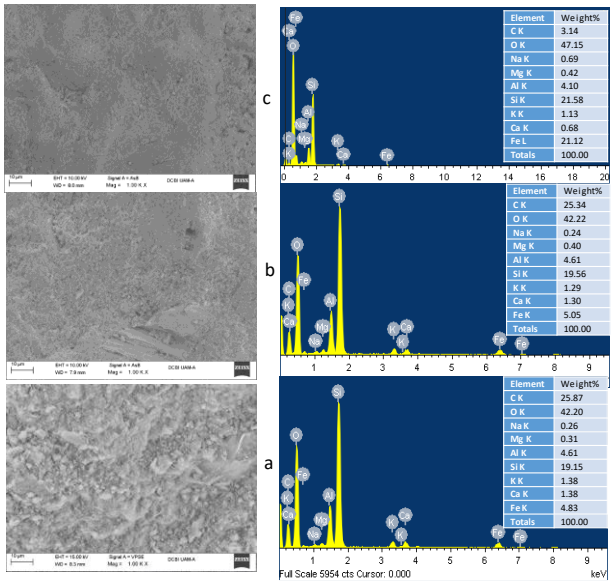


Figura 2. Micrografias y análisis SEM/EDS de la muestras Fe/ZN-Na calcinadas a) 250°C, b) 350°C y c) 600°C.

Las micrografías muestran una superficie irregular para las tres muestras, pero dado que la muestra a 600°C, presento un mayor contenido de Fe la superficie se observa más compacta por el recubrimiento metálico, las muestras a 250°C y 350°C presentaron un porcentaje cercano de contenido de Fe (5%) y solo la muestra calcinada a 600°C presentó un contenido cuatro veces mayor.

Resultados por XRD

Los resultados de XRD permitieron comprobar la cristalinidad de la zeolita natural. El primer patrón de difracción de la figura 3, correspondiente al material ZN las fases cristalinas que se han logrado identificar en la zeolita es la clinoptilolita cálcica y la heulandita principalmente, y en mucho menor proporción se ha identificado cuarzo, anortita, la cual es un aluminosilicato de calcio, microclina que es un tectosilicato perteneciente al grupo de los feldespatos, annita que es un filosilicato en la familia de las micas, cristobalita la cual es un polimorfo del cuarzo, lo que significa que es un óxido de silicio (García y Velázquez, 2005). Tanto el acondicionamiento con sodio como la incorporación del hierro no modificaron la estructura cristalina de la zeolita.

Con la incorporación de Fe y el tratamiento térmico solo se comprobó una mayor intensidad en algunos picos de difracción, el difractograma de la muestra Fe/ZN-Na calcinada a 350°C fue la que presentó la mayor intensidad en algunos de los picos que se sobreponen de la zeolita con los del patrón tanto de Fe_2O_3 como de Fe_3O_4 y que corresponderían a las fases cristalinas del óxido de hierro que podrían estar presentes tanto a 350°C como a 600°C (Zieliński et al., 2010, Kumar et al., 2022).

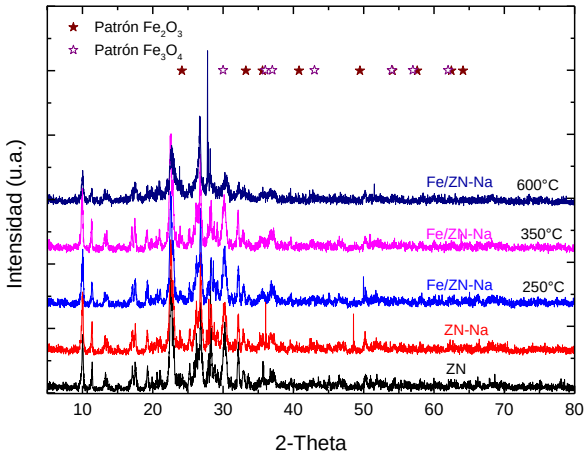


Figura 3. Difractogramas XRD de la zeolita natutal ZN, la modificada con sodio ZN-Na, y de las muestras modificadas con hierro Fe/ZN-Na y calcinadas a 250°C, 350°C y 600°C.

Resultados por FTIR

En la figura 4, se muestran los espectros de FTIR tanto de la ZN como del ZN-Na y de las tres muestras modificadas con Fe y calcinadas a 250°C, 350°C y 600°C, donde se observa que las muestras calcinadas están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen alrededor de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen alrededor de 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1012 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro TO_4, y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo de estiramiento del enlace O-T-O (Díaz-Nava, et al., 2002; Mozgawa, et al., 2011). Esto corrobora que la estructura de la zeolita no se modifica con el acondicionamiento y la incorporación de hierro llevada a cabo. En la región 710–400 cm^{-1} se observa que existen bandas que son relacionadas con la interacción del metal hierro en la estructura de las zeolitas (Sun, et al., 2011; Galván-Ruiz y Velázquez-Castillo, 2011; Caraguay, 2017). En particular en la región entre 400 y 500 cm^{-1} aparecen señales que son los modos de vibración de estiramiento del Fe-O y coinciden bien con los picos de absorción IR ya reportados para el α-Fe_2O_3 y a 954 cm^{-1} hay una vibración stretching del Fe_3O_4 (Kumar et al., 2022), la cual se traslapa con la señal del TO_4 en la zeolita.

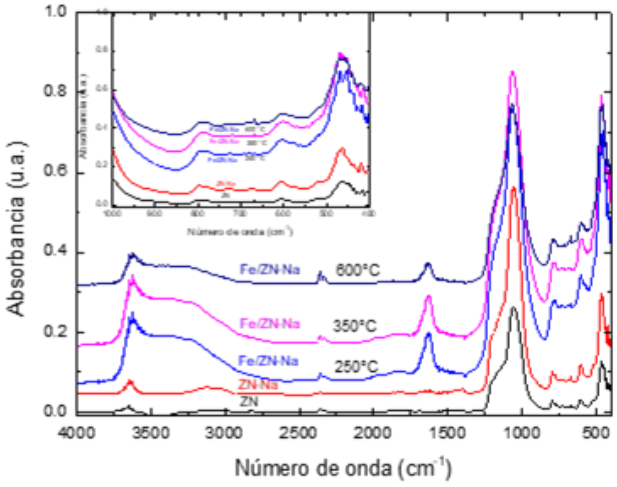


Figura 4. Espectros FTIR de la zeolita natutal ZN, la modificada con sodio ZN-Na, y de las muestras modificadas con hierro Fe/ZN-Na y calcinadas a 250°C, 350°C y 600°C.

Resultados por TPR

En la figura 5, se presenta el análisis de TPR de las muestras ZN, Fe/ZN-Na calcinadas a 350°C y 600°C.

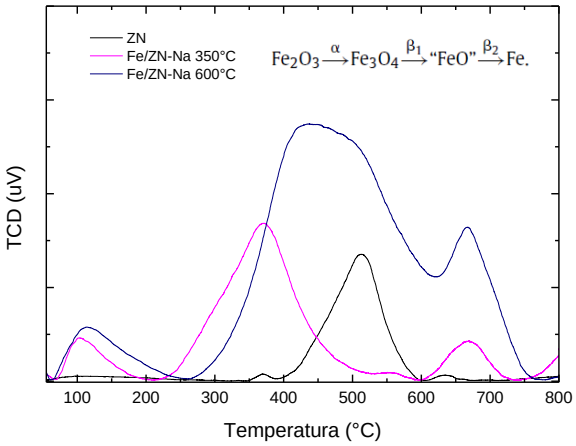


Figura 5. Resultados de TPR de la zeolita natutal ZN y de las muestras modificadas con hierro Fe/ZN-Na y calcinadas a 350°C y 600°C.

La ZN presenta un gran pico de consumo de hidrógeno entre 400 y 600°C debido probablemente a la gran cantidad de cationes de compensación que de forma natural contiene. Las muestras con Fe presentan cuatro señales, el pico a baja temperatura probablemente sea por el contenido de agua presente en las muestras y que se observó por FTIR. Para el material calcinado a 350°C se observa un pico grande y ancho entre 200-520°C correspondiente probablemente a la transición de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 (α), después una señal muy pequeña entre 520-600°C para la transición de Fe_3O_4 a FeO (β_1) y finalmente de 600-750°C para la transición de FeO a Fe (β_2).

Para el material calcinado a 600°C se observa un pico grande y ancho entre 250-620°C correspondiente probablemente a la transición de Fe_2O_3 a FeO(α + β_1), después una señal entre 620-750°C para la transición de para la transición de FeO a Fe (β_2) (Zieliński et al., 2010).

Estas observaciones demuestran que si se tienen un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales, la zeolita natural, con alta superficie específica, y especies del óxido de hierro, fase activa, y dicho material con propiedades mejoradas pude ser usado como material adsorbente, para remover especies químicas de agua contaminada, dado que la hematita (Fe_2O_3) es la especie de hierro que proponen como un buen adsorbente (Jeong et al., 2007) y que podría ser útil y efectivo para sistemas de tratamiento de agua domésticos o comerciales a pequeña escala.

Conclusiones

Los resultados de SEM/EDS, XRD, FTIR y TPR, primeramente, permitieron corroborar que las zeolitas naturales empleadas en este estudio están constituidas principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita.

Por otra parte, el SEM/EDS, FTIR y TPR han demostrado que los métodos de acondicionamiento de las zeolitas naturales permitieron generar un material con un alto contenido de óxido de hierro en fase hematita, que como ya se mencionó, dicha especie bien distribuida sobre la zeolita natural puede ser usado como material adsorbente y contaría con propiedades ideales para la eliminación de especies químicas presentes en agua contaminada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

García D. M. y Velásquez M. C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.

Caraguay, D. E. (2017). Evaluation of Phosphate and Ammonium Removal and Valorization from Urban Waste Waters by Impregnated Metal Hydrated Oxides Inorganic Natural Zeolites. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.

Díaz-Nava, C., OlguÍn, M. T., & Solache-RÍos, M. (2002). Water Defluoridation by Mexican Heulandite–Clinoptilolite. *Separation Science and Technology*, 37(13), 3109–3128.

Galván-Ruiz, M., & Velázquez-Castillo, R. (2011). Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *Ingeniería Investigación y Tecnología* Vol. XII, Núm. 1, 93-102.

Jeong Y., Fan, M. Singh S., Chuang C. L., Saha B.y Leeuwen J. H. (2007) *Chem. Eng. Processing Process Intensification*, 1030 1039.

Kumar, S., Kumar A., Malhotra T., Verma S. (2022) Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of silver modified hematite (α-Fe_2O_3) nanocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds* 904, 164006.

Mozgawa, W., Król, M., & Bajda, T. (2011). IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure* 993, 109–114.

Olguín Ma. T. (2007). Zeolitas características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*, Depto. de Química, A. P., México

Ortiz L. E. (2001). Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. *Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos humanos.* México

Smedley P. L y Kinniburgh D. G. (2002). *Applied Geochemistry*, 517 568.

Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., & Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277, 121–127.

Zielinski, J., Zglinicka, I., Znak, L., Kaszkur, Z., (2010). Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen. *Applied Catalysis A: General,* 381, 191–196.

Cinética de adsorción en la remoción de iones flúor con hidroxiapatita modificada con hierro

Flores de la Rosa Antonio, Correa Caballero Emmanuel Eduardo, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Fernández-Sánchez Lilia, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx ORCID: 0000-0002-4699-1087

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
13/octubre/2023

Palabras clave:
Cinética de adsorción,
iones flúor,
óxido de hierro

Keywords:
Adsorption kinetics,
fluorine ions,
iron oxide

RESUMEN

La hidroxiapatita (HAp) ha mostrado una alta efectividad de adsorción en la remoción de iones flúor. En este trabajo se presenta la HAp modificada con especies de óxido de hierro usando dos diferentes métodos de incorporación: el método de impregnación in-situ (HAp-Fe19) y el método por impregnación precipitación (HAp-FeX). Los tres materiales fueron caracterizados por las técnicas de XRD, FTIR, SEM/EDS y TPR y posteriormente, se realizó el estudio de remoción de flúor y la cinética de adsorción utilizando agua contaminada con iones flúor a concentraciones de 5 o 10 ppm, con cada uno de los materiales adsorbentes (HAp, HAp-Fe19 o HAp-FeX), una masa de adsorbente de 0.5 o 0.25 g, a tiempos de contacto de 1, 3, 24 o 72 h. Los datos de tiempo se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden y el modelo mejor ajustado fue el modelo cinético de pseudo segundo orden y el mejor material adsorbente fue la HAp.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) has shown high adsorption effectiveness in removing fluorine ions. In this work, HAp modified with iron oxide species is presented using two different incorporation methods: the in-situ impregnation method (HAp-Fe19) and the precipitation impregnation method (HAp-FeX). The three materials were characterized by XRD, FTIR, SEM/EDS and TPR techniques and subsequently, the study of fluorine removal and adsorption kinetics was carried out using water contaminated with fluorine ions at concentrations of 5 or 10 ppm, with each one of the adsorbent materials (HAp, HAp-Fe19 or HAp-FeX), and mass of 0.5 or 0.25 g, contact times of 1, 3, 24 or 72 h. The time data were fitted to pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models and the best-fitting model was the pseudo-second-order kinetic model and the best adsorbent material was HAp.

Introducción

La escasez de agua ha propiciado la sobreexplotación de los mantos acuíferos, cuando el agua atraviesa los suelos por percolación disuelve diversos compuestos, entre ellos los de flúor, lo que resulta en concentraciones de fluoruro en los acuíferos, mismas que incrementan en presencia de cesio, litio, cloro, bromo y en aguas termales y subterránea (Ortega–Guerrero 2009).

La contaminación de flúor en México es considerada crítica, debido al consumo de agua de pozos artesanales que contienen agua con altos contenidos de flúor, al menos 178 municipios ubicados en 23 estados del país presentan concentraciones altas de fluoruro y se encuentran en entidades como Chihuahua, Baja California, Zacatecas, Durango, Sonora, Hidalgo, Coahuila y Jalisco. Además, no hay estudios en todos los estados que demuestran que la calidad del líquido vital es la idónea para ser consumida. Se estima que, en México, alrededor de 20 millones de personas ingieren agua con concentraciones muy altas de fluoruro (mayores a 1.5 mg/L) y existe la posibilidad de que padezcan fluorosis esquelética (Leyva, Martínez 2019).

La Agencia de Protección al Medio Ambiente estableció en 4.0 mg/L la concentración máxima permitida de F^- en el agua potable en los Estados Unidos Americanos. Al mismo tiempo también estableció, para las aguas naturales, una norma secundaria de 2.0 mg/L como el máximo recomendable (no obligatoria). De acuerdo con esta norma secundaria, cuando el agua superara los 2.0 mg/L, a los residentes de la comunidad se les informa sobre un mayor riesgo de fluorosis dental (ATSDR, 2003). En el caso de México, el límite de flúor en la NOM-201-SSAI-2015 es de 0.7 mg/L en agua.

Debido a los problemas de salud que ha causado la presencia excesiva de flúor en el agua, se han investigado distintas metodologías para poder erradicar la presencia de flúor, algunas de las técnicas más utilizadas son: Precipitación (Buendía 2014), coagulación (Cabrera 2009). Membranas (Ji et al., 2015), intercambio iónico, adsorción (Alejo 2012, Rangel et. al., 2020, Rangel 2020, Antonio et al., 2022).

De todos estos procesos para remover flúor de las aguas subterráneas, los altos costos de inversión y mantenimiento no permiten que se implementen de manera regular. Una posible solución es mediante los procesos de adsorción haciendo uso de hidroxiapatita, ya que esta posee iones hidróxido que pueden ser sustituidos por aniones como el F^-, que al entrar en contacto con el flúor se intercambian químicamente.

Se ha reportado que, si la hidroxiapatita se modifica con especies de Fe, se favorece la adsorción del ion flúor (Rangel et. al., 2020, Rangel 2020, Antonio et al., 2022, Antonio 2022).

Por otra parte, en los estudios de la cinética de adsorción, existen modelos cinéticos para describir procesos de adsorción en fase líquida como el modelo de pseudo primer y segundo orden. El modelo de pseudo primer orden está basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente. El modelo de pseudo segundo orden está basado en la capacidad de adsorción de equilibrio del sólido y se asocia a un mecanismo en donde la adsorción ocurre en más de un sitio activo del adsorbente (Ramírez, 2018).

La presente investigación se estudia la eliminación de iones flúor mediante el proceso de adsorción utilizando materiales adsorbentes de bajo costo y de fácil adquisición, dichos materiales fueron una hidroxiapatita obtenida bajo los principios de la química verde, este material fue modificado con especies de hierro por métodos de impregnación e incorporación in-situ y mediante el estudio de la cinética de adsorción, se realizó un análisis que permitió determinar las condiciones óptimas para la remoción de iones flúor con estos materiales.

Metodología

Materiales adsorbentes

La prepararon de la hidroxiapatita como material adsorbente de fácil adquisición, ya fue reportada en trabajos previos (Rangel-Contreras, et al., 2019 y 2020), la cual es una hidroxiapatita deficiente en calcio que se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método reportado por Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde. La incorporación de las especies de óxido de hierro a la hidroxiapatita se realizó por dos diferentes métodos: impregnación in-situ, reportado en un trabajo previo (Antonio, et al., 2022), el cual fue nombrado como HApFe19 y por el método de impregnación-precipitación, dicha preparación consistió en añadir a 1g de HAp, 0.5024g de solución 0.1M de Fe $(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ y 1ml de solución 0.1M de NH_4OH, se agitó y se procedió a filtrar, se lavó para llevar a proceso de secado a 80°C por 24 h. El material fue nombrado como HApFeX.

Caracterización de los materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes fueron analizados por Microscopía electrónica de Barrido (SEM/EDS), con un equipo marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP.

Por Difracción de Rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro modelo X-PERT marca Philips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 Å, con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA. Por Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) empleando un equipo de reducción a temperatura programada, modelo BELCAT-BET, de la marca BEL Japan Inc. Finalmente también por Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro de infrarrojo de marca Thermo Nicolet modelo 1510, con transformada de Fourier, en un rango de numero de onda de 4000 a 350 cm^{-1}.

Proceso de adsorción

Para el estudio de la cinética de adsorción con los materiales a base de hidroxiapatita con y sin hierro (HAp, HApFeX y HApFe19) los estudios se realizaron manteniendo constante el volumen de 25 ml, la agitación de 110 rpm y la temperatura de 25°C, las variables de estudio fueron: Masa de los materiales adsorbentes (0.5 y 0.5 g). Tiempo (1, 3, 24 y 72 h). Concentración inicial de iones flúor (5 y 10 ppm). Los datos de tiempo se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Tabla 1).

Tabla 1. Ecuaciones para la cinetica de adsorción.

Ecuación pseudo-primer orden $\frac{dq}{dt} = K1 * (q_{eq} - qt)$
Ecuación pseudo-segundo orden $\frac{dqt}{dt} = K2 * (q_{eq} - qt)^2$

qt = Cantidad adsorbida en un tiempo.
q_{eq} = Cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio.
K1 = Constante de velocidad de adsorción.
K2= Constante cinética de Pseudo-segundo orden.

Con el fin de comprobar que los materiales adsorbentes contenían el flúor removido del agua tratada, los materiales fueron caracterizados por las técnicas de SEM/EDS y FTIR.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la figura 1, se presenta el difractograma de XRD del material HApFeX, donde se observan picos con poca intensidad, correspondientes a la hidroxiapatita, y aunque se incorporó el Fe, no se perciben los picos de alguna fase del óxido de hierro, probablemente debido a que la cantidad incorporada fue muy poca. Los difractogramas de la HAp y de HApFe19 ya fueron reportados (Antonio, et al., 2022).

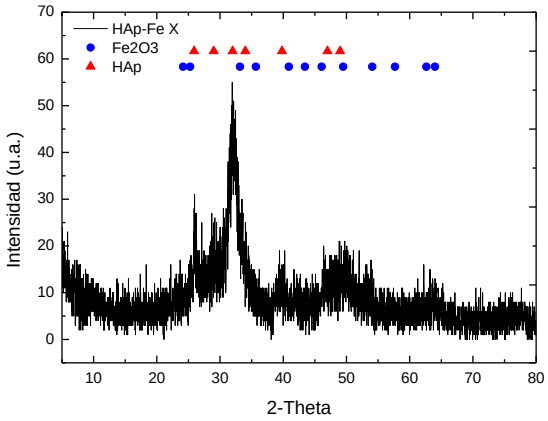


Figura 1. Difractograma de XRD del material HApFe19.

En la figura 2 a), se muestra la morfología del material HAp donde se observan una morfología irregular con algunas zonas muy brillantes. En la figura 2 b), se presenta el espectro de la composición química del material HAp y se observa la presencia de elementos tales como C, Na, Ca, O y P, presentándose con mayor intensidad el Ca, el O y el P que son los elementos propios de la hidroxiapatita. En la figura 2 c), se muestra la morfología del material HApFeX donde se muestra algunos cristales irregulares y unos con forma esférica, predominan zonas más obscuras. En el espectro de la figura 2 d), se observaron elementos tales como C, Na, Ca, O, P y Fe, los propios de la HAp más el hierro, cabe destacar que en las esferas se observa la presencia de Fe. En la figura 2 e), se muestra la morfología del material HApFe19 donde se muestra algunos cristales muy brillantes donde se observa la presencia de Fe. La composición química de HApFe19 (ver figura 2 f)) se observaron elementos tales como C, Na, Ca, O, P y Fe.

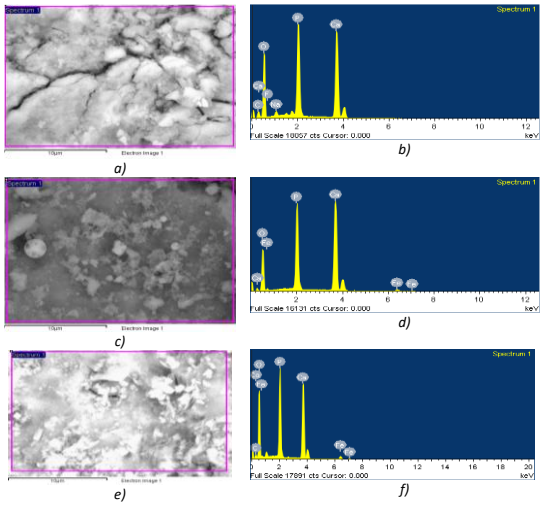


Figura 2. SEM/EDS de los materiales adsorbentes: (a) y (b) HAp; (c) y (d) HApFeX; (e) y (f) HApFe19.

En la tabla 2, se describe la composición química de cada uno de los materiales adsorbentes, así como el porcentaje en peso que contiene cada elemento.

Tabla 2. Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes.

Material Adsorbente	% en peso de cada material adsorbente					
	Ca	O	Fe	C	Na	P
HAp	26.50	51.44	-	4.19	1.41	16.46
HApFeX	36.44	41.84	2.01	-	-	19.71
HApFe19	26.39	48.96	3.08	3.85	-	17.72

La hidroxiapatita y las modificadas con hierro fueron caracterizadas por análisis TPR con el fin de comprobar la temperatura a la cual se presentan los picos de consumo de H_2 por la reducción del óxido de hierro impregnado en estos materiales. La figura 3, presenta las curvas de reducción de las muestras HApFeX y HApFe19, se observa que en particular la HApFe19, preparada por el método de impregnación in-situ, presenta una banda muy ancha, presumiblemente correspondiente a la fase hematita, a diferencia de la muestra HApFeX, preparada por el método de impregnación, en donde se observan todos los picos de reducción de las especies del óxido de hierro, (Zielinski, 2010).

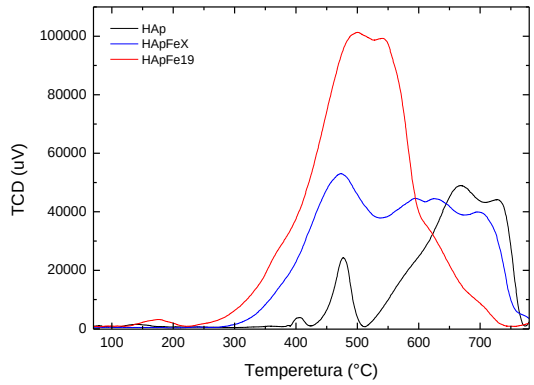


Figura 3. TPR de los materiales adsorbentes: HAp, HApFeX, HApFe19.

En la figura 4, se presentan los espectros FTIR de las muestras de hidroxiapatita y las hidroxiapatitas con hierro. Se observan las bandas correspondientes en 3600, 3569, 3578, 3448 y 633 cm^{-1} las cuales corresponden a grupos OH^-, bandas en 1092, 1040, 1032, 692, 601, 571 y 474 cm^{-1} correspondientes a grupos PO_4^{3-}, y bandas correspondientes a grupos CO_3^{2-} en 1480, 1420 y 870 cm^{-1} (Marín et al., 2008). Por otra parte, las bandas correspondientes a los óxidos de hierro pueden presentar frecuencias por debajo de los 1200 cm^{-1}.

En particular la fase hematita (α-Fe_2O_3) presenta vibraciones en 665 y 838 cm^{-1} (Palacios et al., 2012).

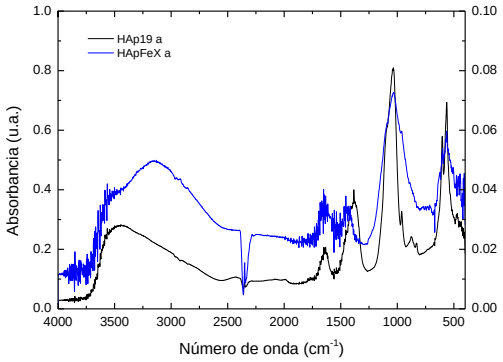


Figura 4. Espectros de FTIR de los materiales adsorbentes: HApFeX, HApFe19.

Resultados del proceso de adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción y obtener el porcentaje de remoción de cada uno de los materiales adsorbentes se trabajó con una masa de 0.5 g, un tiempo de 72 h en agitación constante de 110 rpm y concentraciones iniciales de 20 y 60 ppm. Para el estudio de cinética de adsorción, se evaluaron los efectos de: tiempo de agitación, masa de los materiales adsorbentes y la concentración inicial del medio acuoso; todo esto con el fin de poder analizar el efecto de cada uno de ellos en la capacidad de adsorción.

En la tabla 3, se muestran los valores obtenidos después del estudio de capacidad de adsorción, en donde es importante destacar que la HAp tiene mejores propiedades adsorbentes de iones flúor, alcanzando un porcentaje de remoción del 100% para una concentración inicial de 20 ppm y un 98.55% para la concentración inicial de 60 ppm, seguido del material HApFeX y con porcentajes cercanos el material HApFe19, observando que la incorporación de hierro a la HAp por ninguno de los dos métodos mejora la capacidad de adsorción.

Tabla 3. Efecto del tipo de material adsorbente frente a la capacidad de adsorción para concentraciones iniciales de 20 y 60 ppm.

	C_i = 20 ppm			C_i = 60 ppm		
Adsorbente	**Ads. (mg_F/g)**	**Remoción (%)**	**pH**	**Ads. (mg_F/g)**	**Remoción (%)**	**pH**
HAp	1	100	7.9	2.95	98.55	8.12
HApFeX	0.86	86	9.42	2.69	89.58	9.83
HapFe19	0.845	84.5	9.46	2.68	89.45	9.85

Efecto de la masa

Para el estudio del efecto de la masa se evaluó la capacidad de adsorción variando la masa de los materiales adsorbentes. Para ello se establecieron valores de masa de 0.25 y 0.5 g de material adsorbente (HAp, HApFeX y HApFe19) con una concentración inicial de 5 ppm a tiempos de (1, 3, 24 y 72 h) para llevar a cabo el estudio de adsorción. En la Figura 5, se observa que hay una mayor capacidad de adsorción de iones flúor cuando se usa una menor masa del material adsorbente (0.25 g), dicho comportamiento se presenta en los tres materiales a excepción de un punto para el HApFe19. Destacando que el mejor material adsorbente es la HAp, seguido del HApFe19 y finalmente el HApFeX.

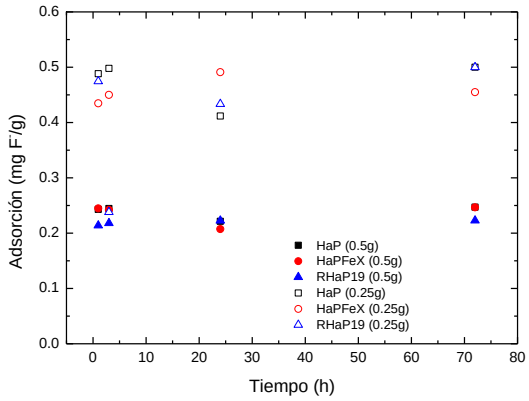


Figura 5. Efecto de la masa para HAp, HApFeX y HApFe19.

Efecto del tiempo

Para el analizar el efecto del tiempo dentro del proceso de adsorción, se analizó a tiempos largos (1, 3, 24 y 72 h) y cortos (15, 30, 45, 60 min) con el fin de observar el comportamiento de remoción de los materiales adsorbentes a tiempos determinados. En la figura 6 a y b), se observa que el equilibrio en el proceso de adsorción se alcanza muy rápido en los tres materiales y para ambas concentraciones iniciales de iones flúor (5 y 10 ppm).

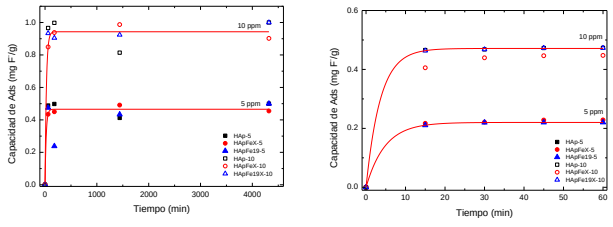


Figura 6. Efecto del tiempo de contacto contra la capacidad de adsorción a) tiempos largos, b) tiempos cortos.

Pseudo primer orden

Primeramente, los valores obtenidos en el estudio de la cinética de adsorción fueron ajustados en el modelo cinético de pseudo primer orden. En la figura 7, se observa que los datos no se ajustan al modelo y determina que el modelo no es ideal, para ninguno de los tres materiales adsorbentes (HAp, HApFeX y HApFe19).

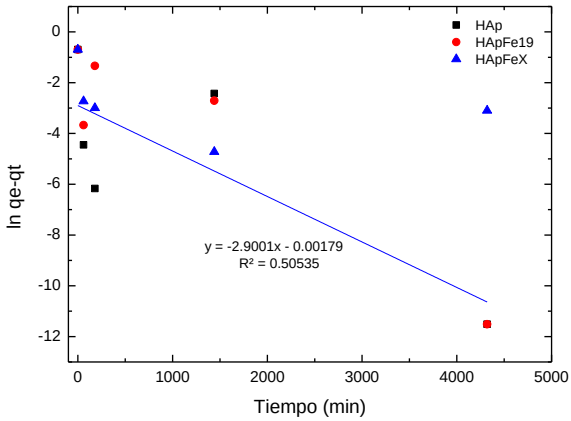


Figura 7. Cinética de pseudo primer orden a 5 ppm.

Pseudo segundo orden

Los valores obtenidos en el estudio de cinética de adsorción fueron evaluados en el modelo cinético de pseudo segundo orden. En las Figuras 8 se observa que los datos se ajustan perfectamente al modelo para los tres materiales adsorbentes (HAp, HApFeX y HApFe19) y determinan que el modelo cinético es ideal.

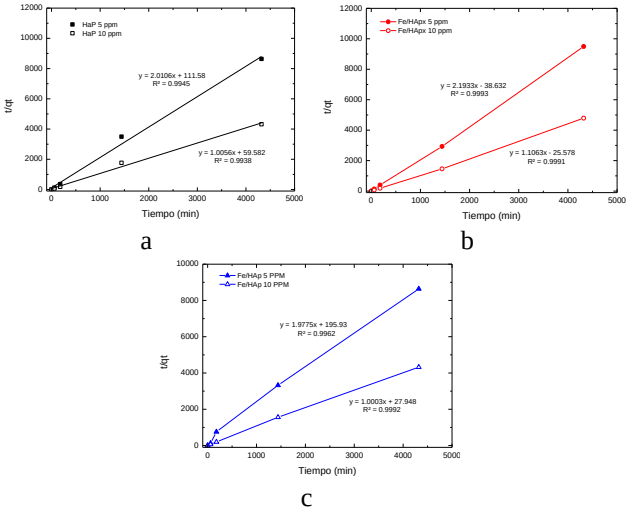


Figura 8. Cinética de pseudo segundo orden a 5 y 10 ppm para: a) HAp, b) HApFeX y c) HapFe19.

En la tabla 4, se muestran las ecuaciones de los ajustes correspondientes al comportamiento de los materiales adsorbentes, cabe destacar que la constante de regresión lineal para los tres materiales es 1. Dado que se observa que los datos se ajustan a un pseudo segundo orden tiene significado en cómo ocurre la adsorción pues mientras que, para el pseudo primer orden se asocia a que la adsorción se lleva a cabo mediante la interacción de un ion y un sitio activo disponible en la superficie del material y el pseudo segundo orden se asocia a que se requieren dos sitios activos juntos y disponibles para que un ion sea adsorbido en la superficie del material (Leyva Cruz, 2020).

Tabla 4. Ecuaciones modelos cinéticos de pseudo segundo orden en los materiales.

Material adsorbente	5 ppm	10 ppm
HAp	$y = 2.0106x + 111.58$ $R^2 = 0.9945$	$y = 1.0056x + 59.582$ $R^2 = 0.9938$
HApFeX	$y = 2.1933x + 111.58$ $R^2 = 0.9993$	$y = 1.1063x + 25.578$ $R^2 = 0.9991$
HApFe19	$y = 1.9775x + 195.93$ $R^2 = 0.9962$	$y = 1.0003x + 27.948$ $R^2 = 0.9992$

Resultados de caracterización después del proceso de adsorción

Algunos de los materiales saturados de los diferentes estudios de adsorción fueron caracterizados por SEM/EDS con el fin de corroborar la presencia de iones flúor en los materiales adsorbentes.

En la figura 9 a), se muestra el análisis del material HAp donde no se observan cambios en la morfología del material adsorbente. También el estudio de EDS muestra la presencia de iones de flúor en el material adsorbente.

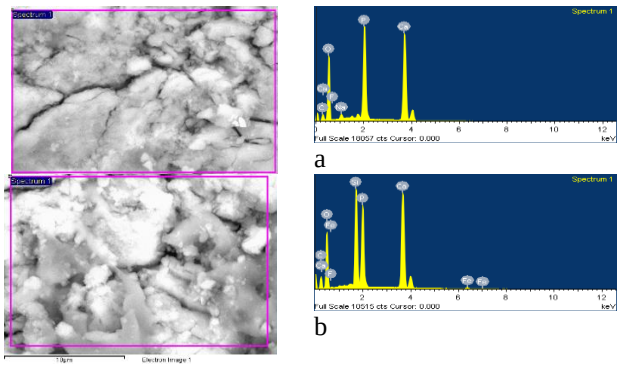


Figura 9. SEM/EDS de los materiales adsorbentes después del proceso de adsorción: a) HAp y b) HApFeX.

En la figura 9 b), se muestra el análisis del material HApFeX donde se observan pocos cambios en la morfología del material adsorbente. El estudio de EDS también muestra la presencia de iones de flúor en el material adsorbente.

En la tabla 5, se describe la composición química de cada uno de los materiales adsorbentes seleccionados después de los estudios de adsorción, así como el porcentaje en peso de cada elemento. Se observan los elementos iniciales y cabe destacar que en los dos materiales se encontró la presencia de flúor, lo que corrobora que los iones F^- fueron adsorbidos por los materiales.

Tabla 5. Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes después de la adsorción.

Material Adsorbente	% en peso de cada material adsorbente						
	Ca	O	Fe	C	Na	P	F
HAp	28.71	47.12	-	5.46	0.97	17.36	0.38
HApFeX	26.23	36.54	0.65	11.23	-	13.31	0.44

Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon materiales adsorbentes de bajo costo y fácil adquisición (HAp, HApFeX HApFe19), los cuales presentaron buenas propiedades para la remoción de iones flúor. La caracterización por las técnicas de XRD, FTIR, SEM/EDS y TPR permitió corroborar la formación de la hidroxiapatita y, además, comprobar la incorporación del óxido de hierro en los materiales por los dos diferentes métodos empleados.

El estudio de la capacidad de adsorción arrojó que el mejor material adsorbente es la hidroxiapatita sin hierro. Y el estudio cinético permitió comprobar que el equilibrio se alcanza a las tres horas de iniciado el proceso de adsorción para todos los materiales y los datos se ajustaron perfectamente a un modelo cinético de seudo-segundo orden. La caracterización de algunos materiales saturados por la técnica SEM/EDS, demostró la presencia de flúor adsorbido en los materiales utilizados.

Los resultados obtenidos permiten sugerir que los adsorbentes a base de hidroxiapatita se pueden usar para remover especies iónicas contaminantes y en particular los iones flúor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Alejo González I. (2012). Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxiapatita en su superficie. [Tesis de Maestría CIDETEQ, Santiago de Querétaro, QRO., México]

Antonio de la Cruz, M. (2022). Remoción de iones fluoruro con materiales híbridos. [Proyecto de Integración en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, CDMX].

Antonio-De la Cruz M., Gutiérrez-Arzaluz M., Caballero Dorantes C. A. Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (2021). Capacidad de adsorción de la hidroxiapatita. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2022, Año 8.

ATSDR. (2003). Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine. Atlanta: Department of Health and Human Services, Public Health Services.

Buendía Rodríguez M.G. (2014). Tratamiento de aguas residuales. Proceso de Precipitación. https://es.scribd.com/document/480053828/212618264-Precipitacion-pdf#

Cabrera Bermúdez X., Fleites Ramírez M., Contreras Moya A. M. (2009). Estudio del proceso de coagulación-floculación de aguas residuales de la empresa textil Desembarco del granm" a escala de laboratorio. *Tecnología Química,* XXIX (3), 64-73.

Ji J., Liu F., Hashim N.A., Moghareh Abed M.R., Li K. (2015). Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation. *Reactive and Functional Polymers*, 86, 134-153.

Leyva Cruz, E.O. (2020). Estudio de la remoción de iones cobre en efluentes contaminados utilizando hidrotalcita Mg/Fe modificada con aminas. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México

Leyva Inzunza Z.C., Martínez A. (2019) Contaminación de los acuíferos mexicanos por fluoruro. *Ciencia y Desarrollo.* Conacyt México. https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=495

Marin Pareja N., Escobar D. M., Ossa C. P., Echavarria, A. (2008). Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product. *Rev.fac.ing.univ. Antioquia* [online] 43, 67-76.

Ortega–Guerrero M.A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma–Chapala, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 26 (1), 143-161.

Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A., González, J. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 198-207.

Ramírez, L. D. (2018). Determinación de la cinética de adsroción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Fundación Universidad de América, Bogotá.

Rangel-Contreras V. (2021). Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua sintética en un sistema de columna usando como adsorbente un material híbrido. [Tesis de maestría. UAM Azcapotzalco, CDMX.]

Rangel-Contreras V., Gutiérrez-Arzaluz M., Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (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 V., Gutiérrez-Arzaluz M., Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (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.

Zielinski. (2010). Reduction of Fe2O3 with hydrogen. *Applied Catalysis* A: General 381, 191-196.

Química Teórica

Análisis teórico de los índices de reactividad de iminas N-sustituidas

Salinas Morales Silvia Lizeth, Ortiz Romero Vargas María Elba, Rojas Zamora Ulises, Ramírez Quirós Yara, Navarrete López Alejandra Montserrat*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: amnl@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2219-1739

Recibido:
15/mayo/2023

Aceptado:
26/septiembre/2023

Palabras clave:
Iminas n-sustituidas, parámetros de reactividad, TFD

Keywords:
N-substituted imines, reactivity parameters, DFT

RESUMEN

Las iminas N-sustituidas tienen importantes usos en diferentes ámbitos, que van desde intermediarios de síntesis hasta actividad biológica. Haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la densidad, TFD, presentamos los orbitales frontera HOMO y LUMO, determinamos los índices de reactividad globales como el potencial químico, la dureza y la electrofilicidad y mostramos las funciones de Fukui de tres iminas N-sustituidas, N-bencilidenanilina (BIA), N-(p-nitrobenciliden)anilina (NIA) y N-(p-metoxibenciliden)anilina (MIA). Estos parámetros permiten la comprensión del comportamiento de las especies químicas frente de otras y predecir los sitios en los que es más probable que se lleve a cabo un ataque nucleofílico o electrofílico.

ABSTRACT

N-substituted imines have important uses in different fields, ranging from synthesis intermediates to biological activity. Making use of the Density Functional Theory, DFT, we present the HOMO and LUMO frontier orbitals, we determine the global reactivity indices such as chemical potential, hardness and electrophilicity and we show the Fukui functions of three N-substituted imines, N-benzylideneaniline (BIA), N-(p-nitrobenzylidene)aniline (NIA) and N-(p-methoxybenzylidene)aniline (MIA). These parameters allow understanding the behavior of chemical species against others and predict the sites where a nucleophilic or electrophilic attack is most likely to take place.

Introducción

Las iminas son compuestos o grupos funcionales con estructura general RR'C=NR'', figura 1.

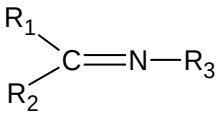


Figura 1. Estructura general de las iminas. R_1, R_2 y R_3 puede ser un grupo alquilo, arilo, heteroarilo o hidrógeno (Bando, 2016).

Conocidas también como bases de Schiff, se utilizan como pigmentos y colorantes, catalizadores, productos intermedios en la síntesis orgánica, y como estabilizadores de polímeros. Se ha mostrado que exhiben una amplia gama de actividades biológicas, incluyendo antifúngicas, antibacterianas, antimaláricas, antiproliferativas, antiinflamatorias, antiviral y antipiréticas (Da Silva et al., 2011).

El método tradicional de síntesis de las iminas es por medio de la reacción de aldehídos y cetonas con aminas que fue desarrollada por Schiff (Layer, 1963).

Otro método es la aminación reductiva indirecta, que involucra la formación previa de la imina seguida por su reducción en un segundo paso de reacción (Nador, 2012), el proceso se lleva a cabo mediante la condensación de una amina primaria con una cetona o un aldehído formando una imina N-sustituida (una base de Schiff). La reducción de la imina forma una amina secundaria (Wade, 2017). Este y otros métodos de síntesis de iminas están asociados con el uso de disolventes y operación a altas temperaturas, que no son convenientes desde un punto de vista ecológico. Se ha propuesto el método mecanoquímico libre de solventes para sintetizar las iminas correspondientes a partir de la anilina y de los aldehídos benzaldehído, p-nitrobenzaldehído y p-metoxibenzaldehído. Las iminas producidas se reducen con borohidruro de sodio para finalmente obtener una amina de tipo secundaria.

Por lo tanto, es importante estudiar los parámetros de reactividad tanto globales como locales de las iminas producidas para comprender el mecanismo de reacción con el borohidruro.

La Teoría de Funcionales de la Densidad, TFD, propone el estudio de la reactividad en química orgánica analizando la reorganización de la densidad electrónica (ρ) a lo largo de la reacción, pues la capacidad en los cambios de esta y no las interacciones entre orbitales moleculares es lo que da pauta a la reactividad (Domingo et al., 2016).

Se calcularon las energías HOMO y LUMO, para poder determinar una serie de propiedades moleculares globales como el potencial químico electrónico (μ), electronegatividad de Mulliken (χ), dureza (η), blandura (S), índice de electrofilicidad (ω) y locales como las funciones de Fukui $f(r)$.

La importancia de conocer las funciones de Fukui radica en que nos brindan información de los cambios en la densidad electrónica en un punto dado, es decir en una región o átomo especifico de la molécula.

De tal manera que con esta información se podrán conocer los sitios reactivos de cada imina N-sustituida y por lo tanto podremos conocer de manera más clara su comportamiento cuando reaccionen con un agente reductor como el borohidruro de sodio para formar la amina secundaria correspondiente, figura 2.

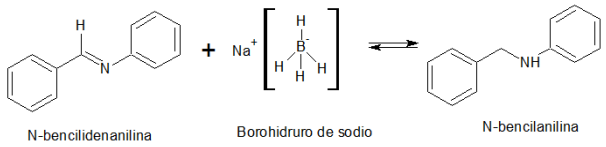


Figura 2. Reacción de la imina N-bencilidenanilina con borohidruro de sodio para obtener la N-bencilanilina.

Metodología

Caracterización de la geometría de las iminas N-sustituidas

Se realizó la caracterización de las iminas N-bencilidenanilina (BIA), N-(p-nitrobenciliden)anilina (NIA) y N-(p-metoxibenciliden)anilina (MIA), ver figura 3, a partir de la estructura geométrica y electrónica, con el funcional M06-2X y el conjunto de base 6-311G.

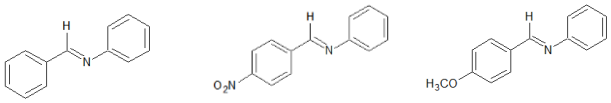


Figura 3. Estructura de las iminas N-sustituidas estudiadas.

Los cálculos de frecuencias se ejecutaron simultáneamente a la optimización geométrica para asegurar que las estructuras se encuentren en un mínimo de energía. Comprobamos los confórmeros más estables de las iminas N-sustituidas estudiadas que antes fueron reportados por Navarrete (Navarrete López et al., 2020), con el funcional B3LYP y el conjunto de base cc-pVTZ.

Sobre las geometrías optimizadas se calcularon y graficaron los orbitales frontera HOMO y LUMO, para identificar el carácter de enlace y antienlace en las tres iminas N-sustituidas estudiadas. Así, podemos identificar los átomos que tienen la misma reactividad dentro de la molécula de una manera rápida. Usando el teorema de Koopmans y el formalismo de Kohn-Sham dentro de la TDF se utilizaron las energías de los orbitales frontera para el cálculo de los índices de reactividad.

Índices de reactividad

Para llevar a cabo una reacción química es necesario que una especie química tenga la capacidad para reaccionar con la especie, diferente, que se encuentre frente a ella. Por lo tanto, es importante evaluar la reactividad de las moléculas orgánicas como las iminas N-sustituidas, que son intermediarios cruciales en varias síntesis orgánicas. Si se desea realizar la modificación de dichas síntesis, para hacerlas amigables con el ambiente, es útil contar con predictores como los índices de reactividad basados en la TFD.

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:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta},$$

la cual mide la tendencia de un electrófilo para adquirir una cantidad extra de densidad electrónica.

La función de Fukui, $f(\mathbf{r})$ está entre los descriptores de reactividad más básicos y empleados. La aproximación de core congelado se define como:

$$f^{-}(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \text{ para ataques electrofílicos}$$
$$f^{+}(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \text{ para ataques nucleofílicos}$$

Las funciones de Fukui predicen como será redistribuida la densidad electrónica en una molécula por el cambio en la densidad electrónica para una geometría y potencial externo determinados (Domingo et al., 2016).

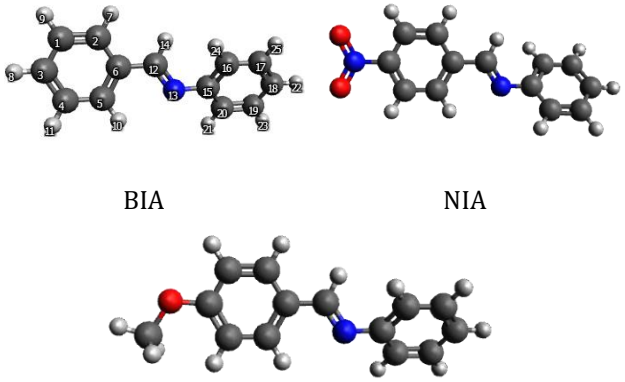
Los cálculos se llevaron a cabo con el código Gaussian09 (Frisch et al., 2009) y las visualizaciones con el programa Avogadro (Hanwell et al., 2012).

Resultados y discusión

Geometrías optimizadas

Las geometrías optimizadas con el funcional M06-2X y el conjunto de base 6-311G de las estructuras BIA, NIA y MIA se muestran en la figura 4. Se observa un ángulo diedro (C12,N13,C15,C20) de 122° que saca del plano al anillo de benceno, confirmando que esta configuración es la más estable.

Cabe señalar que este nivel de cálculo empleado exacerba la no planaridad con respecto al nivel de cálculo antes empleado (Navarrete López et al., 2020), que muestra un ángulo de 117°. Sobre las geometrías optimizadas no se observa ningún efecto correspondiente a los sustituyentes nitro y metoxi. Todas las geometrías corresponden a un mínimo de energía



BIA NIA

MIA

Figura 4. Geometrías optimizadas M06-2X/6-311 de las iminas N-sustituidas estudiadas. En color gris, C; en azul, N; rojo, O y en blanco, H.

Orbitales frontera

Los orbitales frontera, HOMO (por sus siglas en inglés, highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) son parte esencial para entender una amplia gama de reacciones químicas.

El orbital HOMO podrá donar electrones si la molécula reacciona con una especie electrófila, mientras que el orbital LUMO albergará a los electrones por un ataque de un nucleófilo.

En la figura 5, se muestran los resultados obtenidos de los orbitales frontera para las iminas estudiadas.

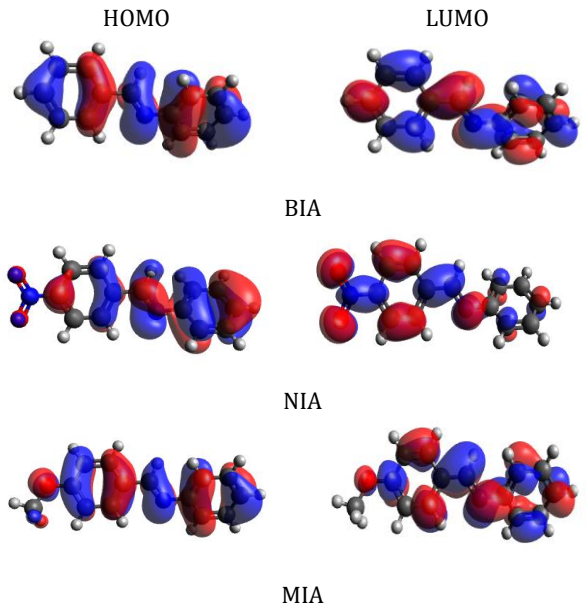


Figura 5. Orbitales HOMO y LUMO de las iminas N-sustituidas estudiadas.

Los colores azul y rojo representan las fases positiva y negativa del orbital y a su vez el carácter de enlace y antienlace. Destaca la influencia de los sustituyentes nitro y metoxi en el orbital HOMO. En particular, se observa que el grupo nitro desactiva el anillo; por lo que se ve disminuida la capacidad de donar electrones en esa región de la imina NIA. La región central dónde se ubica el grupo funcional imino permanece prácticamente sin cambios ante la presencia de los sustituyentes, siendo susceptible a un ataque electrofílico.

Con respecto al orbital LUMO, la imina NIA, es la que muestra mayor variación con respecto a BIA y a MIA, pues al ser extraída la densidad electrónica del anillo por el grupo nitro, esta región presenta una mayor tendencia a recibir densidad electrónica, es decir, susceptible a un ataque nucleofílico. El orbital LUMO sobre el grupo funcional imino se encuentra muy localizado en las tres iminas estudiadas, por lo que es factible que ocurra en esa región un ataque por un nucleófilo.

Con la información obtenida de los orbitales frontera no es posible determinar cuál de los orbitales, HOMO o LUMO, controlará el modo en que las iminas BIA, NIA y MIA reaccionaran frente a otra especie química diferente.

Índices de reactividad

Presentamos tres índices de reactividad globales, potencial químico, dureza y electrofilicidad, que nos dan una idea de cómo reaccionarán las tres iminas de estudio frente al borohidruro de sodio para la obtención de la amina correspondiente. Se presentan los valores de estos índices en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de reactividad globales para las iminas N-sutituidas estudiadas.

Reactivo	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
BIA	-4.18	6.65	1.31
NIA	-5.16	5.74	2.32
MIA	-3.95	6.51	1.20
BH^-	2.87	11.74	0.35

La imina NIA muestra el valor más negativo de potencial químico, μ, lo que revela que es el mejor aceptor de electrones de entre los tres reactivos, seguido de BIA y por último de MIA. Como es de esperarse, el borohidruro, BH^-, no acepta electrones. En consecuencia, NIA es la especie menos dura, es decir presenta menor resistencia a intercambiar densidad electrónica. La especie BH^-, solvente, es un reactivo que presenta una alta dureza, η. Dependiendo del valor de la electrofilicidad, ω, las moléculas se pueden clasificar en electrófilos fuertes, moderados o marginales. De esto, tanto BIA como MIA son considerados electrófilos moderados, mientras que NIA es un electrófilo fuerte. El bajo valor de ω para el BH^- lo sitúa como un electrófilo marginal al tener un valor de 0.35 eV.

Funciones de Fukui

Los índices de Fukui son buenos descriptores locales de reactividad. En las tablas 2, 3 y 4 se muestran los valores de $f^-(r)$ y $f^+(r)$ para BIA, NIA y MIA respectivamente.

Tabla 2. Índices de Fukui de BIA. Se omiten los átomos de hidrógeno. Ver la figura 4 para la numeración de los átomos.

Átomo	f^-	f^+
C1	0.0147	0.0215
C2	0.0341	0.0648
C3	0.0763	0.1351
C4	0.0066	0.0075
C5	0.0406	0.0931
C6	0.0649	0.0747
C12	0.0658	0.2215
N13	0.1577	0.1779
C15	0.1311	0.0390
C16	0.0751	0.0476
C17	0.0357	0.0037
C18	0.1736	0.0637
C19	0.0158	0.0098
C20	0.0937	0.0341

De acuerdo con los índices de reactividad globales, el borohidruro es una especie nucleófila por lo que atacará en regiones con baja densidad electrónica.

Por lo tanto, buscamos el átomo con el valor más alto del índice f^+, que corresponderá al sitio en el cual será más probable que se dé el ataque nucleofílico por parte del borohidruro de sodio.

De los resultados, observamos que los C12 de las iminas BIA y MIA presentan una baja densidad electrónica, por lo que son los sitios preferentes para el ataque nucleofílico del borohidruro de sodio.

Para el caso de la imina BIA, el segundo átomo susceptible a este ataque es el C3. Los átomos C15 y C18 pueden recibir ataques electrofílicos. En la imina MIA, la presencia del grupo metoxi genera una disminución en la densidad electrónica, en los carbonos C3 y C5, siendo C3 el átomo en donde se encuentra el sustituyente metoxi, por lo que ambos carbonos son propensos para el ataque de un nucleófilo. Los átomos C6 y C17 presentan la mayor densidad electrónica.

Tabla 3. Índices de Fukui de NIA. Se omiten los átomos de hidrógeno y el grupo nitro. Ver la figura 4 para la numeración de los átomos.

Átomo	f^-	f^+
C1	0.0052	0.0721
C2	0.0395	0.0251
C3	0.0678	0.0798
C4	0.0012	0.0550
C5	0.0454	0.0364
C6	0.0445	0.1013
C12	0.1140	0.0745
N13	0.0937	0.0955
C15	0.1624	0.0070
C16	0.0707	0.0284
C17	0.0398	0.0000
C18	0.1852	0.0287
C19	0.0221	0.0031
C20	0.0936	0.0208

El caso de la imina NIA es particular, pues el C6 es el que muestra mayor probabilidad de ser atacado por un nucleófilo como el borohidruro de sodio, seguido por el C3 y el C12. El C3 es el sitio donde se encuentra el sustituyente y C12 conforma el grupo funcional imino.

Esto concuerda con la información proporcionada por el orbital LUMO. De acuerdo con el orbital HOMO, los átomos C15 y C18 muestran una alta densidad electrónica.

Tabla 4. Índices de Fukui de MIA. Se omiten los átomos de hidrógeno y el grupo metoxi. Ver la figura 4 para la numeración de los átomos.

Átomo	f^-	f^+
C1	0.0549	0.0134
C2	0.0267	0.0554
C3	0.0951	0.1135
C4	0.0341	0.0004
C5	0.0505	0.1109
C6	0.1271	0.0559
C12	0.0402	0.2336
N13	0.0757	0.0438
C15	0.0573	0.0515
C16	0.0187	0.0040
C17	0.1124	0.0697
C18	0.0089	0.0112
C19	0.0665	0.0361
C20	0.0549	0.0134

Conclusiones

Hemos obtenido y analizado los orbitales frontera y los índices de reactividad de tres iminas N-sustituidas, N-bencilidenanilina (BIA), N-(p-nitrobenciliden)anilina (NIA) y N-(p-metoxibenciliden)anilina (MIA).

Los orbitales frontera, HOMO y LUMO, nos dan una idea general sobre la distribución de las regiones propensas a donar electrones y las que tienden a aceptarlos. También muestran claramente la influencia de los sustituyentes nitro y metoxi sobre dicha distribución, siendo el grupo nitro el que muestra una mayor perturbación en los orbitales HOMO y LUMO.

A partir de los índices de reactividad globales como el potencial químico, la dureza y la electrofilicidad, se establece que las iminas BIA y MIA tienen carácter de electrófilos moderados, mientras que la imina NIA es un electrófilo fuerte y es la especie que presenta menor dureza. Por otro lado, el borohidruro de sodio es un electrófilo marginal, es decir, es un nucleófilo.

Con los resultados obtenidos se puede establecer que es posible la reducción de las iminas N-sustituidas, BIA, NIA y MIA a sus correspondientes aminas, mediante el uso de una especie nucleófila fuerte como el borohidruro de sodio.

Las funciones de Fukui señalan de manera cuantitativa los sitios que son susceptibles a un ataque electrofílico o nucleofílico y guardan correspondencia con lo observado de manera cualitativa con los orbitales HOMO y LUMO.

Se ha verificado que el ataque nucleofílico por parte del borohidruro de sodio se llevará a cabo en la región central de las moléculas, es decir, en el grupo imino. Específicamente en el C12 para BIA y MIA, no siendo así para NIA que muestra mayor reactividad en el C6, pero esta reactividad se encuentra por debajo de la mostrada por el C12 de BIA y MIA.

Las iminas BIA y MIA presentan mayor reactividad al ataque nucleofílico que la imina NIA. Experimentalmente se ha observado que NIA comienza a solidificar tiempo después que las primeras. Sin embargo, al final de la destilación, NIA cristaliza más rápido que BIA y MIA, esto puede deberse a que NIA presenta menor dureza.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por las facilidades en el uso de recursos de cómputo, así como del código computacional.

Referencias

Bando Vázquez, A Yair. (2016). Síntesis, caracterización estructural y evaluación biológica de bases de Schiff fluoradas p-hidroxisustituídas. Tesis para obtener el grado de licenciado Químico Farmacéutico Industrial. Instituto Polítecnico Nacional, México. https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/25125

Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *J. Adv. Res.,* 2: 1–8. doi:10.1016/j.jare. 2010.05.004

Domingo, L., Ríos-Gutiérrez, M., & Pérez, P. (2016). Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity. Mol., 21: 748-760. doi:10.3390/molecules21060748

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 advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform*.,4:1-17

Layer R. W. (1963). The chemistry of imines. *Chem. Rev*., 63: 489–510.

Nador F.G. (2012). Nanopartículas de metales no nobles como catalizadores en síntesis orgánica. Estudio de dispersiones sobre polímeros y soportes inorgánicos. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, Argentina. https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/51/Tesis%20Doctoral%20de%20Nador%20%20Texto%20parcial.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Navarrete López, A.M., Azses Buseli, J., Ramírez Quirós, Y., Ortiz Romero Vargas, M. E., Salazar Peláez, M. L. (2020) Estudio teórico de la síntesis de iminas a partir de aldehídos y anilina. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 6 (6): 578-582

Wade L. G (2017). Química orgánica, 9na. Ed. Pearson, pp. 913.

Estudio teórico de la ruta de degradación del sulfametoxazol vía radicales hidroxilo utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad

García Mendoza Gabriela Selene, González Torres Julio César*, Domínguez Soria Víctor Daniel, Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México. [1]Área de Física Atómica y Molecular Aplicada, [2]Área de Química Aplicada, [3]Área de Química de Materiales.

*Autor para correspondencia: jcgt@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4193-4400

Recibido:
14/mayo/2023

Aceptado:
06/octubre/2023

Palabras clave:
Sulfametoxazol,
procesos de oxidación avanzada,
TFD

Keywords:
Sulfamethoxazole,
advanced oxidation processes,
DFT

RESUMEN

Se estudió una de las posibles rutas de degradación del sulfametoxazol mediante radicales hidroxilo •OH utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), con el propósito evaluar su factibilidad termodinámica y esclarecer los subproductos asociados a sus reacciones. Los resultados condujeron a la confirmación de un compuesto especulado y a la identificación de dióxido de azufre como posible subproducto. También, se realizó un análisis estructural y de sitios reactivos para la molécula del sulfametoxazol, comparando los resultados obtenidos teóricamente con datos experimentales; mostrando la utilidad de la DFT para representar sistemas químicos, así como para explicar y discernir entre diferentes mecanismos de reacción.

ABSTRACT

One possible route of degradation of sulfamethoxazole by hydroxyl •OH radicals were explored through density functional theory (DFT), with the purpose of finding its thermodynamic feasibility and clarifying the by-products associated with its reactions. The results led to the confirmation of a speculated compound and the identification of sulfur dioxide as a possible by-product. Also, the structure and reactive sites of the sulfamethoxazole molecule were analyzed, comparing the results obtained theoretically with experimental data; showing the usefulness of the DFT to represent chemical systems, as well as to explain and discern between different reaction mechanisms.

Introducción

El sulfametoxazol es una sulfonamida ampliamente utilizada en medicina humana y veterinaria para el tratamiento de enfermedades infecciosas y como promotor del crecimiento en ganadería (Baran et al., 2011). Debido a su consumo desmedido y a su carácter recalcitrante, es considerado como uno de los antibióticos de mayor recurrencia en ecosistemas acuáticos; ocasionando problemas como: resistencia microbiana, mutaciones genéticas, y afecciones al crecimiento de peces y algas (Baran et al., 2011; JIACRA, 2017; Martínez-Alcalá et al., 2020).

Con el fin de reducir al máximo la presencia de este y otros fármacos en el medio ambiente, se ha optado por la aplicación de procesos de oxidación avanzada (POA) en el tratamiento de aguas residuales (Prasannamedha & Kumar, 2020). Dichos procesos, mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (•OH), consiguen degradar al contaminante de forma intensiva.

Sin embargo, a pesar de que la oxidación avanzada es una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de componentes orgánicos en agua, la comprensión de los mecanismos de reacción involucrados constituye un reto debido a las dificultades, propias de la experimentación tradicional, para identificar a todos los intermediarios.

Es así, como las rutas propuestas han sido en su mayor parte especuladas, basándose en los productos principales de la degradación. Al esclarecerlas, se podría comprender mejor el comportamiento del sulfametoxazol y otras sulfonamidas en el medio ambiente, su cinética, y proponer estrategias que mejoren la eficacia del proceso de remediación.

En ese sentido, la implementación de la DFT por medio de programas computacionales permite estudiar los mecanismos de reacción con exactitudes similares a la mayoría de las determinaciones empíricas; a partir del cálculo de la distribución electrónica en las moléculas y la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger. De esta forma, se puede evaluar la viabilidad termodinámica de los mecanismos propuestos proporcionando un método de discriminación entre las posibles vías de reacción, incluyendo aquellas que involucran compuestos con un tiempo de vida muy corto y que, por lo tanto, son difíciles de observar experimentalmente.

En este trabajo se analizan una de las posibles rutas de oxidación del sulfametoxazol.

Metodología

Las moléculas fueron construidas y visualizadas con el programa wxMacMolPlt (Bode & Gordon, 1998). Los cálculos se realizaron mediante la implementación de la DFT en el código computacional ORCA 5.0.3 (Neese, 2022). El nivel de teoría utilizado fue PBE/def2-TZVP (Perdew et al., 1996; Weigend & Ahlrichs, 2005). El criterio de convergencia energética entre iteraciones del ciclo de auto consistencia fue de 1×10^{-8} Hartrees y de 1×10^{-6} Hartrees para las iteraciones en las posiciones atómicas. En todos los cálculos se tomó en cuenta el efecto solvente (en este caso, agua) del sistema molecular bajo el modelo C-PCM. Este nivel de teoría, si bien no es la más exacta, permite que se puedan obtener resultados de una gran cantidad de cálculos de optimización de geometría —como se realizaron en este trabajo— en tiempos razonables (14hrs por cálculo con 16 cores AMD Opteron a 2100 MHz). Los ataques de los radicales se simularon mediante la optimización del sistema, luego de haberlos situado a 2.5 Å de la molécula. Nuestro modelo considera ataques no concertados de los radicales, por lo que, cuando hay un número impar de radicales, la multiplicidad de espín utilizada es doblete, y cuando la cantidad de radicales es par, la multiplicidad es singlete. Para proponer las coordenadas iniciales, se tomaron en cuenta las cargas atómicas de Mulliken extraídas con el software y una ruta de degradación reportada en literatura (Feng et al., 2022). Se evaluaron las energías de cada una de las reacciones y se siguieron las frecuencias con el fin de identificar algún posible estado de transición.

Resultados y discusión

Análisis estructural

Se calculó la estructura de mínima energía del sulfametoxazol. Sin ninguna restricción y considerando el efecto del agua en el sistema, ver figura 1.

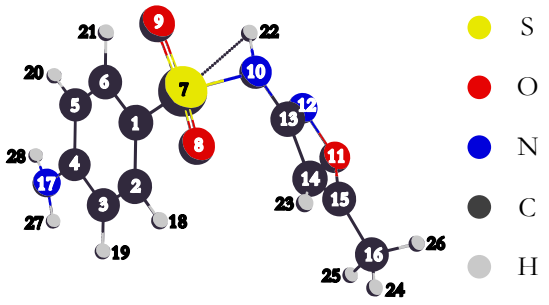


Figura 1. Estructura molecular del sulfametoxazol. Se indican el tipo y número de átomo para su identificación en el texto.

Después, con el fin de comprobar la identidad de la molécula, se compararon los parámetros estructurales calculados, con datos obtenidos mediante rayos X (Takasuka & Nakai, 2001).

Como puede observarse en las figuras 2 y 3, la correlación es significativa tanto para longitudes como para ángulos de enlace. No obstante, se encontraron discrepancias llamativas en dos de los ángulos en torno al azufre (O8, S7, N10 y C1, S7, O9). Estas diferencias pueden deberse, entre otras cosas, a que: 1) los resultados empíricos corresponden a la fase sólida del compuesto, mientras que los teóricos pertenecen a una disolución; 2) a diferencia de los valores experimentales, en los cálculos realizados no existe la influencia de interacciones intermoleculares; 3) el fenómeno de planaridad molecular y las limitaciones del método de cálculo para determinar con precisión los potenciales de torsión (Casanovas J & Alemán C, 2005).

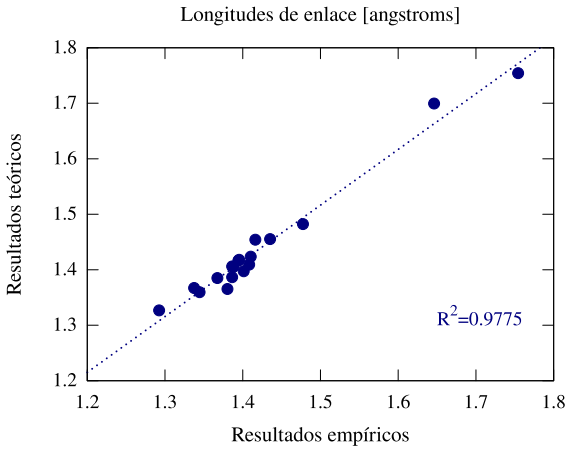


Figura 2. Correlación entre longitudes de enlace observadas y calculadas con DFT.

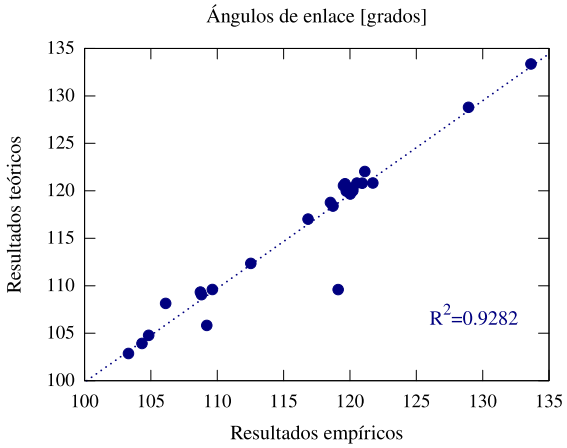


Figura 3. Correlación entre ángulos de enlace observados y calculados con DFT.

También, se obtuvo el espectro IR a partir de las frecuencias calculadas. Éste, presentó las señales típicas de los grupos conformacionales del sulfametoxazol, (Vijaya Chamundeeswari et al., 2014) como se muestra en la figura 4 .

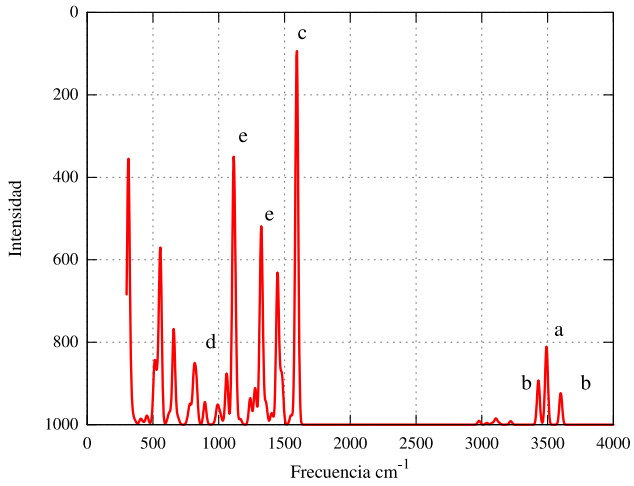


Figura 4. Espectro infrarojo de la molécula sulfametoxazol. Abajo en el texto se identifican cada letra del espectro.

A continuación se enlistan a que grupo corresponde cada frecuencia vibracional.

a. El grupo N-H muestra un estiramiento en la región 3500-3220 cm^{-1}.

b. Los modos simétricos y asimétricos del NH_2 se encuentran a 3558 y 3450 cm^{-1}, respectivamente.

c. Los estiramientos C-C del fenilo se esperan en el rango de 1625 a 1430 cm^{-1}.

d. Las vibraciones del grupo CH_3 en el sulfametoxazol suelen aparecer en la región de 1010-1070 cm^{-1}.

e. Las vibraciones del SO_2 asimétrico y simétrico aparecen en el rango de 1360-1310 y 1165-1135 cm^{-1}, respectivamente.

Una vez corroborada la buena correspondencia entre resultados empíricos y teóricos, se continuó con el anális de distribución electrónica para identificar los sitios más propensos al ataque de los radicales.

Determinación de sitios reactivos

Las cargas atómicas parciales de Mulliken pueden utilizarse para caracterizar la distribución de carga en una molécula. Si bien, los valores obtenidos por este método son muy sensibles al tipo de base utilizada para representar la función de onda, resulta una buena alternativa, en su aspecto cualitativo, al aAnálisis de las poblaciones naturales más preciso, pero de mayor costo computacional (Marahatta, 2019).

En la tabla 1, se muestran las cargas obtenidas con el programa. A partir de ellas, y considerando el carácter altamente electrófilo de los radicales •OH, es posible predecir los sitios más reactivos. En este caso, aunque los átomos C3, C5, O8, O9, N10, C14, C16, y N17 son los más ricos en electrones, el O8 y O9 pueden descartarse debido a la fuerza atribuida a su enlace con el azufre. De forma similar, el C16 no puede considerarse propenso a los ataques del radical. De este modo, es como las zonas correspondientes a la anilina y al nitrógeno de la sulfonamida, pueden suponerse las más susceptibles a interactuar con los radicales.

Tabla 1. Cargas atómicas de Mulliken.

Átomo	Carga	Átomo	Carga
C1	0.079460	C15	0.173999
C2	-0.156047	C16	-0.405161
C3	-0.267904	N17	-0.398501
C4	0.257322	H18	0.149100
C5	-0.260376	H19	0.152527
C6	-0.191815	H20	0.136613
S7	0.661087	H21	0.153858
O8	-0.432932	H22	0.272780
O9	-0.441896	H23	0.162290
N10	-0.218553	H24	0.161798
O11	-0.098125	H25	0.154026
N12	-0.170915	H26	0.161031
C13	0.047289	H27	0.274712
C14	-0.236052	H28	0.280386

Análisis de la ruta de degradación

Como se muestra en la figura 5, la ruta analizada sugiere como primer paso, la adición de un radical •OH al anillo aromático de la anilina; lo que concuerda con lo anteriormente dicho. Además, teniendo en cuenta que el grupo amino actúa como activador de las posiciones orto, se propuso el primer ataque en torno al carbono C3.

La adición del •OH en el anillo aromático produce un compuesto radical. En este caso, después se produjo agua a partir del hidrógeno y una liberación considerable de energía, describiendo así una sustitución electrofílica aromática para formar el compuesto no radical TP270 que ha sido identificado experimentalmente.

A partir de esto, los ataques fueron propuestos en las cercanías del azufre con el objetivo de lograr la ruptura del enlace S-N, tal y como se propone en literatura (Feng et al., 2022). Sin embargo, lo que ocurrió fue la ruptura el enlace S-C; provocando, de manera simultánea, la ruptura heterolítica del enlace S-N. Así, se obtuvo la forma desprotonada del compuesto especulado S99.

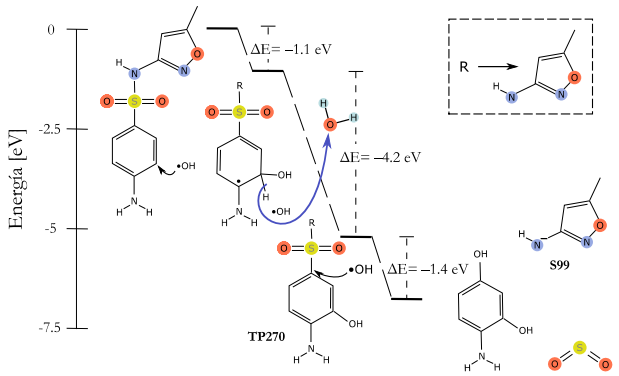


Figura 5. Posible ruta de degradación del sulfametoxazol. Los productos finales no interactúan. El grupo R se especifica dentro del rectángulo.

Conclusiones

Se realizó un análisis estructural, de frecuencias y sitios reactivos para la molécula del sulfametoxazol, comparando los resultados obtenidos mediante la Teoría de funcionales de la densidad, con datos experimentales; comprobándose la buena correspondencia entre ellos y mostrando la utilidad de la DFT para replicar sistemas químicos. Así mismo, se evaluaron termodinámicamente las reacciones relacionadas a una posible ruta de degradación mediante radicales •OH. Todas las reacciones fueron factibles termodinámicamente y resultaron en la confirmación de un compuesto especulado y en la identificación de un subproducto tóxico (SO_2).

Agradecimientos

Gracias al Laboratorio de Física Atómica Molecular Aplicada (FamaLab) de la Universida Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, por el tiempo de cómputo otorgado en los servidores Molphys y Pople.

Julio González agradece al CONAHCyT por apoyo económico recibido a través del SNI.

Referencias

Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J., & Sobczak, A. (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 196, pp. 1–15). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.082

Bode, B. M., & Gordon, M. S. (1998). MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, *16*, 133–138.

Casanovas J, & Alemán C. (2005). La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, *15*, 239–244. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47015405

JIACRA. (2017). ECDC/EFSA/EMA second joint report on the integrated analysis of the consumption of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from humans and food-producing animals Report. *EFSA Journal*, *15*(7). https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4872

Feng, J., Tao, Q., Lan, H., Xia, Y., & Dai, Q. (2022). Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole by nitrogen-doped carbon nanosheets composite PbO2 electrode: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, *286*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131610

Marahatta, A. B. (2019). A DFT Analysis for the Electronic Structure, Mulliken Charges Distribution and Frontier Molecular Orbitals of Monolayer Graphene Sheet. *International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT*, *16*(1), 51–65. http://ijpsat.ijsht-journals.org

Martínez-Alcalá, I., Soto, J., & Lahora, A. (2020). Antibiotics as emerging pollutants. Ecotoxicological risk and control in wastewater and reclaimed water. *Ecosistemas*, *29*(3). https://doi.org/10.7818/ECOS.2070

Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* (Vol. 12, Issue 5). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1002/wcms.1606

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, *77*(18), 3865–3868.

Prasannamedha, G., & Kumar, P. S. (2020). A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 250). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119553

Takasuka, M., & Nakai, H. (2001). IR and Raman spectral and X-ray structural studies of polymorphic forms of sulfamethoxazole. *Vibrational Spectroscopy*, *25*, 197–204.

Vijaya Chamundeeswari, S. P., James Jebaseelan Samuel, E., & Sundaraganesan, N. (2014). Molecular structure, vibrational spectra, NMR and UV spectral analysis of sulfamethoxazole. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *118*,1–10. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.063

Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *7*(18), 3297–3305. https://doi.org/10.1039/b508541a

QUÍMICA DE LA VIDA

Bioquímica

Caracterización morfológica y bioquímica de cepas fijadoras de nitrógeno de un consorcio degradador de hidrocarburos aislado de Tlaxcala

Badillo Martínez Fernanda[1]*, Pérez Vargas Josefina[1], Gómez Guzmán Octavio[2], Calva-Calva Graciano[2]*

[1]Tecnológico Nacional de México/Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. División de Química e Ingeniería Bioquímica, Av. Tecnológico, s/n esq. Av. Hank González. Col. Valle de Anáhuac. Ecatepec, Estado de México. C.P. 55210. México.

[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Biotecnología y Bioingeniería. Avenida IPN 2506, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México. CP 07360. México.

*Autor para correspondencia: gcalva@cinvestav.mx ORCID *: 0000-0002-0416-1464

Recibido:
26/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Bacterias fijadoras de nitrógeno, suelos contaminados, biorremediación

Keywords:
Nitrogen fixing bacteria, contaminated soils, biorremediation.

RESUMEN

Con el objetivo de obtener bacterias de vida libre fijadoras de nitrógeno atmosférico (BFNA) con potencial para la biorremediación de suelos, con base en su crecimiento en medio de cultivo Luria Bertani y otro selectivo para bacterias fijadoras de nitrógeno (Rennie), en este trabajo se caracterizaron nueve cepas de BFNA aisladas a partir de un suelo agrícola de Tlaxcala contaminado por irrigación con agua del río Atoyac. En ambos medios se estudió la morfología colonial y microscópica, observándose colonias circulares e irregulares, pigmentos naranjas y amarillos, formas de cocos y bacilos Gram+ y Gram-. Estas observaciones, junto con pruebas bioquímicas como catalasa, oxidasa y reducción de nitratos, confirmaron a las cepas como BFNA, ubicándolas entre los géneros de *Kocuria, Azotobacter* y *Klebsiella*. Aunque se requiere de más estudios para completar su identificación, estos resultados son útiles para evaluar su potencial como biofertilizantes y uso en sistemas de biorremediación de suelos.

ABSTRACT

With the aim of obtain free-living atmospheric nitrogen-fixing bacteria (BFNA) useful for soil bioremediation, based on their growth in Luria Bertani culture medium, and a selective culture medium for nitrogen-fixing bacteria (Rennie), in this work, nine strains of BFNA isolated from an agricultural soil contaminated by irrigation with water from the Atoyac River, Tlaxcala, were characterized. In both culture media, the colonial and the microscopic morphology were studied. Circular and irregular colonies, with orange and yellow pigments, and bacilli and cocci cellular shapes, Gram+ and Gram-, were observed. These results, along with the biochemical tests, such as catalase, oxidase, and nitrate reduction, confirmed the strains as BFNA, placing them among the genera of *Kocuria, Azotobacter*, and *Klebsiella*. Although further studies are required to complete the identification, these results are useful for evaluating their potential as biofertilizers and the use in soil bioremediation systems.

Introducción

La contaminación del suelo en México es una problemática grave que afecta a la salud humana y al medio ambiente. Las principales causas de la contaminación del suelo en México son la actividad industrial, la agricultura intensiva y la disposición inadecuada de residuos urbanos e industriales. El problema de la contaminación del suelo en México, causada principalmente por actividades industriales, prácticas agrícolas y por la urbanización, es un tema serio que ha sido ampliamente estudiado por diversos investigadores e instituciones (Rodríguez-Eugenio, et al., 2019). Por ejemplo, en un simposio realizado en el año 2018 por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), en la que se explicó cómo es que la contaminación de los suelos afecta a la calidad de los alimentos, el agua, el aire y la salud de nuestros ecosistemas. Esta realidad nos está superando, pero las estrategias biotecnológicas para la biorremediación de suelos y aguas usando microorganismos y plantas pueden ofrecer soluciones viables (Garzón et al., 2017).

Los metales pesados, pesticidas y los hidrocarburos del petróleo son los principales contaminantes que se encuentran en los suelos mexicanos (Rodríguez-Espinosa, et al., 2018a, b). Según la se SEMARNAT, este tipo de compuestos son sustancias persistentes, tóxicas y bioacumulables (SPTB) generadas por industrias como la petroquímica, la minera, la agropecuaria y le eléctrica, que pueden tener efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente (Sedas Larios y Ruíz Saucedo, 2012). La remoción de contaminantes con agentes biológicos es un área de la Biotecnología llamada Biorremediación, que se divide básicamente en dos estrategias tecnológicas: 1) bioestimulación, en la cual se dan las condiciones óptimas, tanto ambientales como nutricionales, para que la microbiota ya existente en un lugar se mantenga sin necesidad de anexar otros agentes biológicos; y 2) bioaumentación, que se lleva a cabo mediante la adición microorganismos u organismos externos como bacterias, levaduras, hongos o plantas que puedan remover contaminantes y a su vez aumentar la microbiota natural que estos sitios pudieron haber perdido o disminuido por la presencia de los contaminantes (Harekrushna and Chandan Kumar, 2012). Con la finalidad de contribuir a establecer sistemas biotecnológicos para la emoción de ese tipo de compuestos a partir de suelos, en trabajos previos de nuestro grupo de investigación se aislaron varios grupos de cepas bacterianas de vida libre fijadoras de nitrógeno atmosférico (BFNA) a partir de sitios contaminados con compuestos orgánicos y metales pesados, principalmente de suelos de Tabasco impactados por derrames de hidrocarburos (Pérez-Vargas et al., 2001-2017) y de zonas agrícolas de Tlaxcala contaminas por irrigación con aguas del río Atoyac (Pérez-Vargas et al., 2020). En continuación con esos estudios, el objetivo del presente trabajo fue caracterizar fenotípica y bioquímicamente algunas de esas cepas de BFNA para investigar su potencial para ser utilizadas en sistemas de biorremediación de suelos. Las cepas utilizadas se aislaron y clasificaron por su capacidad de crecer en el medio de cultivo de Rennie (Rennie, 1987), un medio de cultivo selectivo para bacterias fijadoras de nitrógeno.

Caracterización bioquímica

La caracterización bioquímica se enfoca en las enzimas y procesos metabólicos involucrados en la degradación de contaminantes y la fijación de nitrógeno. Los microorganismos fijadores de nitrógeno no conforman como tal un grupo taxonómico homogéneo, la única característica que comparten es la presencia de la enzima nitrogenasa. La mayoría de las bacterias fijadoras de nitrógeno (BFN) pertenecen a un género *Rhizobium,* que producen nódulos en las raíces de plantas dicotiledóneas formando simbiosis con la planta, por lo que el número de estas bacterias usualmente es mayor en la zona cerca a la raíz, llamada rizosfera (Mariano *et al.,* 2020).

El tipo de BFN que no requiere hacer simbiosis con plantas para poder fijar el nitrógeno atmosférico se le denomina de vida libre (BFNA). Este grupo de microorganismos pueden ser aerobias obligadas, como, *Clostridium* y *Desulfovibrio*, las cuales dependen de condiciones ambientales específicas de humedad, ausencia de oxígeno y materia orgánica, aunque las más frecuentes son facultativas, como *Klebsiella*, que puede adaptarse a ambientes sin oxígeno o bajas concentraciones de este. Sin embargo, hay bacterias aerobias estrictas como *Azotobacter* y *Beijerinckia* que son aeróbicas, pero que pueden fijar nitrógeno atmosférico y soportar procesos metabólicos anaeróbicos (Mayz Figueroa, 2004).

Metodología

Aislamiento de cepas

A partir de suelo de un campo agrícola de 153 m de largo por 100 m de ancho ubicado entre las coordenadas 19°16'36.6"N 98°21'58.1"W del municipio de Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala, México sembrado con plantas de haba (*Vicia faba*) y que normalmente se riega con agua del río Atoyac, se prepararon extractos de bacterias totales a partir del rizoplano (RZP), rizosfera (RZA) y suelo aledaño, alejado por 30 cm, de la raíz (FL). Para los extractos se tomaron 10 g de suelo y se depositaron en matraces con 90 mL de solución salina (0.85% de NaCl p/v) y se agitaron por 1 h a 250 rpm.

Se realizaron diluciones seriadas de $1x10^{-1}$ hasta $1x10^{-5}$. De cada dilución se tomaron 100 µl y se dispersaron en placas con medio de cultivo Luria Bertani. Este medio de cultivo contiene nutrientes y amortiguadores que permiten el crecimiento de la población bacteriana total existente en las muestras de suelo. De estos extractos se obtuvieron nueve cepas, etiquetadas como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 y C9.

Manejo de grupos bacterianos

De los cultivos por dilución en placas con medio LB se tomaron inóculos para iniciar cultivos en medio LB líquido por 24 horas a 30 °C y 120 rpm. De estos cultivos líquidos se toman alícuotas para sembrar por estría cruzada en placa con medio LB. Una vez que se obtuvieron colonias aisladas se utilizaron para realizar los estudios de caracterización.

Caracterización Morfológica y Microscópica

Para realizar la caracterización celular de cada cepa, se tomó una asada de una colonia aislada y se inoculó en tubos con caldo para realizar la descripción de las células en medio líquido LB. Posteriormente se tomó una asada y se inoculó por estría cruzada para la descripción en medio sólido LB. Se realizó el mismo procedimiento con medio Rennie líquido y sólido. Los cultivos en placa se incubaron por 48 h a 30°C para obtener colonias aisladas y describir las características coloniales. Se tomaron en cuenta tamaño, forma, pigmentación, producción de compuestos mucoides, textura y turbidez.

Caracterización microscópica y tinción de Gram

A partir de las cajas utilizadas para la caracterización colonial, se procedió a realizar tinción de Gram de cada cepa. Se tomó una colonia aislada, se suspendió en solución salina al 85%, se tomó una alícuota en el portaobjetos y se procedió a la tinción de Gram, El procedimiento consta de añadir el colorante cristal violeta dejándolo actuar por un minuto, y luego se enjuaga con agua.

Posteriormente se añade una disolución de yodo, se deja actuar por 1 minuto y se enjuaga el excedente. Se añade una solución de alcohol-acetona hasta que se observe que ya no hay colorante. Finalmente se añade la solución con safranina y se reposa durante un minuto, se enjuaga con agua para eliminar el exceso de colorante y se observa al microscopio (Olympus US BX51 con objetivo de 100x) para registrar los fenotipos celulares y el resultado de la tinción de Gram.

Pruebas bioquímicas

Se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en MacFaddin (2000). Los medios de cultivo para todas las pruebas se inocularon con células de cultivos de no más de 24h incubados a 37°C y 100 rpm. Las observaciones de las pruebas se leyeron después de 24 h de incubación a 37°C. El tamaño de inóculo depende de la prueba bioquímica, pero generalmente se tomó como inóculo una colonia de cada cepa o alícuotas de 100 µL de cultivos líquidos. Cuando se requiere se inoculó por punción.

Resultados y discusión

Caracterización microscópica y colonial

Los estudios de caracterización morfológica colonial y celular mostraron que el tamaño de las colonias y de las células puede verse afectado por el medio de cultivo y que pueden representar información importante para la identificación de las especies bacterianas. En la Tabla 1 se resume la descripción de la morfología colonial, forma celular y características de los cultivos de cada cepa crecida en el medio de cultivo LB líquido. Se pudo observar que en este medio rico el tamaño de las colonias osciló entre 1-3 mm de diámetro, con colores transparente, blancas, amarillas y naranja, con bordes suaves e irregulares. La cepa C4 fue la única de colore naranja, las demás mostraron coloraciones básicas como blancas o amarillas cremosas. La textura de todas fue suaves o cremosas, a excepción de C8 las cuales fueron duras y rugosas. Las cepas C2, C5 y C6 desprenden olor fétido. En contraste, en los cultivos de las cepas en medio de Rennie (Tabla 2), en general, el tamaño de las colonias fue considerablemente más pequeño (0.5-2 mm de diámetro), con forma coloniales convexas, circulares o puntiformes. Interesantemente, con excepción la C9, la mayoría perdió su color, tornándose transparente.

Pruebas bioquímicas

Los resultados de las pruebas bioquímicas se muestran en la Tabla 3.

Las pruebas bioquímicas nos pueden ayudar a identificar algunas especies que ya están estudiadas, todas se realizaron con cepas tipo ninguna modificación a las pruebas ya estandarizadas ´por lo que en la figura 10 donde se aprecian las reacciones:

a) Catalasa, que puede identificar géneros como *Micrococcus, Bacillus* y *Staphylococcus*. Fue positiva por generación de burbujas para todas las del grupo de Tlaxcala.

b) Oxidasa, positiva por coloración violeta en C1, C5, C8 y C9 con reacción (+) coloración morada y reacción (−) sin cambio de color, esta prueba nos ayuda a identificar principalmente *Pseudomonas*.

c) Ureasa la reacción positiva es la coloración rosa intenso presente solamente en C2 se pueden identificar géneros como *Klebsiella* y *Actinobacillus*.

d) MIO la prueba de motilidad y ornitina fueron positivas en los tubos que se ven totalmente purpuras como C1, C2, C3, C5, C6 y C7, con esta prueba se pueden identificar bacilos Gram negativos entéricos.

e) Oxido-fermentación, con reacción positiva a fermentación se realizaron 3 ensayos con diferentes carbohidratos, que cuando fueron reacciones positivas en tubo sellado y abierto, la coloración amarilla viró a medio ácido derivado de metabolismo fermentativo en *E. coli*, C1, C2, C5 , C6 y C7 teniendo como fuente de carbono a la sacarosa. Este resultado puede indicar que estas cepas pueden ser de los géneros *Aeromonas, Actinobacillus* o *Xanthomonas*.

f) Oxido-fermentación, con reacción positiva a oxidación, los tubos están de color verde tanto en abierto como sellado lo que indica que su metabolismo no es fermentativo sino oxidativo en *P. aeuroginosa,* C3, C4, C8 y C9; podrían ser especies como *Acinetobacter, Pseudomonas o Micrococcus* oxidativo.

g) Reducción de nitratos como prueba (+) se observa la coloración roja carmín indicado que si hubo hay reducción en C2, C5, C6 y C7 además de que hubo producción de gas, se puede diferenciar especies como *Microbacterium, Neisseria* y todos los miembros de la familia *Enterobacteriaceae.*

h) Movilidad e indol reacción (+) a indol con coloración de anillo rojo y formación de gases observados como burbujas en el medio inoculado con E. coli, C5, C6, C7 y C8; *Paenibacillus, E coli*, son géneros que se pueden observar con la ayuda de esta prueba.

i) Triple azúcar hierro, siendo prueba (+) en especies como *E. coli* de fermentación y generación de gas teniendo como fuente de carbono sacarosa y glucosa. Fue positiva para C9 y el control *E. coli.* Las reacciones positivas de fermentación solamente de glucosa la presentaron C3, C6, y C7, mientras reacciones negativas fueron presentes en C1, C2, C4 y C8, lo cual reveló bacterias relativas a *Pseudomonas* la cual se utilizó como control negativo en esta prueba.

j) Hidrolisis de almidón reacción (+) coloración púrpura, la reacción fue positiva en todas las cepas. Los géneros que se pueden incluir con esta característica son microorganismos aerobios como *Bacillus* y *Streptococcus* y *E. coli.*

k) Citrato reacción (+) medio azul, se pueden identificar los géneros *Enterobacter, Klebsiella, Serratia, Citrobacter* y algunas especies de *Salmonell*a. Fueron positivas las cepas C2, C5, C6, C8 y C9

l) Agar MacConkey reacción (+) colonias de color rojo. Al utilizar la lactosa en el medio, las bacterias Lac+ como *Escherichia coli, Enterobacter y Klebsiella*. En esta prueba fueron positivos las cepas C2, C3 y C4.

Los análisis morfológicos y fisiológicos comunes para la identificación de microorganismos de los géneros de la familia Enterobacteriaceae (*Klebsiella, Enterobacter, Citrobacter y Escherichia*) son: oxidasa negativa, catalasa positiva, reducción de nitratos a nitritos y morfológicamente son bacilos gramnegativos. (Farmer et al., 1981, Rodríguez et al., 2020).

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas bioquímicas observamos que las cepas C2, C5, C6 y C7 podrían pertenecer al género *Klebsiella* o *Azotobacter*, sin embargo, nos orientamos más por el género de *Azotobacter* ya que esta reportado como parte del grupo de las bacterias libres fijadoras de nitrógeno atmosférico y porqué son positivos a catalasa, nitrato, citrato e indol y negativas a oxidasa, además que su morfología microscópica fue de bacilos Gram- (Reis et al., 2015).

La cepa 4 podría pertenecer al género *Micrococos o Kocuria*, los cuales se han encontrado en suelos altamente contaminados con metales pesados. (Kumar et al., 2020). De acuerdo con lo repostado por Pérez et al., (2016), la cepa C3 podría estar relacionado con el género *Bacillus* por la morfología colonial. Además, fue positivo a catalasa, reducción de nitratos y oxidasa negativo, lo que concuerda con lo descrito por Ding et al., (2004) para *Bacillus*.

Las cepas C1, C8, C9 podrían pertenecer al género *Citrobacter* ya que son bacilos gran negativos, citrato negativos y productores de sulfuro de hidrógeno, lo que concuerda con los sugerido en MacFaddin (2000) y lo reportado para una cepa de *Citrobacter* reductora de hierro y aislada de sedimentos de agua de río contaminadas con compuestos orgánicos y metales pesados (Liu et al., 2016).

Tabla 1. Morfología colonial, celular y características de cultivos líquidos de cada cepa crecida en medio LB.

Cepa	Morfología colonial	Morfología celular y Gram ( )	*Características de cultivo en medio LB líquido
C1	Colonias circulares, ≈ 3 mm de Ø, color amarillo cremoso, borde entero, convexas, aspecto húmedo, superficie opaca.	Bacilos cortos (+)	Turbidez+, biomasa sedimentada al final del tubo
C2	Colonias circulares ≈ 1 mm de Ø color blanco cremoso. Aspecto seco, textura cremosa	Bacilos cortos (-)	Turbidez+, biomasa acumulada al fondo del tubo
C3	Colonias circulares ≈ 3 mm de Ø color blanco cremoso. Aspecto húmedo, textura suave	Bacilos cortos (+)	Turbidez+, células acumuladas al fondo del tubo
C4	Colonias circulares ≈ 3 mm de Ø color naranja cremoso, textura suave	Cocos (-)	Turbidez+, biomasa sedimentada color naranja al fondo del tubo
C5	Colonias circulares ≈ 2 mm de Ø color amarillo medio cremoso. Aspecto seco, textura suave	Bacilos cortos (-)	Turbidez++, suspensión de células en todo el medio
C6	Colonias circulares, ≈ 1 mm de Ø, color blancas cremosas amarillentas, borde entero, convexas, aspecto húmedo	Bacilos cortos (-)	Turbidez+, biomasa sedimentada color blanca al fondo del tubo
C7	Colonias circulares, ≈ 1 mm de Ø, color Blancas cremosas amarillas brillantes, borde entero, convexas, aspecto húmedo, textura suave	Bacilos cortos (-)	Turbidez++, formación de grumos
C8	Colonias irregulares, ≈ 2 mm de Ø color blanco brillante borde irregular superficie lisa, aspecto seco, textura rugosa.	Bacilos cortos (+)	Turbidez+, biomasa acumulada al final del tubo
C9	Colonias circulares puntiformes ≈ 0.5 mm de Ø, color transparente, borde entero, convexas, aspecto húmedo, butírica.	Bacilos cortos (-)	Formación de grumos, turbidez ++

Tabla 2: Morfología colonial, celular y características de cada cepa crecida en medio Rennie.

Cepa	Morfología colonial	Morfología celular y Gram ( )	*Características de cultivo en medio Rennie líquido
C1	Colonias circulares ≈ 1 mm de Ø, color transparente, convexas, aspecto húmedo, de textura densa, mucoide.	Bacilos cortos (+)	Turbidez +, biomasa sedimentada al final del tubo
C2	Colonias Puntiformes ≈ 0.5 mm de Ø, color transparente, convexas, aspecto húmedo, de textura densa, mucoide.	Bacilos cortos (-)	Turbidez +, biomasa acumulada al fondo del tubo
C3	Colonias circulares ≈ 1mm de Ø, color transparente, convexas, aspecto húmedo, de textura densa, mucoide.	Bacilos cortos (+)	Turbidez +, células acumuladas al fondo del tubo
C4	Colonias circulares ≈ 1 mm de Ø, color transparente, convexas, aspecto húmedo, de textura densa, mucoide.	Cocos (-)	Turbidez +, biomasa sedimentada color naranja al fondo del tubo
C5	Colonias circulares ≈ 0.5 mm de Ø, color transparente, convexas, aspecto húmedo, de textura densa, mucoide.	Bacilos cortos (-)	Turbidez ++, suspensión de células en todo el medio
C6	Colonias circulares puntiformes ≈ 0.5 mm de Ø, color transparente, aspecto húmedo, de textura suave,	Bacilos cortos (-)	Turbidez +, biomasa sedimentada color blanca al fondo del tubo
C7	Colonias circulares puntiformes ≈ 1 mm de Ø, color transparente aspecto húmedo, de textura suave,	Bacilos cortos (-)	Turbidez ++, formación de grumos
C8	Colonias circulares, ≈ 1 mm de Ø transparentes, convexas, aspecto húmedo, de textura suave	Bacilos cortos (+)	Turbidez +, biomasa acumulada al final del tubo
C9	Colonias Puntiformes, ≈ 1 mm de Ø, color blanco borde entero, planas, aspecto Seco, de textura dura	Bacilos cortos (-)	Formación de grumos, turbidez ++

Tabla 3. Resultados de las pruebas bioquímicas.

Prueba	Cepa Tipo (+)	Cepa Tipo (-)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Catalasa	*S.ae*	*NI*	-	+	+	+	+	+	+	-	+
Oxidasa	*P. ae*	*E. coli*	-	-	-	-	+	-	-	+	+
TSI	*E. coli*	*NI*	SC/SC	SC/SC	K/A	SC/SC	A/A Gas	K /A, Gas	K/A	SC/SC	A/A
H_2S	*S.typh*	*E. coli*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Movilidad	*E. coli*	*K. Pn*	+	+	+	-	+	+	+	-	-
Indol	*E. coli*	*P. ae*	-	-	-	-	+	+	+	+	-
Ornitina	*E. coli*	*K. Pn*	+	-	+	+	+	-	+	-	-
*OF Sacarosa	*E. coli*	*P. ae*	F	F	NR	NR	F	F	F	NR	NR
*OF Xilosa	*E. coli*	*P. ae*	OF	OF	NR	NR	OF	OF	OF	NR	NR
*OF Manitol	*E. coli*	*P. ae*	F	NR	NR	NR	NR	NR	NR	F	NR
Reducción De Nitratos	*E. coli*	*P. ae*	-	(+) Gas	-	-	(+), G	(+), G	(+), G	-	-
Ureasa	*K. Pn*	*E. coli*	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Citrato	*K. Pn*	*E. coli*	-	+	-	-	+	+	-	+	+
MacConkey	*E. coli*	*P. ae*	-	+	+	+	-	-	-	-	-
Hidrolisis De Almidón	*E. coli*	*NI*	+	+	+	+	+	+	+	+	+
pH 6.5-7.5	*E. coli*		+	+	+	+	+	+	+	+	+

E. coli, Escherichia coli; (P.ae) Pseudomona aeruginosa; (S. typh), Salmonella thyphimurium; (K. pneu) Klebsiella pneumoniae; (S.ae) Staphylococcus aeurus; (NI); no inoculado; (+), prueba positiva; (-) prueba negativa; K, medio alcalino; A, medio acido; G, producción de gas; NR, no hubo reacción; OF, oxido fermentativo; F, fermentativo, O oxidativo.

Conclusiones

Por medio de la caracterización morfológica y bioquímica se confirmó que las cepas microbianas aisladas de suelos contaminados por irrigación con agua del río Atoyac son especies fijadoras de nitrógeno capaces de crecer en medio selectivo para este tipo de microorganismos. Además, ya que en estudios previos se ha demostrado que varias de estas cepas pueden crecer en ambientes contaminados con compuestos orgánicos y metales pesados, el reto ahora es realizar pruebas de identificación filogenética para completar su identidad y corroborar los géneros y especies. Con esa información podría explorarse su potencial como biofertilizantes o en sistemas de biorremediación de suelos contaminados con compuestos orgánicos y metales pesados.

Agradecimientos

Se agradece al CONAHCYT por el apoyo de beca 778490 para el primer autor.

Referencias

Bellenger, J. P., Darnajoux, R., Zhang, X., y Kraepiel, A. M. L. (2020). Biological nitrogen fixation by alternative nitrogenases in terrestrial ecosystems: a review. *Biogeochemistry*, *149*, 53-73. https://doi.org/10.1007 /s10533-020-00666-7

Ding Y, Wang J, Liu Y. y Chen S. (2005). Isolation, and identification of nitrogen-fixing bacilli from plant rhizospheres in Beijing region. *J Appl Microbiol.* 2005;99(5):1271-81. doi: 10.1111/j.1365-2672.2005.02738.x.

Farmer 3rd, J. J., Fanning, G. R., Huntley-Carter, G. P., Holmes, B., Hickman, F. W., Richard, C., y Brenner, D. J. (1981). Kluyvera, a new (redefined) genus in the family Enterobacteriaceae: identification of Kluyvera ascorbata sp. nov. and Kluyvera cryocrescens sp. nov. in clinical specimens. *Journal of clinical microbiology*, *13*(5), 919-933.

Garzón, J. M., Rodríguez-Miranda, J. P. y Hernández-Gómez, C. (2017). Aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible. *Universidad y salud*, *19*(2), 309-318.

Kumar, P., Fulekar, M. H., Hiranmai, R. Y., Kumar, R. y Kumar, R. (2020). 16S rRNA molecular profiling of heavy metal tolerant bacterial communities isolated from soil contaminated by electronic waste. *Folia Microbiologica*, *65*, 995-1007.

Liu, L., Lee, D. J., Wang, A., Ren, N., Su, A. y Lai, J. Y. (2016). Isolation of Fe (III)-reducing bacterium, Citrobacter sp. LAR-1, for startup of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(7), 4498-4503.

MacFaddin, J.F. (2000) Biochemical Tests for Identification of Medical Bacteria. 3rd Edition, Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia

Mao, J., Luo, Y., Teng, Y. y Li, Z. (2012). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by a bacterial consortium and associated microbial community changes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *70*, 141-147.

Mariano, C., Mello, I. S., Barros, B. M., da Silva, G. F., Terezo, A. J. y Soares, M. A. (2020). Mercury alters the rhizobacterial community in Brazilian wetlands and it can be bioremediated by theplant-bacteria association. Enviromental *Science and Pollution Research*, *27*, 13550-13564. doi: 10.1007/s11356-020-07913-2.

Mayz-Figueroa, J. (2004). Fijación biológica de nitróge no. *Revista Científica UDO Agrícola*, *4*(1), 1-20. https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2221548.pdf

Medina-Cordoba, L. K., Chande, A. T., Rishishwar, L., Mayer, L. W., Valderrama-Aguirre, L. C., Valderrama-Aguirre, A., Christian Gaby, J., Kostka, J.E,. y Jordan, I. K. (2021). Genomic characterization and computational phenotyping of nitrogen-fixing bacteria isolated from Colombian sugarcane fields. *Scientific Reports*, *11*(1), 9187. doi: 10.1038/s41598-021-88380-8. PMID: 33911103; PMCID: PMC8080613.

Michal, G. y Schomburg, D. (2012). Biochemical Pathways: *An Atlas of Biochemistry and Molecular Biology*. Canadá: John Wiley & Sons, Inc.,

Morais, P. V., Paulo, C., Francisco, R., Branco, R., Chung, A. P. y Da Costa, M. S. (2006). *Leucobacter luti* sp. nov., and Leucobacter alluvii sp. nov., two new species of the genus Leucobacter isolated under chromium stress. *Systematic and applied microbiology*, *29*(5), 414-421.

Orlando, M. A. (1981). Fijación simbiótica De nitrógeno, La Expresión De La Capacidad Fijadora Por Rhizobios. Orlando Mario Aguilar Tesis. Universidad Nacional de La Piala Facultad de Ciencias Exactas.

Pérez Vargas J., Neria Gonzales MaI., Membrillo Venegas I.L., Buenrostro Zagal J.F., Vigueras Carmona S.E., Tavera Monrroy S.X., Calva Calva G. (2011). Microbial Remediation of a Hydrocarbon-Contaminated Soil by Bioaugmentation Technology. In: Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. *Int. Symp. Biorem. Sustainable Environ*. Tech. Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. CD B-07.

Pérez-Vargas J., Castañeda López C., Palma-Cruz F., Sandoval González V. y Calva Calva G. (2007). Consumo de Hidrocarburos Aromáticos por Bacterias Fijadoras de Nitrógeno Atmosférico Aisladas de Suelos Contaminados por Derrames. *Tecnocultura* 6(15): 13-21. http://difusion.tese.edu.mx/tese2010/loader.aspx?n=NFKNRAQG

Pérez-Vargas J, Flores-Vázquez K, Vigueras-Carmona SE, Rivera Casado NA, Gómez Guzmán O, Calva-Calva G. (2020). Chapter 4.2. Biofertilization with nitrogen fixing bacteria to restore soils from agriculture fields contaminated by irrigation with the Atoyac river water / Biofertilización con bacterias fijadoras de nitrógeno para restaurar suelos de campos agrícolas contaminados por riego con agua del río Atoyac. In: Sotelo-Navarro. P. X.; Tecorralco-Bobadilla, A. L.; Escamilla-Alvarado, C.; Bretón-Deval, L.; Hernández-Flores, G.; Romero-Cedillo, L.; Poggi-Varaldo, H. M. (Editors): *Medio ambiente, bioenergías y sostenibilidad* 2020, pages 243-251. Ed. ABIAER A.C., Cinvestav, Mexico City, Mexico. ISBN 978-607-99118-1-2 Extensos SAB2020 27042022.pdf - Google Drive

Pérez-Vargas J., Neria González M.I., Membrillo Venegas I.L., Buenrostro Zagal J.F., Vigueras Carmona S.E., Tavera Monrroy S.X. y Calva Calva G. (2011). Microbial Remediation of an Hydrocarbon-Contaminated Soil by Bioaugmentation Technology. In: *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. First international symposium on bioremediation and sustainable environmental technologies*. Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. CD, Work B-07. https://www.researchgate.net/publication/371172986_Microbial_Remediation_of_a_Hydrocarbon_Contaminated_Soil_by_Bioaugmentation_Technology

Pérez-Vargas J., Vigueras-Carmona S. E., Zamudio Moreno E., Rivera Casado N. A., Calva Calva G. (2017). Bioremediation of soils from oil spill impacted sites using bioaugmentation with biosurfactants producing, native, free-living nitrogen fixing bacteria. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 33(Especial Biotecnología e ingeniería ambiental): 105-114. DOI: 10.20937/RICA.2017.33.esp01.09

Pérez-Vargas, J., Poggi-Varaldo, H. M., Calva-Calva, G., Albores, A., Rodríguez- Vázquez, R., Esparza-García, F. y Ferrera-Cerrato, R. (2001). Azomonas is a NFB capable to use kerosene as a carbon source. In *Sixth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium* (pp. 219-226). https://www.researchgate.net/publication/371172936_Azomonas_is_a_NFB_capable_to_use_kerosene_as_a_carbon_source

Pérez-Vargas, J., Vigueras-Carmona, S. E., Gómez-Guzmán, O. y Calva-Calva, G. (2015). Degradación microbiana con BFNA de hidrocarburos aromáticos por bioaumentación en biopilas. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas,* 46, 416-423. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181259521017

Pérez-Vázquez, F. J., et al. (2017). Persistent organic pollutants and heavy metals in sediments of the Atoyac River, Mexico: Implications for the environmental and human health. Environmental Pollution, 231(Pt 1), 1176-1183.

Reis, V. M., Baldani, V. L. D. y Baldani, J. I. (2015). Isolation, identification and biochemical characterization of Azospirillum spp. and other nitrogen-fixing bacteria. *Handbook for Azospirillum: Technical Issues and Protocols*, 3-26.

Rennie, R. (1987). 15N-Determined effect of inoculation with N2fixing bacteria on nitrogen assimilation in Western Canadian wheats. *Pant and Soil*, 213-223.

Ribbe, M. W. (2011). Nitrogen Fixation methods and protocols. Irvine, California, USA: Humana Press.

Ribbe, M. W. (2011). Nitrogen Fixation. Amsterdam University Press. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-194-9

Rodríguez, E. A., Garzón, L. M., Gómez, I. D. y Jiménez, J. N. (2020). Multidrug resistance and diversity of resistance profiles in carbapenem-resistant Gram-negative bacilli throughout a wastewater treatment plant in Colombia. *Journal of global antimicrobial resistance*, *22*, 358-366.

Rodríguez, S. A., Murillo, O. G. y Sánchez, J. L. (2020). Evaluación de fijadores biológicos de nitrógeno libres sobre el crecimiento de gramíneas en suelo degradado. *Revista Colombiana de Biotecnología*, *22*(1), 87-97. https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote.v22n1.78019

Rodríguez-Espinosa, P. F., Mendoza-Pérez, J. A., Tabla-Hernández, J., Martínez-Tavera, E. y Monroy-Mendieta, M. M. (2018a). Biodegradation and kinetics of organic compounds and heavy metals in an artificial wetland system (AWS) by using water hyacinths as a biological filter. *International Journal of Phytoremediation*, *20*(1), 35-43.

Rodríguez-Espinosa, P. F., Shruti, V. C., Jonathan, M. P. y Martinez-Tavera, E. (2018a). Metal concentrations and their potential ecological risks in fluvial sediments of Atoyac River basin, Central Mexico: Volcanic and anthropogenic influences. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*, 1020-1033.

Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M. y Pennock, D. (2018). La contaminación del suelo: una realidad oculta. https://www.fao.org/3/i9183es/i9183es.pdf

Sedas Larios E. E. J. y Ruíz Saucedo U. (2012). La remediación y reutilización de sitios contaminados. Orientaciones para personal técnico de instituciones públicas de gobierno, pequeñas y medianas empresas e instituciones de educación superior. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT. https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2011/CD001405.pdf

Efecto simultáneo de la temperatura y el pH en la actividad proteolítica de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*

Dávalos Martínez Juana Monserrat, Tello-Solís Salvador Ramón*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco # 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México.

*Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9172-4730

Recibido:
27/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Aspergillus oryzae, actividad,

Keywords:
Aspergillus oryzae, activity

RESUMEN

En este trabajo se purificó, a partir de una muestra comercial, una proteasa ácida de *Aspergillus oryzae.* Se determinó por el método de DuBois que la proteasa, es una glicoproteína, que contiene aproximadamente 15% en masa de hexosas neutras. Se estudió la actividad enzimática de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* en función del pH y la temperatura de manera simultánea, empleando un plan de trabajo basado en el método de análisis de superficie de respuesta utilizando un polinomio de segundo orden. Se determinaron los valores de los coeficientes del polinomio a partir de los valores codificados y de los resultados de la medición de la actividad enzimática (específica o en porcentaje). Se observó que la dependencia de la temperatura y el pH en la actividad es muy importante y que las condiciones óptimas de actividad de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*, fueron a pH 2.5 y una temperatura de 40 ºC.

ABSTRACT

In this work, an acid protease from *Aspergillus oryzae* was purified from a commercial sample. It was shown by the DuBois method that the protease is a glycoprotein that contains approximately 15% by mass of neutral hexoses. The enzymatic activity of the acid protease of *Aspergillus oryzae* was studied as a function of pH and temperature simultaneously, employing a work plan based on the response surface analysis method using a second order polynomial. The values of the coefficients of the polynomial from the coded values and from the results of the measurement of the enzymatic activity (specific or in percentage). It was observed that the dependence of the temperature and the pH in the activity is very important and that the optimal conditions of activity of the acid protease of *Aspergillus oryzae*, were at pH 2.5 and a temperature of 40 ºC.

Introducción

Proteasas ácidas

Las proteasas ácidas se encuentran distribuidas en la naturaleza, tanto en plantas, como en animales y microorganismos. Se consideran proteasas ácidas a aquellas enzimas proteolíticas que: i) Su pH óptimo se encuentra en el intervalo de pH de 2 a 5, ii) Son insensibles al diisopropilfosfofluoridato (DFP), iii) Son insensibles a compuestos metálicos quelantes, y iv) Son insensibles a venenos sulfhidrílicos (Tello-Solís, 1995). A este tipo de enzimas corresponden, por ejemplo, la pepsina y renina de origen animal (Bovey y Yanari, 1960; Jòlles y Jòlles, 1968). La característica principal de estas enzimas es su especificidad hacia la hidrólisis de ciertos enlaces peptídicos, principalmente: Glu-Asn, Glu-Lys, Asp-Pro, Phe-Phe, Ala-Leu, Ser-Thr, Phe-Tyr (Fruto, 1971), lo que permite su utilización en el cuajado de la leche, sin continuar con una proteólisis extensiva de los fragmentos de caseína (Jollòs *et al*., 1962).

La mayor parte de las proteasas ácidas de origen microbiano se obtienen de forma extracelular, a partir de sus medios de cultivo. Se encuentran ampliamente distribuidas en diferentes organismos correspondientes a los géneros: *Aspergillus, Penicillium, Rhizopus, Paecilomyces y Trametes*. Los procedimientos de purificación de estas enzimas se basan en varias combinaciones de precipitación fraccionada, extracción con disolventes, filtración en gel, cromatografía de intercambio iónico y electroforesis (Tello-Solís, 1995). Las etapas de purificación generalmente se llevan a cabo en la zona de pH donde estas enzimas presentan su actividad proteolítica, es decir, en intervalos de pH de 2 a 6.

En general, las proteasas ácidas de origen microbiano, presentan las siguientes propiedades: El contenido de aminoácidos básicos es menor que el de aminoácidos ácidos, lo que origina el fuerte carácter ácido de la proteína. Los puntos isoeléctricos para la mayoría de las proteasas ácidas se encuentran en valores de pH de 3 a 3.8 (Ichishima y Yoshida, 1965a). Tanto las proteasas ácidas microbianas, como las de origen animal, tienen un total de aminoácidos que varía entre 290 y 340 residuos, con una masa molar en el intervalo de 35 000 a 42 000 Da. El contenido de cisteína y metionina es menor que en las pepsinas (Ichishima y Yoshida, 1965b). No se ha observado que contengan fósforo inorgánico, mientras que la pepsina tiene un grupo fosfato por molécula. La especificidad es principalmente hacia la hidrólisis de enlaces peptídicos, especialmente los adyacentes a alanina, leucina y tirosina.

El sitio activo de las proteasas ácidas se caracteriza por la presencia de dos residuos de ácido aspártico, uno de los cuales es sensible a compuestos epóxicos (Hartsuk y Tang, 1972), mientras que el otro es sensible a compuestos diazo en presencia de Cu^{2+} (Rajagopalan *et al.,* 1966), produciendo ambos tipos de compuestos inhibición en la actividad catalítica.

En nuestro laboratorio se han aislado, purificado y caracterizado, tanto en estudios de actividad como de estructura secundaria, proteasas ácidas de *Aspergillus awamori, Aspergillus niger* (Tello-Solís *et al*., 1994; Tello-Solís, 1995) y *Aspergillus saitoi* (Tello-Solís, 2003).

En este trabajo se determinó la actividad enzimática de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* frente a hemoglobina, variando simultáneamente la temperatura y el pH, examinando el proceso por un método de superficie de respuesta.

Metodología

Enzima

La proteasa ácida de *Aspergillus oryzae,* se obtuvo de un extracto comercial lote 27F0297 de Sigma Chemical Co, San Luis E.U.A. Los demás reactivos fueron grado analítico de J.T. Baker, Merck o Sigma-Aldrich. Se utilizó agua desionizada rutinariamente.

Purificación de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*

Una masa de 0.2 gramos del extracto comercial de proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* fue disuelto en 20 mL de regulador de acetatos 0.05M, pH 4.0, filtrado por membrana Millipore y aplicado a una columna de filtración en gel TSK-HW 50 F (2.5 x 54 cm) (Merck, Alemania), acoplada a un sistema de colección LKB. La columna fue equilibrada con regulador de acetatos 0.05 M, pH 4.0. La elución se llevó a cabo en el mismo regulador y las fracciones con actividad proteolítica, frente a hemoglobina al 2% (m/v), en regulador de acetatos 0.05M pH4, fueron unidas en una nueva fracción, concentradas y recromatografiadas bajo las mismas condiciones, las nuevas fracciones con actividad se juntaron en una sola fracción llamada RFG y concentradas por ultrafiltración. (Resultados no mostrados).

Actividad proteolítica

La actividad proteolítica fue rutinariamente ensayada por una modificación del método de Anson (Anson, 1938), usando como sustrato hemoglobina (Sigma) al 2% (m/v) (desnaturalizada previamente por calentamiento a 60 ºC), pH 2.5 en un regulador de fosfatos 0.05 M.

Un mililitro de sustrato fue incubado con 150 µL de la disolución de la enzima durante 10 minutos a 40 °C. La reacción fue detenida por adición de 2 mL de una disolución acuosa de ácido tricloroacético al 10 % (m/v). El precipitado resultante fue removido por centrifugación a 500 rpm, seguido de filtración a través de papel filtro Whatman No. 40. La absorbencia del sobrenadante fue medida a 280 nm en una celda de 1 cm de recorrido óptico. Una unidad de actividad enzimática fue definida como la cantidad de enzima que produce un aumento en 0.001 unidades de absorbencia por minuto, bajo las condiciones del ensayo.

La actividad enzimática fue determinada de la siguiente manera:

$$\text{Actividad específica} = \frac{\Delta\, abs\ (280nm)(1000)}{C\ (\frac{mg}{mL})(10\ \text{min})(VnL)}$$

$$\text{Actividad Específica} = \frac{U}{mg}$$

donde: Δ abs = *absorbencia* muestra a 280 nm - absorbencia testigo a 280 nm, C concentración de la enzima en mg/mL, V volumen en mL de la disolución de enzima añadido.

El efecto del pH en la actividad proteolítica frente a hemoglobina al 2 % en masa, fue ensayado similarmente en el intervalo de pH de 1.09 a 3.91. Se utilizó un regulador 0.05M fosfatos para preparar la hemoglobina a pH 2.5, 3.5, y 3.91, y un regulador 0.05M Glicina/HCl para preparar la hemoglobina a pH 1.09 y 1.5.

Determinación de carbohidratos

El contenido de carbohidratos (hexosas neutras) fue determinado por el método de DuBois *et al*. (1965). Para la curva estándar se preparó una disolución "madre" de glucosa 20 mg/mL. Y se prepararon, por triplicado, 25 mL de cada una de las siguientes disoluciones de glucosa: 8, 12, 16, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70 y 80 µg/mL. (Resultados no mostrados). Se mezclaron vigorosamente: 1000 µL de disolución de glucosa + 100 µL de fenol al 20% **(reacción exotérmica)** + 5mL de ácido sulfúrico concentrado **(reacción exotérmica),** la disolución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y se leyó la absorbencia a 490 nm.

Determinación de carbohidratos en muestra problema

Cada disolución de muestra problema se realizó por triplicado. Se mezclaron vigorosamente 1000 µL de disolución de muestra problema + 100 µL de fenol al 20% **(reacción exotérmica)** + 5mL de ácido sulfúrico concentrado, **(reacción exotérmica),** la disolución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y se leyó absorbencia a 490 nm.

Determinación de la concentración de proteína

Durante las diferentes etapas de purificación y de la prueba de actividad, la concentración en disolución de proteína total de *Aspergillus oryzae* fue calculada con la ley de Lambert y Beer (Abs = $A_{1cm}^{1\%}$ bc), a partir de la lectura de la absorbencia a 280 nm, se utilizó la absorbencia específica, $A_{1cm}^{1\%}$ de 11.1, reportada por Tsujita y Endo (1976).

Ultrafiltración

La ultrafiltración se llevó a cabo utilizando una membrana 10K (PLGC) en una celda 6Q, con flujo de Nitrógeno y agitación constante. Se logró una reducción de once veces el volumen de la fracción RFG de la enzima, la concentración final fue de 0.221mg/mL.

Resultados y discusión

Modelo de Superficie de Respuesta

La metodología de superficies de respuesta (MSR), es un conjunto de técnicas estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta (Montgomery, 1991).

En la mayoría de los problemas, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconocen; por ello, el primer paso consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación funcional real entre Z_c (en este caso, Z_c es la actividad enzimática) y el conjunto de dos variables independientes X (es el pH) y Y (es la temperatura). Por lo general, se emplea un polinomio de orden bajo sobre alguna región de las variables independientes. Si la respuesta es descrita adecuadamente por una función lineal de las variables independientes, la función de aproximación es el modelo de segundo orden:

$$Z_c = b_0X^2 + b_1Y^2 + b_2XY + b_3X + b_4Y + b_5 \qquad (1)$$

donde Z_c es la respuesta estimada, X y Y son los valores de las variables, por ejemplo, de los valores codificados de X y Y respectivamente, y b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 y b_5 son los coeficientes estimados los cuales dependen del efecto de las variables y sus interacciones (Montgomery, 1991).

Determinación de Hexosas Neutras: Método DuBois

Se determinó que la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*, contiene aproximadamente 15 % en masa de hexosas neutras.

Actividad enzimática en función del pH y la temperatura para la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*

En la tabla 1 se presentan los valores codificados y reales de temperatura y pH, así como, la actividad enzimática de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* medida frente a hemoglobina al 2 % en masa.

Tabla 1. Influencia del pH y la temperatura en la actividad proteolítica de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*, frente a hemoglobina. E: ensayo, Vc: valor codificado, Va: valor actual, Ae: Actividad específica, %Ae: porciento de actividad específica.

E	Vc **X**	Vc **Y**	Va pH	Va T (°C)	Ae (u/mg)	%Ae
1	+1	+1	3.5	45	0.56	6.62
2	+1	+1	3.5	35	4.33	51.62
3	-1	-1	1.5	35	0	0
4	-1	-1	1.5	45	0.56	6.73
5	0	0	2.5	40	8.21	97.82
6	0	0	2.5	40	8.21	97.79
7	0	0	2.5	40	8.11	96.63
8	0	0	2.5	40	8.39	100.0
9	0	0	2.5	40	8.28	98.66
10	0	0	2.5	40	8.31	98.98
11	+1.41	+1.41	3.91	41.41	2.73	32.54
12	-1.41	-1.41	1.09	38.59	0	0

Como se puede observar en la tabla 1, el máximo de actividad enzimática, de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae,* ocurrió a una temperatura de 40 ºC y un pH de 2.5.

Superficie de Respuesta

Una vez obtenidos los valores de actividad para la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*, es posible calcular mediante una función general de segundo orden en dos dimensiones la superficie de respuesta.

$$Z_c = b_0X^2 + b_1Y^2 + b_2XY + b_3X + b_4Y + b_5 \qquad (1)$$

Donde:

X= Valor codificado (pH)

Y= Valor codificado (temperatura)

Z_c= Actividad Enzimática (U/mg ó %)

b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 y b_5 son los coeficientes estimados los cuales dependen del efecto de los valores codificados de X y Y .

Este modelo matemático nos permitió establecer la relación de los efectos producidos por los valores codificados de X y Y sobre el grado de hidrólisis. Para obtener el valor de cada uno de los coeficientes, fue necesario resolver la siguiente matriz utilizando el programa *Mathematica* (Meader, 1991*)*:

$$\begin{Bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{X^4} & \overline{X^2Y^2} & \overline{X^3Y} & \overline{X^3} & \overline{X^2Y} & \overline{X^2} \\ \overline{X^2Y^2} & \overline{Y^4} & \overline{XY^3} & \overline{XY^2} & \overline{Y^3} & \overline{Y^2} \\ \overline{X^3Y} & \overline{XY^3} & \overline{X^2Y^2} & \overline{X^2Y} & \overline{XY^2} & \overline{XY} \\ \overline{X^3} & \overline{XY^2} & \overline{X^2Y} & \overline{X^2} & \overline{XY} & \overline{X} \\ \overline{X^2Y} & \overline{Y^3} & \overline{XY^2} & \overline{XY} & \overline{Y^2} & \overline{Y} \\ \overline{X^2} & \overline{Y^2} & \overline{XY} & \overline{X} & \overline{Y} & \bar{1} \end{bmatrix}^{-1} \begin{Bmatrix} \overline{X^2Z} \\ \overline{Y^2Z} \\ \overline{XYZ} \\ \overline{XZ} \\ \overline{YZ} \\ \overline{Z} \end{Bmatrix}$$

En la tabla 2 se presentan los resultados de la operación matricial para la obtención de los coeficientes utilizados en el polinomio (1), tanto para la actividad específica como para el % de actividad de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae.*

Tabla 2. Valores de los coeficientes del polinomio (1).

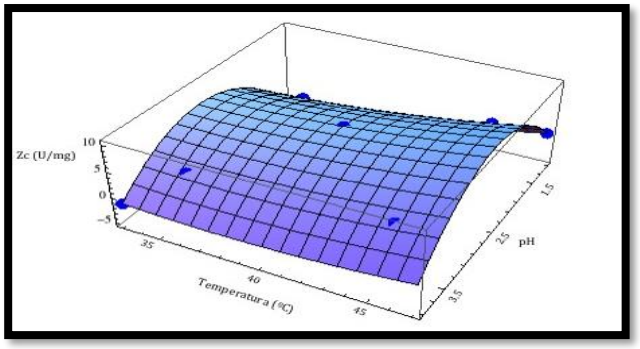
	Coeficientes (con Z en U/mg)	Coeficientes (con Z en %)
b_0	7.69	91.65
b_1	1.31	15.62
b_2	−0.57	-6.83
b_3	0.60	7.19
b_4	0.51	32.65
b_5	−5.14	-77.23

En la tabla 3 se presentan los resultados de la variable de respuesta estimada para la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* a partir de los valores de los coeficientes y los valores reales, usando la ecuación (1), para la actividad proteolítica frente a hemoglobina.

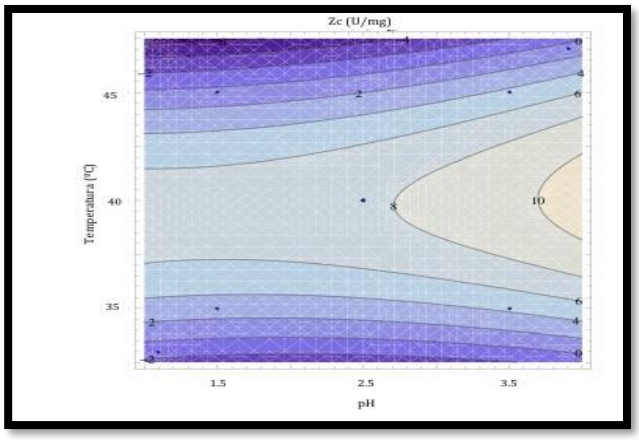
Tabla 3. Resultados de la variable de respuesta de actividad específica y % de actividad específica, los valores de coeficientes de la ecuación (1).

pH	t(º C)	Zc (U/mg)	Zc(%)
3.5	45	4.43	63.043
3.5	35	4.33	62.32
1.5	35	2.91	45.47
1.5	45	0.57	17.43
2.5	40	7.69	91.65
2.5	40	7.69	91.65
2.5	40	7.69	91.65
2.5	40	7.69	91.65
2.5	40	7.69	91.65
2.5	40	7.69	91.65
3.91	41.41	0.71	29.70
1.09	38.59	-1.38	4.92

Con estos resultados y con los respectivos valores de pH y temperatura, se graficó la superficie de respuesta (figuras 1 y 2).

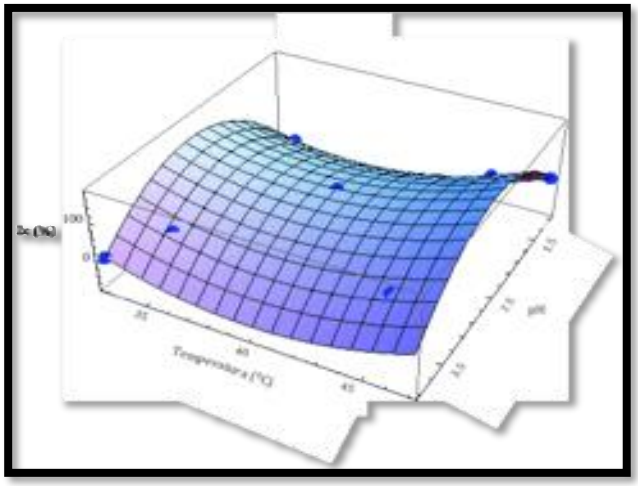


1. (A)

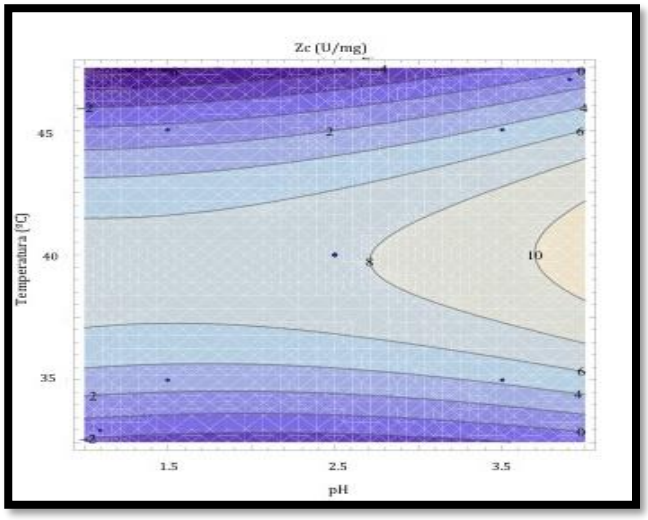


1. (B)

Figura 1. (A) Superficie de respuesta de la actividad específica, Zc(U/mg), de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae,* frente a hemoglobina en función del pH y la temperatura (°C).
(B) Superficie de contorno derivado de la actividad específica, Zc (U/mg).



2. (A)



2. (B)

Figura 2. (A) Superficie de respuesta del porcentaje de actividad específica, Zc, de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae,* frente a hemoglobina en función del pH y la temperatura (°C). **(B)** Superficie de contorno derivado del porcentaje de actividad específica, Zc.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la actividad enzimática de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae* en función del pH y la temperatura de manera simultánea, utilizando un plan de trabajo basado en el método de análisis de superficie de respuesta. Se observó la importancia de la dependencia del pH y la temperatura de manera conjunta y que las condiciones óptimas de actividad de la proteasa ácida de *Aspergillus oryzae*, fueron a pH 2.5 y una temperatura de 40 ºC.

Referencias

Anson, M.L., (1938). The estimation of pepsin, trypsin, papain, and cathepsin with hemoglobin. *J. Gen. Physiol*., 22**,** 79-89.

Bovey F. A. y Yanari, S.S., (1960). The enzymes, Edited by Paul D. Boyer volume IV Academic Press,

DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. T., Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, *28*(3), 350-356.

Fruto, J.S. (1971) The Enzymes. Edited by Paul D. Boyer volume II Academic Press,

Hartsuck, J. A., & Tang, J. (1972). The carboxylate ion in the active center of pepsin. *Journal of Biological Chemistry*, *247*(8), 2575-2580.

Ichishima, E., Yoshida, F. (1965a). Chromatographic purification and physical homogeneity of acid proteinase of *Aspergillus saitoi*. *Biochimica et Biophysica Acta-Enzymology and Biological Oxidation*, *99*(2), 360-366.

Ichishima, E., Yoshida, F. (1965b). Molecular weight of acid proteinase of *Aspergillus saitoi*. *Nature*, *207*(4996), 525-526.

Jollès, P., Alais, C. (1962). Amino acid composition of κ-casein and terminal amino acids of κ-and para-κ-casein. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *98*(1), 56-57.

Jollès, P., Alains, C., Jollès, J., (1968). The tryptic peptide with rennin-sensitive linkage of cow's κ-casein.*Biochim. Biophys. Acta,* 168 (3), 591-593.

Maeder, R. (1991). *Programming in mathematica*. Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc.

Montgomery, D.C. (1991). Diseño y análisis de experimentos*.* Editorial Iberoamérica. México.

Rajagopalan, T. G., Stein, W. H., & Moore, S. (1966). The inactivation of pepsin by diazoacetylnorleucine methyl ester. *Journal of Biological Chemistry*, *241*(18), 4295-4297.

Tello-Solís, S. R., Rodríguez-Romero, A., & Hernández-Arana, A. (1994). Circular dichroism studies of acid proteinases from *Aspergillus nig*er and *Aspergillus awamori. Biochemistry and molecular biology international*, *33*(4), 759-768.

Tello-Solís, S.R. (1995). Conformación y Estabilidad de Proteinasas Ácidas de: *Aspergillus*. Discriminación de la Irreversibilidad en la Desnaturalización Térmica de la Proteinasa Ácida de *Aspergillus saitoi* (Tesis de doctorado Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa).

Tello-Solís, S. R. (2001). Effect of the pH in the conformation and activity of the acid protease from *Aspergillus saitoi*. *Protein and Peptide Letters*, *8*(2), 101-108.

Tsujita, Y., Endo, A. (1976). Purification and characterization of the two molecular forms of *Aspergillus oryzae* acid protease. *Biochimica et Biophysica Acta-Enzymology*, *445*(1), 194-204.

Estudio de la interacción entre el ácido poli-gálico (*PGAL*) y el cristal de urato monosódico para la inhibición de la inflamación

Carrasco Sánchez Luis Ángel[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[2*], Romero Montero Alejandra[3], Gimeno Miquel[3] Fernández Torres Javier[4], Zamudio Cuevas Yessica Eduviges[4*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Biológicas y de la Salud. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco. No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco. No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. CP 09310.
[3]Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México. CP 04510
[4]Laboratorio de Líquido Sinovial Instituto Nacional de Rehabilitación Luis Guillermo Ibarra Ibarra, Secretaría de Salud, Ciudad de México, México. CP 14389.

*Autor para correspondencia: yezamudio@inr.gob.mx ORCID *: 0000-0003-1751-3454

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Gota,
PGAL,
cristales de urato monosódico

Keywords:
Gout,
PGAL,
monosodium urate crystals

RESUMEN

Los polifenoles son conocidos por tener propiedades antiinflamatorias e inhibir el potencial patogénico de los cristales de urato monosódico (CUM), los cuales son responsables de la gota. Una posible interacción electrostática entre los CUM y los polifenoles es la formación de enlaces de hidrógeno y/o interacciones no covalentes. Se estudió computacionalmente la interacción entre el ácido poli-gálico (PGAL) y los CUM para identificar el reconocimiento molecular entre ellos a través de la energía de unión. La unión identificada esta conducida por interacciones electrostáticas de los grupos funcionales del PGAL y los iones sodios de los CUM. Estos iones sodio juegan un papel importante en la unión, es decir, entre más iones participen en la unión más fuerte es la interacción.

ABSTRACT

Polyphenols are known for their anti-inflammatory properties and their potential to inhibit the pathogenic potential of monosodium urate (MSU) crystals, which are responsible for gout. One possible electrostatic interaction between MSU crystals and polyphenols in the formation of hydrogen bonds and/or other non-covalent interactions. Computational studies were conducted to identify molecular recognition between poly-gallic acid (PGAL) and MSU crystals through binding energy. The identified binding is driven by electrostatic interactions between the functional groups of PGAL and the sodium ions of the MSU crystals. These sodium ions play an important role in the binding, meaning that the more ions that participate in the binding, the stronger the interaction.

Introducción

El ácido úrico (AU) es soluble en el plasma a concentraciones de hasta 6.8 mg/dL; sin embargo, puede precipitar en forma de cristales de urato monosódico (CUM) monohidratado cuando sobrepasa su nivel de saturación (Keenan, 2020) en el interior de las articulaciones y tejidos blandos, induciendo el desarrollo de gota. Se sabe que los CUM tienen una estructura triclínica, en la que las láminas apiladas de anillos de purina forman agujas, mismas que se observan en el microscopio. Las superficies cargadas de los CUM permiten la interacción con las membranas de fosfolípidos, lo que desempeña un papel en la respuesta inflamatoria (Martillo y Nazzal, 2014).

Los CUM son fagocitados por los macrófagos a través de su reconocimiento por los receptores tipo Toll (TLRs) y posteriormente se activa el inflamasoma, el cual permite la secreción de IL-1 beta, principal citocina que induce inflamación (Martinon et al., 2006a; Martinon, 2010b).

En los últimos años, se ha impulsado la investigación experimental enfocada a la fisiopatología y prevención de la gota; así como el descubrimiento de nuevas terapias empleando compuestos bioactivos para su manejo y tratamiento (Scanu et al., 2022). Recientemente, el poliácido gálico (PGAL) se ha posicionado como un antioxidante y antiinflamatorio de gran interés contra la gota (Zamudio et al., 2022). El PGAL es un polianión multiradical estable de 10 KDa (aproximadamente 60 unidades de ácido gálico) con una estructura helicoidal por la repulsión entre sus anillos bencénicos; estos anillos aromáticos se ordenan alrededor de un eje, y tienen la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares (Romero-Montero et al., 2019). Se sugiere que el PGAL implementa un mecanismo de interacción con los CUM que impide el reconocimiento de estos por las células de la inmunidad innata, disminuyendo la inflamación (Zamudio et al., 2022). El objetivo de este estudio fue identificar una contribución electrostática entre el PGAL y los sitios de reconocimiento de los TLRs de la membrana celular por la combinación de los grupos funcionales del PGAL y determinar un modelo de unión entre PGAL y los CUM, para definir su papel terapéutico en la gota.

Metodología

Síntesis de CUM

Se pesaron 2 g de AU (Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 400 mL de agua desionizada a 60 °C; posteriormente, se adicionó NaOH (0.5 N) hasta un pH de 8.9, ajustándolo con HCl en caso de ser necesario (Denko y Whitehouse, 1976; Burt y Dutt, 1986).

Se dejó reposar toda la noche a temperatura ambiente, se recuperaron los cristales por centrifugación a 3000 x g durante 20 min a 4 °C. El precipitado fue secado a 60 °C durante 48 h, los cristales se trituraron y se utilizó filtro de 40 µm para su tamizaje. La caracterización de los CUM fue por microscopía de luz polarizada (Axioscope, Carl Ziess) y microscopía electrónica de barrido, los CUM se esterilizaron durante 2 h a 180 °C por calor seco antes de ser expuestos a los cultivos celulares.

Estimulación sinovial con PGAL y CUM

Se utilizaron sinoviocitos humanos en tercer pase de al menos 3 pacientes (n=3), estos fueron estimulados con 0.1 mg/mL de CUM en medio de cultivo DMEM-F12 al 2.5% de suero fetal bovino y 1% antibiótico durante 24h, en una atmósfera de CO_2 al 5% y una humedad del 95% (Heracell 150i ThermoFisher Scientific). Otros grupos de células se estimularon con 100 µg/mL de PGAL y CUM por 24h.

Caracterización de cambios morfológicos sinoviales

Las células tratadas con PGAL y CUM fueron visualizadas directamente sobre las cajas de cultivo utilizando un microscopio invertido FLoid cell imaging station (Cat.no. 4471136). Se empleó luz transmitida para identificar los cambios morfológicos. Se documentaron al menos 3 campos por cada tratamiento evaluado. Se utilizó objetivo de fluorita de plano fijo 20X; apertura numérica (NA): 0,45; distancia de trabajo (WD): 5,9 mm.

Preparación de estructuras y acoplamiento molecular

CUM

Las coordenadas atómicas utilizadas para construir el modelo del CUM para este trabajo fueron por medio del trabajo reportado en el SXRD Centro de Datos Cristalográficos (CCDC 1217343) (Firth *et al.*, 1976); obteniendo así el plano 010, el cual fue construido a partir del reporte de Molloy et al. (2019) y por el programa Mercury 2022 (ver. 2.0) (Macrae et al., 2020).

PGAL

El modelado computacional de la estructura de PGAL utilizada para este acoplamiento molecular corresponde a la estructura de un oligómero completamente protonado de nueve unidades. La geometría reproducida para esta estructura fue reproducida de un previo estudio en nuestro grupo, y completamente optimizada al nivel de teoría de M06-2X/6-311++G(d,p) (Romero-Montero et al., 2019).

Acoplamiento molecular de los complejos CUM/PGAL

Se realizó el acoplamiento molecular para el complejo CUM / PGAL en el programa PyMOL; para el cual, se consideró a toda la estructura para determinar los sitios y las moléculas con las que PGAL puede interactuar con el urato.

Hecho esto, se obtuvieron 10 confórmeros para este sistema, los cuales se tomaron en cuenta a aquellos donde hubo interacción con el ion sodio.

Preparación de las estructuras para los cálculos de la energía para el complejo urato/PGAL

Los confórmeros seleccionados resultantes del acoplamiento molecular se procesaron en el servidor PDB2PQR para poder realizar los cálculos electrostáticos. El resultado de esto fueron los archivos de extensión. pqr, que incluyen radios y cargas de los átomos de las moléculas; importantes para determinar los componentes electrostáticos y no electrostáticos de la energía de unión.

Cálculos de Energía libre de unión

La realización de los cálculos de energía de unión (ΔG_u) de los complejos ya mencionados se llevó a cabo por medio de la metodología descrita por Baker (2001). Esta metodología está determinada por las ecuaciones:

$$\Delta G_u = \Delta G_{elec} + \Delta G_{no-elec} \quad \text{Ec.1}$$

y

$$\Delta G_{elec} = \Delta G_{coul} + \Delta G_{solv} \quad \text{Ec. 2}$$

En estas ecuaciones, la energía de unión (ΔG_u) está en función de la energía electrostática y no electrostática (ΔG_{elec} y $\Delta G_{no\text{-}elec}$ respectivamente). Por lo cual, puede utilizarse como una sola ecuación de la siguiente forma:

$$\Delta G_u = \Delta G_{coul} + \Delta G_{solv} + \Delta G_{no-elec} \quad \text{Ec. 3}$$

Es importante mencionar que el ΔG_{elec} está en función de la energía coulómbica, ΔG_{coul}, y la energía de solvatación, ΔG_{solv}. Ambas contribuciones son determinadas por medio del programa Adaptative Poisson-Boltzmann Solver (APBS), resolviendo así la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Contribución no electrostática a la energía libre de unión para urato/PGAL, TLR2/PGAL, y TLR4/PGAL

Por otro lado, una contribución no electrostática, $\Delta G_{no\text{-}elec}$ al ΔG_u fue determinada mediante la ecuación:

$$\Delta G_{no-elec} = \gamma\,(\Delta ASA_{complejo} - \Delta ASA_{prot} - \Delta ASA_{lig}) \quad \text{Ec. 4}$$

Esta ecuación está determinada por el área accesible al solvente (ASA), que se puede ver como la energía mínima necesaria para poder eliminar el solvente del medio, que en este caso el agua funge como el solvente; con el fin de que se pueda formar el complejo polímero-CUM. Para esto, se consideró el parámetro de tensión superficial (γ) para el agua, con un valor de 0.021 kJ $mol^{-1}Å^{-2}$. Entonces, 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, considerando la ecuación 4, para poder calcular el valor de la energía libre de unión en la ecuación 1.

Análisis estadístico

Cada experimento se realizó al menos en tres eventos independientes.

Resultados y discusión

Caracterización de los CUM

Se observaron abundantes CUM con forma de agujas (triclínico), se identificó un tamaño variable en un rango de 5 a 30 µm por microscopía electrónica de barrido, estos exhibieron una birrefringencia negativa a la luz polarizada y compensada (Figura 1).

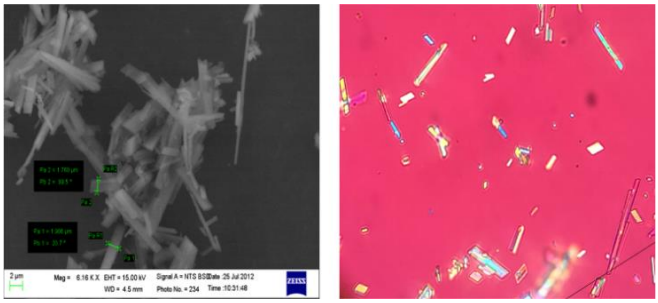


Figura 1. Cristales sintéticos de urato monosódico.

Respuesta celular ante CUM y PGAL

Las células expuestas a CUM exhibieron múltiples vacuolas, en algunas de ellas se observaron CUM en su interior, la distribución de las vacuolas fue irregular en el citoplasma. Con respecto a los sinoviocitos que fueron estimulados con PGAL y CUM, en estas células se identificaron escasas vacuolas celulares, los CUM se observaron agrupados sobre la superficie de algunas células formando clusters o agrupaciones (Figura 2).

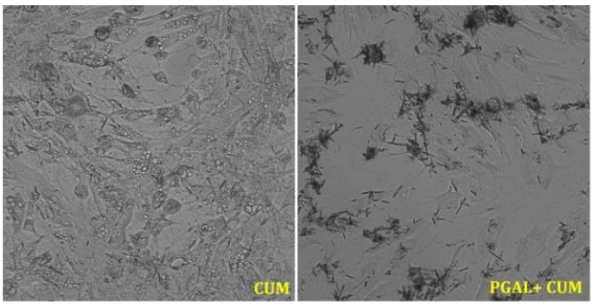


Figura 2. El PGAL inhibe la fagocitosis de CUM y la formación de vacuolas celulares.

Mapas de interacción del sistema CUM / PGAL

Para el análisis de los confórmeros obtenidos del acoplamiento molecular, se utilizó como referencia al ion sodio, el cual coordina la interacción entre el urato con otras moléculas (Molloy et al., 2019). En la siguiente figura (Figura 3) se muestra el mapa de interacción entre el cristal de urato 010 y la pose 1 de PGAL del acoplamiento molecular, en la cual se observa la participación de cuatro iones de sodio del cristal de urato, favoreciendo la interacción.

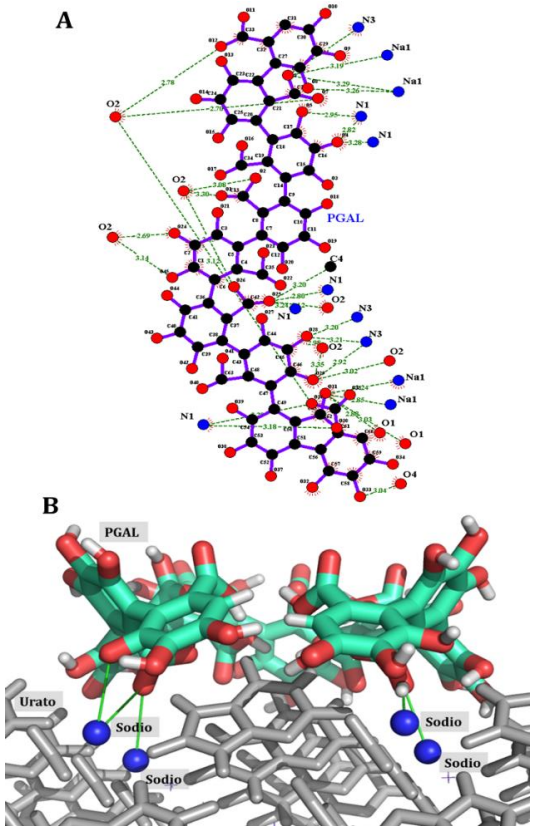


Figura 3. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre el CUM con el ligando PGAL (pose 1). A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en PyMOL (Schrodinger *et al.*, 2015).

En la Figura 4 se muestra el mapa de interacción entre el CUM 010 y la pose 4 de PGAL del acoplamiento molecular. En este caso, la interacción solo muestra dos iones sodio del CUM.

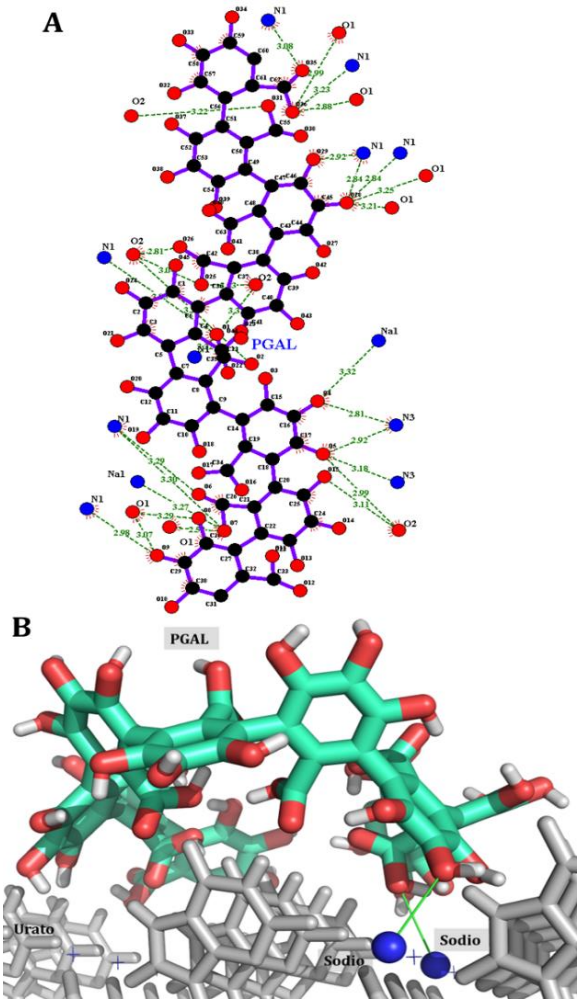


Figura 4. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre el CUM con el ligando PGAL (pose 4). A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en PyMOL (Schrodinger *et al.*, 2015).

En la Figura 5 se muestra el mapa de interacción entre el CUM 010 y la pose 6 de PGAL. En esta interacción, la pose de PGAL establece un enlace de hidrógeno con un ion sodio del CUM, la unión es favorable, sin embargo, el valor de ΔGu es menos negativa (ver Tabla 1).

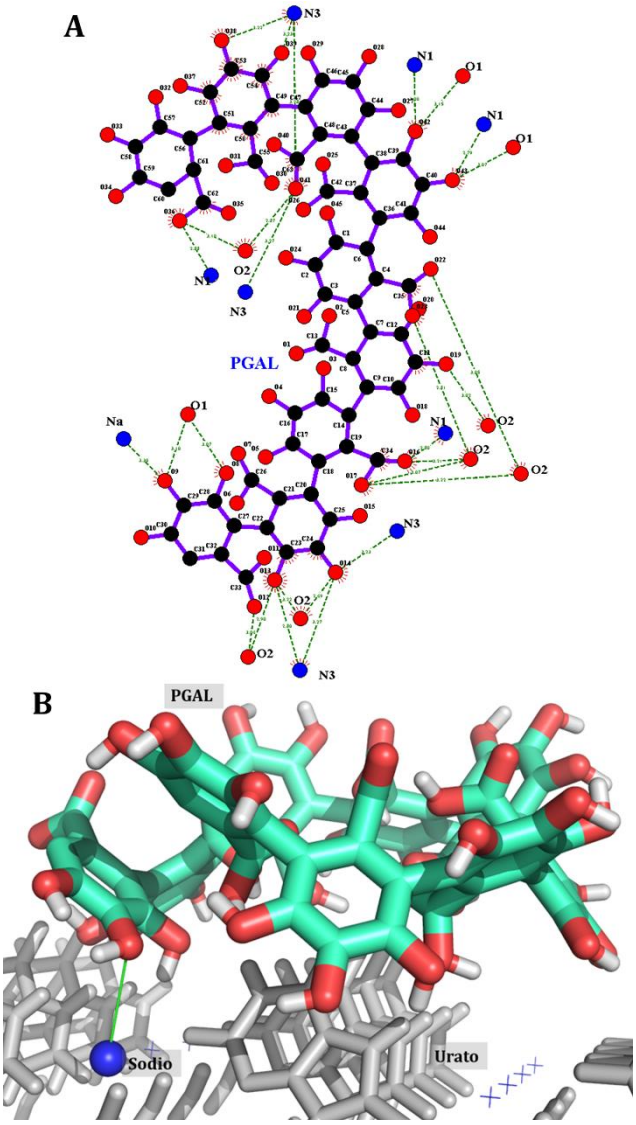


Figura 5. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre el CUM con el ligando PGAL (pose 6). A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en PyMOL (Schrodinger *et al.*, 2015).

En la Figura 6 se muestra el mapa de interacción entre el CUM 010 y la pose 9 de PGAL obtenida del acoplamiento molecular, en la cual se ven involucrados dos iones de sodio del CUM.

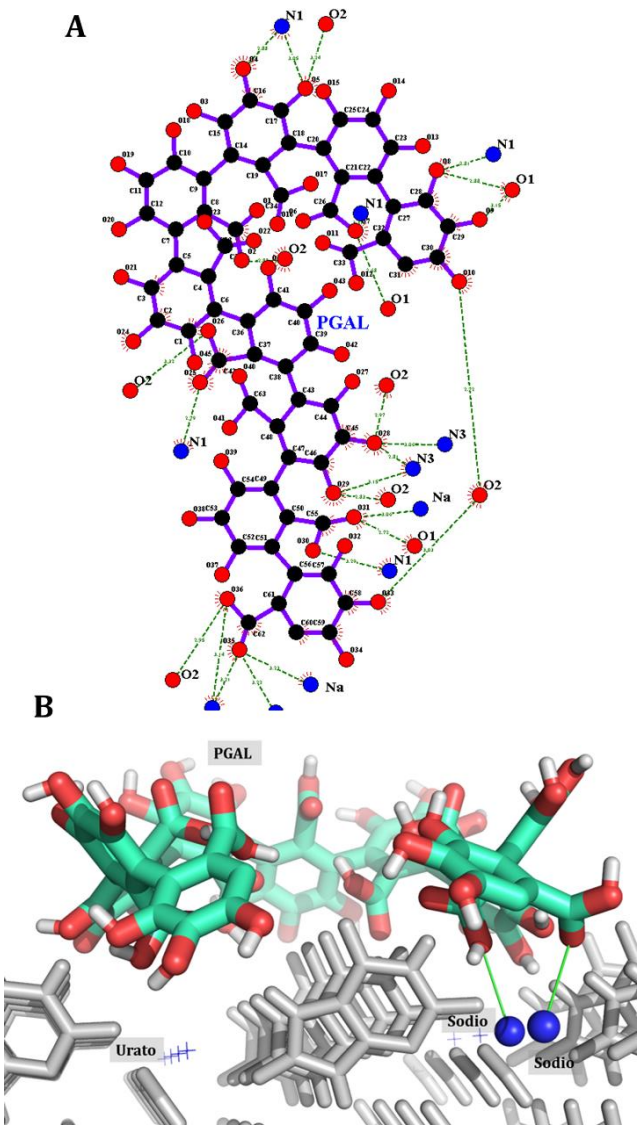


Figura 6. Mapa de interacción resultante del acoplamiento molecular entre el CUM con el ligando PGAL (pose 9). A) Mapa de interacción 2D obtenido con el programa LigPlot+ (Wallace A C et al., 1996). B) Mapa de interacción 3D obtenido en PyMOL (Schrodinger *et al.*, 2015).

Cálculos de energía de unión

En la siguiente tabla 1, se muestran los valores de las energías de unión obtenidos para el sistema CUM / PGAL:

Tabla 1. Energía de unión entre el CUM y PGAL. Las energías se determinaron con los programas de APBS (Baker et al., 2001) y VMD (Humphrey et al., 1996).

Sistema CUM 010 / PGAL	ΔG_{solv} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	$\Delta G_{no\text{-}elec}$ (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
Pose 1	47	-818	-17	-788
Pose 4	60	-766	-19	-725
Pose 6	62	-733	-16	-687
Pose 9	45	-782	-20	-756

*$\Delta G_u = \Delta G_{elec} + \Delta G_{no\text{-}elec}$

En la tabla anterior se puede observar que los valores de ΔG_u de los complejos obtenidos del sistema CUM 010/PGAL son favorables, principalmente el primer sistema ya que la pose 1 de PGAL establece enlaces de hidrógeno con cuatro iones de sodio del CUM obteniendo una energía de -788 kJ/mol.

Respecto a la pose 4 y 9, el ΔG_u es similar debido a que PGAL estableció enlaces de hidrógeno con dos iones de sodio del CUM, la energía disminuyó ligeramente respecto a la pose 1.

Sin embargo, la pose 6 de PGAL estableció un enlace de hidrógeno con un ion de sodio del CUM y le energía se hizo menos negativa -687 kJ/mol.

Con base en lo anterior implica que los iones sodio juegan un papel muy importante en la interacción.

También es importe mencionar que la unión esta es conducida principalmente por el componente coulómbico y en menor proporción por las interacciones no electrostáticas.

Potenciales electrostáticos

Para comprobar la interacción que existe entre el CUM con PGAL, así como el ΔG_u, se determinaron los potenciales electrostáticos para la pose 1, ya que fue el mejor complejo obtenido por el acoplamiento molecular (ver Figura 7).

Estos potenciales electrostáticos nos muestran el ambiente electrostático que existe para cada molécula, teniendo un ambiente con carga mayoritariamente negativa en la molécula de PGAL (Figura 7a), y un ambiente muy positivo en el urato (Figura 7b). Por lo que al tener estos las cargas contrarias en su mayoría se van a ver atraídas, uniéndose así las zonas negativas de PGAL con las zonas positivas del urato, confirmando un ambiente electrostático importante en la unión (Figura 7c) y esto confirma los valores obtenidos en el componente coulómbico de la Tabla 1.

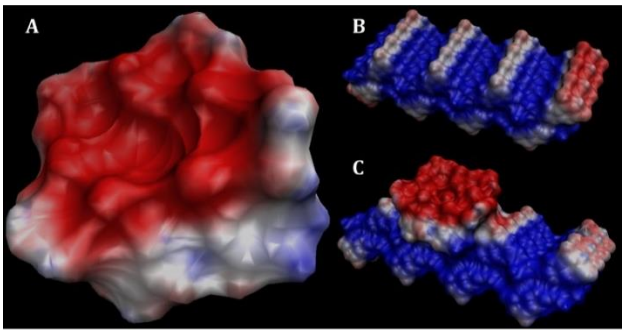


Figura 7. Visualización del potencial electrostático del mejor confórmero Urato / PGAL obtenida por el programa Visual Molecular Dynamics (VMD); el cual muestra las zonas positivas, negativas y no electrostáticas (azul, rojo y blanco respectivamente). A) Potencial electrostático de PGAL, en el cual predomina una zona con carga negativa. B) Potencial electrostático del cristal de urato, en el que predominan las cargas positivas. C) Potencial electrostático del complejo Urato /PGAL (Humphrey *et al.*, 1996).

Conclusiones

Para el sistema CUM / PGAL la unión está establecida principalmente por el componente coulómbico y en menor proporción por las interacciones no electrostáticas. Estos resultados validan que el CUM interactúa fuertemente con el PGAL y esto se observa experimentalmente. Ambos enfoques son complementarios para explicar la inhibición en la inflamación en la gota.

Agradecimientos

Agradecemos a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por los recursos otorgados a través del Programa Especial de Apoyo a Proyectos de Docencia e Investigación 2021 (con vigencia de un año).

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.

Firth Bruce E., Miller Larry L., Mitani Michiharu, Rogers Thomas, Lennox John, W. Murray Royce. (1976). Anodic and cathodic reactions on a chemically modified edge surface of graphite. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 98. https://doi.org/10.1021/ja00441a069

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996). VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*., 14:27-28, 33-38.

Keenan RT. (2020). The biology of urate. *Semin Arthritis Rheum*, Vol. 50(3), S2-S10. 10.1016/j.semarthrit.2020.04.007

Macrae Clare F., Sovago Ioana, Cottrell Simon J., A. Galek Peter T., McCabe Patrick, Pidcock Elna, Platings Michael, Shields Greg P., Stevens Joanna S., Towler Matthew, Wood Peter A. (2020). Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, Vol 53. ISSN 1600-5767 226 https://doi.org/10.1107/S1600576719014092

Martillo, M. A., Nazzal, L., Crittenden, D. B. (2014). The crystallization of monosodium urate. *Current rheumatology reports*, 16(2), 400. https://doi.org/10.1007/s11926-013-0400-9

Martinon, F., Glimcher, L. H. (2006). Gout: new insights into an old disease. *The Journal of clinical investigation*, 116(8), 2073–2075. https://doi.org/10.1172/JCI29404

Martinon F. (2010). Mechanisms of uric acid crystal-mediated autoinflammation. *Immunological reviews*, 233(1), 218–232. https://doi.org/10.1111/j.0105-2896.2009.00860.x

Molloy Rachael G. E., Sun Weihao, Chena Jialu, Zhou Wuzong. (2019). Structure and cleavage of monosodium urate monohydrate crystals. *Chemical Communications*, Vol. 55. http://dx.doi.org/10.1039/C8CC10050K

Scanu, A., Luisetto, R., Ramonda, R., Spinella, P., Sfriso, P., Galozzi, P., & Oliviero, F. (2022). Anti-Inflammatory and Hypouricemic Effect of Bioactive Compounds: Molecular Evidence and Potential Application in the Management of Gout. *Current issues in molecular biology*, Vol. 44. https://doi.org/10.3390/cimb44110352

Romero-Montero Alejandra, Gimeno Miquel, Farfán Norberto, Labra-Vázquez Pablo. (2019). Enzymatic poly(gallic acid): A stable multiradical polyanion. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1197. ISSN 0022-2860. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.050.

Zamudio Cuevas, Y., Martínez-López, V., Luján-Juárez, I. A., Montaño-Armendariz, N., Martínez-Flores, K., Fernández-Torres, J., Gimeno, M., & Sánchez-Sánchez, R. (2022). Anti-inflammatory and Antioxidant Effect of Poly-gallic Acid (PGAL) in an In Vitro Model of Synovitis Induced by Monosodium Urate Crystals. *Inflammation*. Vol. 45(5), 2066-2077. https://doi.org/10.1007/s10753-022-01676-3

Extracción, purificación y caracterización de la hidrofobina clase I a partir de *Agaricus bisporus*

Rojas Osnaya Jesús*, Nájera Hugo

Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa. Departamento de Ciencias Naturales. Laboratorio de Biofisicoquímica. Av. Vasco de Quiroga 4871. Col. Santa Fe Cuajimalpa, Ciudad de México.C.P.05348. México.

*Autor para correspondencia: jrojas@cua.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0289-1172

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Agaricus bisporus, Hidrofobina, caracterización

Keywords:
Agaricus bisporus, Hydrophobin, characterization

RESUMEN

Se realizó la extracción, purificación y caracterización de la hidrofobina de clase I a partir de *Agaricus bisporus.* Se determinó la proteína soluble del sombrero, estípite interna y externa del hongo, encontrándose una mayor concentración de proteína soluble en el sombrero (3.67±0.03 mg/mL). La purificación cromatográfica mostró una mayor resolución y separación de las proteínas utilizando la disolución amortiguadora de fosfatos de sodio adicionada con NaCl, las fracciones analizadas por SDS-PAGE presentaron una sola proteína con un peso molecular de 14 kDa. La hidrofobina mostró actividad superficial aumentando y disminuyendo el ángulo de contacto en teflón y vidrio a diferentes concentraciones de proteína.

ABSTRACT

The extraction, purification and characterization of class I hydrophobin from *Agaricus bisporus* was studied. The soluble protein of the outer cap, inner and outer stipe of the mushroom was obtained, finding a higher concentration of soluble protein in the outer cap (3.67 ± 0.03 mg/mL). Chromatographic purification showed the highest resolution and separation of the proteins using the sodium phosphate buffer solution added with NaCl, the fractions analyzed by SDS-PAGE presented a single protein with a molecular weight of 14 kDa. Hydrophobin showed increasing surface activity and decreasing contact angle in Teflon and glass at different protein concentrations.

Introducción

Los hongos han recibido una gran atención en alimentos y productos farmacéuticos. Muchas especies se han utilizado durante mucho tiempo en medicinas tradicionales o alimentos funcionales en muchos países. En la actualidad existe un gran interés por los metabolitos secundarios de los hongos, debido al gran número de aplicaciones. Se han aislado varios compuestos, entre ellos, pigmentos, polisacáridos y proteínas (Xu *et al*., 2011).

Las hidrofobinas (Hfb) son proteínas producidas por hongos filamentosos, por ejemplo, *Agaricus bisporus*. Las hidrofobinas pueden secretarse en los alrededores o retenerse en las estructuras fúngicas, como los cuerpos fructíferos o el micelio, sus funciones biológicas están relacionadas con interacciones con interfaces o superficies, actúan como agente de recubrimiento/protección, adhesión y modificación de superficies y en interfases agua-aire, aire-aceite y agua-aceite (Linder, 2009). Dentro de las funciones que desempeñan, están: la unión a sustratos hidrofóbicos como las cutículas de los insectos para poder provocar la secreción de enzimas y degradar la cutícula, disminuir la tensión superficial del agua en la interfase agua-aire para que las hifas puedan interactuar con el exterior.

Las Hfb están constituidas por alrededor de 100 a 150 aminoácidos, se caracterizan por contener en su secuencia ocho moléculas de cisteína. Se catalogan en las clases I y II, dependiendo de sus patrones de hidropatía y requerimientos de purificación. Las Hfb de clase I requieren un tratamiento con ácido trifluoroacético (TFA) para poder disolver las estructuras estables llamadas varillas o "rodlets". Las de clase II no son capaces de producir varillas, por lo que se pueden disolver fácilmente con etanol y dodecilsulfato de sodio (SDS) (Kulkarni *et al*., 2017).

La naturaleza anfipática de las Hfb es fundamental para muchas aplicaciones como, estabilizar la espuma en productos alimenticios, inmovilizar enzimas, péptidos, células, anticuerpos, o moléculas inorgánicas en superficies (Wösten y Scholtmeijer, 2015). Por lo que el objetivo de este trabajo fue extraer y purificar a la hidrofobina de clase I del hongo *Agaricus bisporus* así como la caracterización de la actividad superficial por ángulo de contacto.

Metodología

Extracción de Hfb

Agaricus bisporus (Familia: Agaricaceae, Clase: Agaricomycetes) fue cultivado durante 16 días a 25 °C y recolectado hasta que la formación del cuerpo fructífero se llevó a cabo (18 a 21 días) (Monte Blanco, México) (Kabel *et al.,* 2017). Se compró en un mercado local, se lavó y cortó el sombrero, la estípite interna y externa, se congelaron a -80 °C. Posteriormente se fragmentaron por separado en una licuadora, utilizando una solución amortiguadora de fosfatos de sodio 0.1 M adicionado con 1 % de SDS a pH 7 y 100 °C. El material se centrifugó a 10,000 rpm por 10 minutos a 4 °C, el precipitado se lavó con agua destilada hasta eliminar el SDS, para después ser liofilizado y almacenado a 4 °C. Al sombrero liofilizado se le adicionó TFA concentrado y se mantuvo en agitación durante 4 horas a 4 °C, después se centrifugó a 8,000 rpm por 10 minutos a 4 °C. Al sobrenadante se le adicionaron 5 mL de etanol al 60 %, y se le colocó un flujo de aire utilizando una bomba de pecera durante toda la noche para eliminar el TFA. Se centrifugó a 8,000 rpm por 10 minutos a 4 °C para retirar el material no disuelto, el sobrenadante se liofilizó y almacenó a 4 °C. El liofilizado se disolvió en agua desionizada y se ajustó a pH 7 adicionando 0.1 M de NaOH. La cuantificación de la proteína soluble se realizó a 280 nm (Lugones *et al*., 1996).

Purificación de Hfb

El sombrero liofilizado se disolvió en agua desionizada y se ajustó el pH a 7, este se inyectó en columna de exclusión molecular (SEC) Superdex™ 200 16/600. La elución se llevó a cabo a un flujo isocrático de 1 mL/min, se evaluaron dos fases móviles, agua desionizada (FMAD) y una solución amortiguadora de 0.1 M de fosfatos de sodio adicionado con 0.15 M de NaCl y pH 7 (FMFS). Las cromatografías se llevaron a cabo en un FPLC (ÄKTA Purifier 100, GE Healthcare).

Electroforesis en gel de poliacrilamida bajo condiciones desnaturalizantes

A las fracciones obtenidas por SEC utilizando una FMFS se les realizó un análisis de electroforesis en gel de poliacrilamida bajo condiciones desnaturalizantes (SDS-PAGE). Se utilizaron estándares de masa molecular de amplio intervalo como referencia, los geles se tiñeron con un Kit de tinción de plata (Bio-Rad) y se analizaron con el programa ImageJ 1.52 (Schneider *et al.,* 2012).

Determinación de la actividad superficial de Hfb por ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto θ (°) de una gota de agua desionizada (1 µL) sobre una superficie hidrofóbica (teflón) y una hidrofílica (vidrio) previamente recubiertas con Hfb (7-1000 µg/mL), las cuales se dejaron secar por 12 horas. Las imágenes se analizaron con el programa ImageJ 1.52 para determinar el ángulo de contacto (Schneider *et al.,* 2012).

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la concentración de proteína soluble obtenida del sombrero, estípite interna y externa. Se observa que hay una mayor concentración en el sombrero, el análisis estadístico ANOVA mostró una diferencia significativa entre las tres partes del hongo. Resultados similares han sido reportados por Lugones (1996), en los cuales encontraron una mayor concentración de proteína soluble en el sombrero y estípite externa.

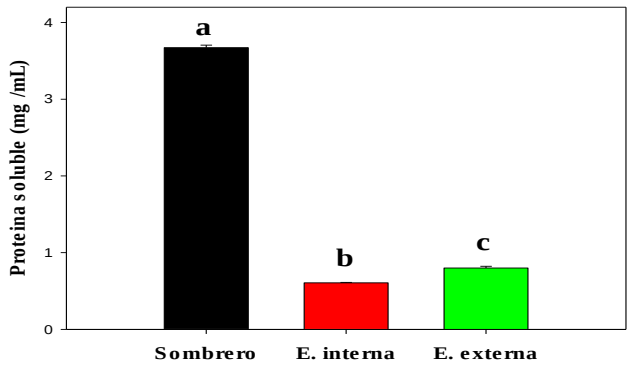


Figura 1. Contenido de proteína soluble en sombrero, estípite interna y externa. Letras diferentes indican significancia ($p<0.05$) mediante prueba de comparación multiple de medias Tukey.

Purificación de Hfb mediante SEC

En la figura 2 se presentan los cromatogramas obtenidos por SEC provenientes del sombrero, utilizando FMAD (2A) y FMFS (2B). Se observa una mejor resolución y separación de las proteínas utilizando la solución amortiguadora como fase móvil, a diferencia del agua desionizada, donde hay una menor separación de las proteínas. Se ha reportado el uso de soluciones amortiguadoras adicionadas con NaCl en SEC para la purificación de Hfb, obteniendo homogeneidad en la separación de las proteínas y picos con mayor resolución (Szilvay *et al*., 2006; Pham *et al*., 2016).

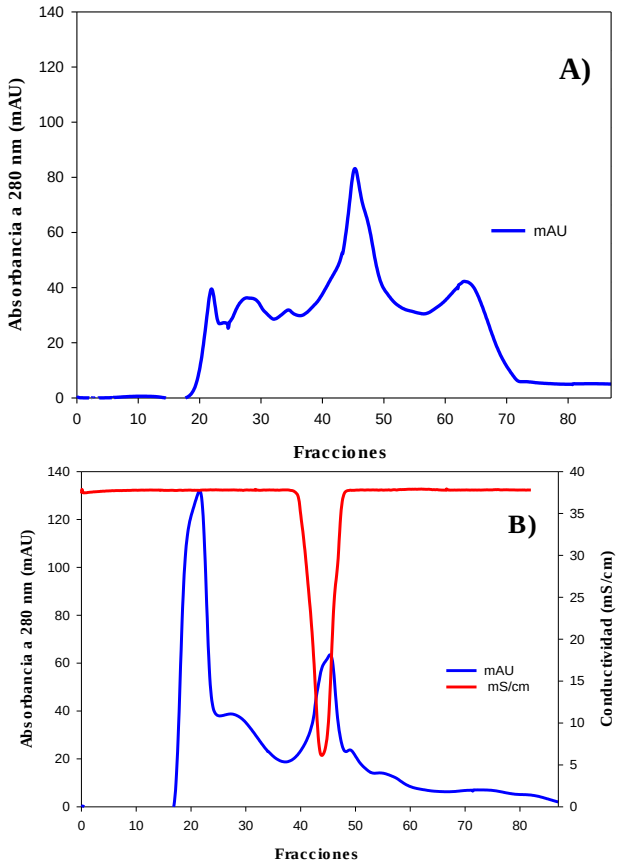


Figura 2. A. Fraccionamiento de la proteínas del sombrero por SEC usando agua desionizada como fase móvil. **B.** Fraccionamiento de las proteínas sombrero por SEC usando solución amortiguadora de 0.1 M de fosfatos de sodio adicionado con 0.15 M de NaCl y pH 7 como fase móvil.

Electroforesis en gel de acrilamida bajo condiciones desnaturalizantes

En la figura 3 se muestran las fracciones obtenidas por SEC utilizando FMFS, analizadas por SDS-PAGE. Se observa que en las fracciones 18-24 presentan bandas de 150 kDa y bandas entre 75 y 50 kDa. De acuerdo con lo reportado en la literatura, estos pesos moleculares se pueden atribuir a otras proteínas presentes en *Agaricus bisporus*, como las lacasas (65 kDa) y polifenol oxidasas (55 kDa) (Perry *et al*., 1993; Beaulieu *et al*., 1999). Las fracciones 43-47 presentan una banda de 14 kDa, este peso molecular y debido a las condiciones de la extracción, esta banda se podría atribuir a una hidrofobina de clase I, estos resultados son similares a los reportados por Shokribousjein (2011), en los cuales reportaron que el peso molecular de las hidrofobinas se encuentra entre 7-15 kDa.

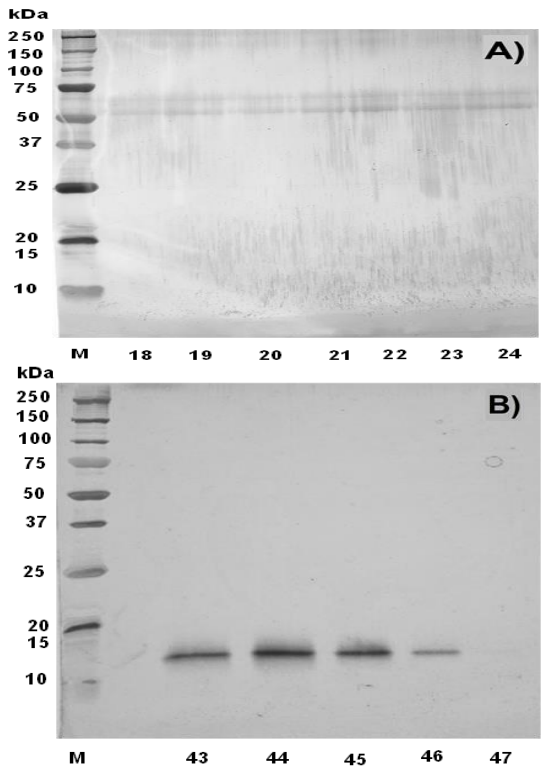


Figura 3. A. SDS-PAGE de fracciones 18-24 de SEC utilizando FMFS y marcadores de peso molecular (M), **B.** SDS-PAGE de fracciones 43-47 de SEC utilizando FMFS y marcadores de peso molecular (M).

Actividad superficial de Hfb por ángulo de contacto

Se estudió la actividad superficial por medición del ángulo de contacto a diferentes concentraciones de Hfb, sobre teflón (4A) y vidrio (4B). En la figura 4A se presentan los valores del ángulo de contacto, mostrando diferencia con respecto al control (129.58±3.52) disminuyendo el ángulo de contacto después del tratamiento con Hfb. Para la actividad superficial en vidrio, también se mostró diferencia con respecto al control (17.66±1.83), aumentando el ángulo de contacto; no se encontraron diferencias significativas en la actividad superficial para teflón o vidrio a concentraciones ≥ 42 µg/mL. La figura 5 muestra una gota de agua sobre teflón o vidrio antes y después del tratamiento con Hfb. Estos resultados son similares con lo encontrado por Lugones (1996), donde se trató la superficie de teflón con Hfb (20 µg/mL) obteniendo reducción en el ángulo de contacto de 57%.

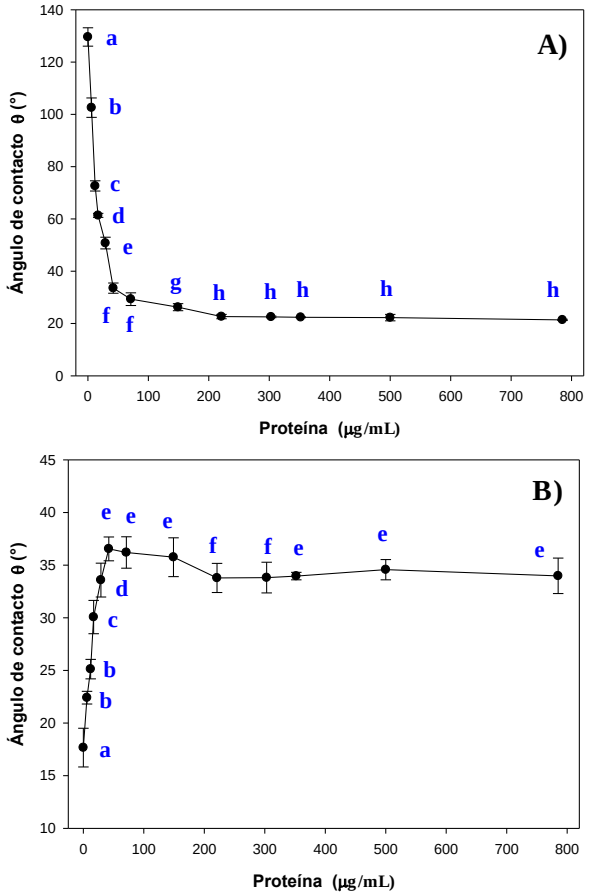


Figura 4. A. Actividad superficial por medición de ángulo de contacto a diferentes concentraciones de Hfb sobre teflón, **B.** Actividad superficial por medición de ángulo de contacto a diferentes concentraciones de Hfb sobre vidrio. Letras diferentes indican significancia ($p<0.05$) mediante prueba de comparación multiple de medias Tukey.

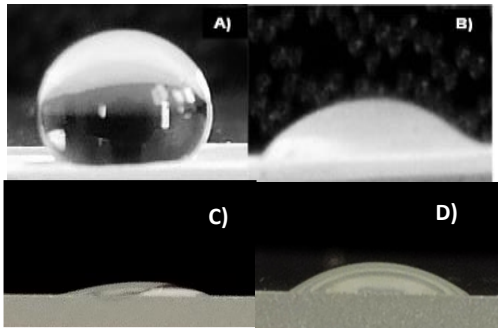


Figura 5. Actividad superficial de Hfb sobre teflón o vidrio, **A.** Control-teflón, **B**. Hfb-teflón, **C**. Control-vidrio, **D.** Hfb-vidrio

Conclusiones

En este trabajo se estudió la extracción, purificación y caracterización de la actividad superficial de hidrofobina de la hidrofobina de clase I de *Agaricus bisporus.* La mayor concentración de proteína soluble se obtuvo del sombrero, la extracción y purificación resultó eficiente para la Hfb, obteniendo una banda de 14 kDa. Se observó que la Hfb de clase I logró disminuir y aumentar el ángulo de contacto en teflón y vidrio respectivamente, sin mostrar diferencias significativas a concentraciones > 42 µg/mL.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para la estancia posdoctoral de JRO.

Referencias

Beaulieu, M., D'Apran, M. B. G., Lacroix, M. (1999). Dose rate effect of γ irradiation on phenolic compounds, polyphenol oxidase, and browning of mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(7), 2537-2543. doi.org/10.1021/jf981088r

Kabel, M. A., Jurak, E., Mäkelä, M. R., De Vries, R. P. (2017). Occurrence and function of enzymes for lignocellulose degradation in commercial *Agaricus bisporus* cultivation. Applied Microbiology and Biotechnology, 101, 4363-4369. doi.org/10.1007/s00253-017-8294-5

Kulkarni, S., Nene, S., Joshi, K. (2017). Production of Hydrophobins from fungi. *Process Biochemistry*, 61, 1-11. doi.org/10.1016/j.procbio.2017.06.01

Linder, M. B. (2009). Hydrophobins: proteins that selfassemble at interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(14), 356-363. doi.org/10.1016/j.cocis.2009.04.001

Lugones, L. G., Bosscher, J. S., Scholtmeyer, K., de Vries, O. M., Wessels, J. G. (1996). An abundant hydrophobin (ABH1) forms hydrophobic rodlet layers in *Agaricus bisporus* fruiting bodies. *Microbiology*, 142(5), 1321-1329. doi.org/10.1099/13500872-142-5-1321

Perry, C. R., Matcham, S. E., Wood, D. A., Thurston, C. F. (1993). The structure of laccase protein and its synthesis by the commercial mushroom *Agaricus bisporus*. *Microbiology*, 139(1), 171-178. doi.org/10.1099/00221287-139-1-171

Pham, C. L., Rey, A., Lo, V., Soulès, M., Ren, Q., Meisl, G., Sunde, M. (2016). Self-assembly of MPG1, a hydrophobin protein from the rice blast fungus that forms functional amyloid coatings, occurs by a surface-driven mechanism. *Scientific reports*, 6(1), 1-16. doi.org/10.1038/srep25288

Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods,* 9(7), 671-675. doi.org/10.1038/nmeth.2089

Shokribousjein, Z., Deckers, S. M., Gebruers, K., Lorgouilloux, Y., Baggerman, G., Verachtert, H., Derdelinckx, G. (2011). Hydrophobins, beer foaming and gushing. *Cerevisia*, 35(4), 85-101. doi.org/10.1016/j.cervis.2010.12.001

Szilvay, G. R., Nakari-Setälä, T., Linder, M. B. (2006). Behavior of *Trichoderma reesei* hydrophobins in solution: interactions, dynamics, and multimer formation. *Biochemistry*, 45(28), 8590-8598. doi.org/10.1021/bi060620y

Wösten, H. A., Scholtmeijer, K. (2015). Applications of hydrophobins: current state and perspectives. *Applied microbiology and biotechnology*, 99, 1587-1597. doi.org/10.1007/s00253-014-6319-x

Xu, X., Yan, H., Chen, J., Zhang, X. (2011). Bioactive proteins from mushrooms. *Biotechnology advances,* 29(6), 667-674. doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.003

Importancia de las interacciones electrostáticas en el loop DELSEED de un péptido proveniente de la subunidad β de la ATP-sintasa

López Pérez Edgar[1]*, Alas Guardado Salomón de Jesús, Pérez Hernández Gerardo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería. Vasco de Quiroga 4871, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México. C.P. 05348. México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales. Vasco de Quiroga 4871, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.

*Autor para correspondencia: edgarlopezperez07@gmail.com ORCID *: 0009-0007-9102-2895

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
ATP sintasa,
dinámica molecular,
estados de protonación

Keywords:
ATP syntase,
molecuar dynamics,
protonation states

RESUMEN

La ATP sintasa es un complejo multi enzimático muy importante en el metabolismo celular. Para entender su mecanismo rotacional, diversas investigaciones se han enfocado en el papel de las interacciones entre las subunidades β-γ, principalmente en el loop DELSEED el cual está muy conservado evolutivamente. En este trabajo se utiliza el péptido DEL, compuesto por el loop DELSEED y sus dos α-hélices adyacentes, proveniente del organismo *Bacillus PS3* para esclarecer el papel que tienen las interacciones electrostáticas en su dinámica conformacional. Mediante simulaciones de dinámica molecular pH constante, fue posible obtener su comportamiento estructural, así como los estados de protonación de sus residuos titulables. Esta investigación apoya que la estructura de DEL se ve afectada por el pH del medio, además se obtiene un panorama de cómo las cargas en el loop DELSEED afectan su dinámica conformacional.

ABSTRACT

ATP synthase is an essential multi-enzyme complex in cell metabolism. Due to its rotational mechanism, a lot of research has focused on the role of interactions between β-γ subunits, mainly in the DELSEED loop, which is highly conserved through evolution. In this work, the DEL peptide, composed of the DELSEED loop and its two adjacent α-helix, from *Bacillus PS3* organism, is used to clarify the role of electrostatic interactions in its conformational dynamics. Through constant pH molecular dynamics simulations, it was possible to obtain its structural behavior, as well as the protonation states of its titratable residues. This research supports that the structure of DEL is affected by pH of the medium. In addition, we obtained an overview of how the charges in DELSEED loop affect its conformational dynamics.

Introducción

La ATP sintasa es un complejo de proteínas que utiliza la energía proveniente de un gradiente de protones que pasa a través de las membranas de las bacterias, cloroplastos y mitocondrias. Este complejo se encarga de catalizar la síntesis de adenosín trifosfato (ATP) a partir de adenosín difosfato (ADP) y fosfato inorgánico; o la reacción inversa. (Boyer, 1997) La ATP sintasa está compuesta por dos sectores discretos. El sector F_0 se encuentra embebido en las membranas y gira por la energía del gradiente de protones. La energía rotatoria se transmite al sector F_1 por medio de la subunidad γ. El sector F_1, que es en donde se lleva a cabo la catálisis, cuenta con $\alpha_3\beta_3\gamma\delta\varepsilon$ subunidades como mínima unidad funcional. Las subunidades α y β se arreglan intercaladas en forma de anillo, dejando a la subunidad γ en el centro (Figura 1A).

El sitio catalítico se encuentra principalmente en las subunidades β, también llamadas subunidades catalíticas. Las subunidades β cuentan con 3 dominios estructurales bien definidos: el dominio N-terminal o barril β, el dominio de unión a ligando (NBD) y el dominio C-terminal (Figura 1A). Para llevar a cabo el mecanismo catalítico las 3 subunidades β deben actuar de forma cooperativa alternándose entre 3 conformaciones diferentes: las conformaciones TP y DP cuando tienen unido ATP y ADP, respectivamente y la conformación E cuando la subunidad β no tiene ligando. Estos hallazgos se observaron en primer lugar en la subunidad β proveniente de corazón de bovino (Mβ) (Abrahams *et al*., 1994) y más tarde en la subunidad β de la bacteria termófila *Bacillus PS3* (Tβ) (Shirakihara *et al*., 2015).

Cuando la conformación E pasa a la conformación TP o DP, se dice que se pasa de un estado abierto a un estado cerrado o viceversa. Los cambios estructurales más importantes durante este cambio de conformación son: 1) la clausura de una parte del dominio NBD y el C-terminal hacia el dominio N-terminal y 2) la rotación del dominio C-terminal hacia dentro del complejo F_1 (Figura 1B). Las transiciones de los estados abierto ⇆ cerrado ayudan a la unión, catálisis del sustrato y liberación del producto. Además, el giro del dominio C-terminal permite la interacción directa con la subunidad γ, lo cual es esencial para la transmisión de la energía rotatoria con el sector F_0. En particular, el loop DELSEED es una de las zonas del dominio C-terminal que mayor interacción tiene con la subunidad γ. Este loop es un segmento muy conservado evolutivamente en las distintas especies de ATP sintasas y cuenta con un número importante de aminoácidos cargados negativamente (Figura 1C).

En un principio el mecanismo propuesto como responsable para la transmisión energética en la interacción de las subunidades β-γ fue mediante una red de puentes salinos (Pu y Karplus, 2008). En estudios más recientes se mostró que no existen interacciones específicas entre el loop DELSEED y la subunidad γ, en su lugar el loop junto con sus dos α-hélices adyacentes actúan como un eje rígido que empuja a la subunidad γ (Tanigawara *et al*., 2012). No obstante, el papel que desempeñan los residuos cargados (los cuales están bastante conservados) en DELSEED sigue siendo desconocido.

En este trabajo se hicieron simulaciones con un péptido (llamado DEL) compuesto por el loop DELSEED y sus dos α-hélices adyacentes, proveniente de Tβ (Figura 1C). Lo anterior permitió abordar el papel que tienen las interacciones electrostáticas de DEL en su flexibilidad interna.

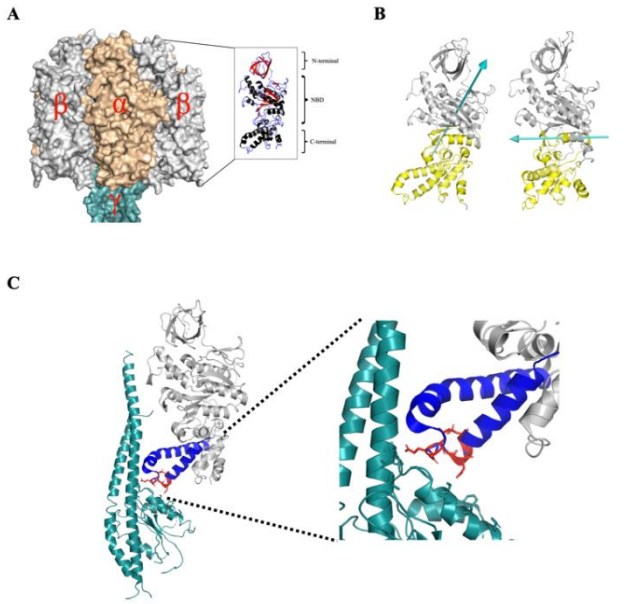


Figura 1. A. Acomodo de las subunidades $\alpha_3\beta_3\gamma$ del sector F_1 y dominios estructurales de la subunidad β, **B.** Movimientos de clausura y rotación de la subunidad Tβ, **C.** Interacción de las subunidades β-γ. Se resalta el péptido DEL (color azul), compuesto por el loop DELSEED (color rojo) y sus dos α-hélices adyacentes.

Metodología

Simulaciones de dinámica molecular pH constante

Tanto los cambios conformacionales como el pH del medio son factores dominantes que afectan la energía electrostática de proteínas (García-Moreno y Fitch, 2004). Estos factores pueden modificar el estado de protonación de los aminoácidos titulables y así favorecer interacciones intermoleculares.

Por lo tanto, para analizar la importancia de los residuos cargados en el péptido DEL es necesaria una metodología que dé cuenta de ambos factores. Una opción para llevar a cabo lo anterior es la simulación de dinámica molecular a pH constante (MD-CpH).

Las simulaciones MD-CpH son una combinación de dinámica molecular clásica (MD) con simulaciones de monte carlo (MC). Por un lado, la MD se basa en la resolución de las ecuaciones clásicas de Newton mediante el uso de una función de energía potencial (campo de fuerza). La MD se puede utilizar para predecir el comportamiento de una proteína respecto al tiempo y así muestrear su espacio conformacional. Por otra parte, el objetivo de usar MC es describir el equilibrio entre los estados protonado y desprotonado de los aminoácidos a un pH dado.

Como punto de inicio se utilizan las coordenadas estructurales del péptido DEL, que contiene 51 residuos, las cuales se obtuvieron de la estructura cristalográfica de Tβ (PDB ID:1sky). Se hicieron diferentes simulaciones MD-CpH del péptido DEL variando el pH. Los valores que se utilizan son pH = 5.0, pH = 7.0 y pH = 9.0. Cada simulación se realiza durante 300 ns a 290 K, dando un total de 30,000 conformaciones por cada simulación. Las simulaciones se realizan con el modelo de agua explícita TIP3 (Jorgensen *et al*., 1983) y el campo de fuerza AMBER FF10 (Hornak *et al*., 2006). Para controlar la temperatura se implementa el termostato de Langenvin (Schneider y Stoll, 1978) y para regular la presión el barostato de Berendsen (Berendsen *et al*., 1984). Por último, las interacciones no enlazantes se abordan con el método de la malla de partículas de Ewald, (Darden *et al*., 1993) con un radio de corte de 1nm. Es importante destacar que la combinación de estos parámetros ha dado buenos resultados para las simulaciones con otras proteínas (Sarkar *et al*., 2019).

Análisis de las simulaciones

Un primer análisis fue el cálculo de la desviación de la raíz cuadradada media (RMSD), a partir de las posiciones de la cadena principal (Cα, C, N, O) de DEL. El RMSD se calcula para cada una de las conformaciones muestreadas con respecto a la estructura cristalizada de DEL. Cabe destacar que antes de calcular el RMSD se eliminan los factores de rotación y traslación del péptido, por lo que solo se toman en cuenta los movimientos internos.

Posteriormente, se obtiene la estadística de los estados de protonación para cada uno de los 15 residuos titulables. Lo anterior se realiza definiendo un valor igual a 0 cuando un residuo está desprotonado y un valor igual a 1 cuando está protonado.

Para reportar la estadística se construye un gráfico de cajas. De forma general, las cajas abarcan del primer al tercer cuartil de los datos. La media se muestra como un cuadrado y la mediana como una línea horizontal. Mientras que los bigotes de la caja abarcan del primer y tercer cuartil hasta 1.5 veces el rango intercuartil.

Por último, se realiza una mutante a partir de la estructura cristalográfica del péptido DEL, donde se reemplaza el residuo de ácido glutámico 32 por un residuo de alanina, mediante el programa de PyMOL. Después, se utilizan las condiciones de simulación MD-CpH y análisis, mencionadas, con la proteína mutante.

Resultados y discusión

Muestreo conformacional del péptido DEL

El sitio catalítico de la ATP sintasa se encuentra en las subunidades β, pero por sí sola esta proteína aislada tiene una velocidad catalítica muy baja en comparación a cuando se encuentra en su estado nativo, dentro del complejo F_0F_1 (Jose-Nuñez *et al*., 2008). Aunque la mayor parte de los residuos catalíticos se encuentran en la subunidad β, los procesos de hidrólisis y síntesis del ATP dependen tanto de la fuerza por el gradiente de H^+ en F_0, como de la maquinaria molecular de F_1. No obstante, estudios muestran que Tβ aislada exhibe cambios conformacionales semejantes a las transiciones de los estados abierto ⇆ cerrado, aunque sin alcanzarlos completamente (Böckmann y Grubmüler, 2003). Uno de los mayores cambios observados en los estudios anteriores, es el giro del dominio C-terminal, en particular del motivo DELSEED. Por tanto, para cuantificar los cambios conformacionales en el péptido DEL se calcula el RMSD durante el tiempo de simulación a los diferentes pH utilizados (Figura 2).

En la Figura 2 se observa que el RMSD de DEL a todos los pH utilizados tiene un incremento abrupto inicial a un valor de ≈ 0.50 nm. Posterior a este salto, a pH = 5.0 (tendencia amarilla) se alcanza una estabilización alrededor de 0.53 nm, la cual se mantiene durante el resto de la trayectoria de MD-CpH. A pH = 7.0 (tendencia magenta), se observa una ligera pendiente de aumento entre 5 y 240 ns llegando a un valor de ≈ 0.62 nm. Posterior a este tiempo hay un incremento marcado que llega cerca de 0.90 nm aunque no se mantiene estable, por el contrario, disminuye terminando con un RMSD de ≈ 0.72 nm. Por último, a pH = 9.0 hay un aumento significativo en la pendiente desde 5 hasta 120 ns llegando a un valor de ≈ 1.18 nm. Al pasar este tiempo el RMSD se estabiliza, presentando ligeras fluctuaciones (aumentos y disminuciones), finalizando con un valor de ≈ 1.08 nm.

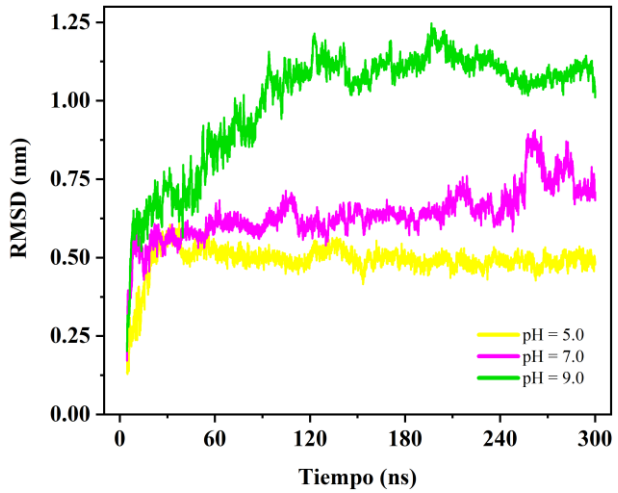


Figura 2. RMSD calculado a partir de la cadena principal de DEL en función del tiempo de simulación, a los 3 diferentes pH.

El RMSD proporciona de la libertad conformacional del péptido DEL, lo que se podría relacionar con la rigidez o flexibilidad estructural. El aumento inicial en el RMSD que se observa a todos los pH se debe a un reacomodo en la estructura de DEL por encontrarse separado del resto de la subunidad Tβ, ocasionando la pérdida de diferentes interacciones no covalentes y mayor movilidad. Sin embargo, más tarde en la simulación se estabiliza una nueva conformación dado que el RMSD fluctúa alrededor de un intervalo fijo. Curiosamente, conforme se basifica el pH del medio la estructura de DEL difiere más a la que se encuentra en Tβ, además se tiene mayor dispersión en el RMSD, lo que indica mayores grados de libertad conformacional.

Modulación de la carga respecto al pH del péptido DEL

Dado que el péptido DEL cuenta con 15 residuos titulables, el componente electrostático es un factor dominante en las fluctuaciones conformacionales al basificar el pH. Para tener una idea más clara de lo anterior se realiza un análisis estadístico del estado de protonación que adquirieron los aminoácidos titulables durante las MD-CpH (Figura 3). En el eje *x* de la Figura 3 se puede observar cada uno de los aminoácidos titulables y en el eje *y* su estado de protonación. El valor igual a 0 protones representa el estado desprotonado, lo que otorgaría a los residuos ácidos (E, D) una carga neta negativa y a los residuos básicos (H, K) una carga neta neutral. Mientras que un valor igual a 1 protón daría como resultado una carga neutral en los residuos ácidos y una carga positiva en los residuos básicos.

Un ejemplo de la modulación de carga de los residuos respecto al pH se puede observar con la histidina 4 (H4), cuya caja a pH = 5.0 (gráfica inferior) está muy cercana a 1 protón (carga neta positiva), lo cual es de esperarse dado que el pK_a de la histidina en solución es igual a 6. Por otra parte, la caja de la H4 a pH = 7.0 (gráfica intermedia) se observa alrededor de 0.125 protones. De este hecho se puede inferir que se estabilizó con una carga neutral por la mayor parte del tiempo de simulación. De igual forma ocurre a pH = 9.0, incluso acercándose más a 0 protones, pero con bigotes más largos, lo que indica una mayor dispersión. En contraste, siguiendo el comportamiento del aspártico 37 (D37), se observa que su carga neta negativa se mantiene sin perturbaciones en el intervalo de pH explorado.

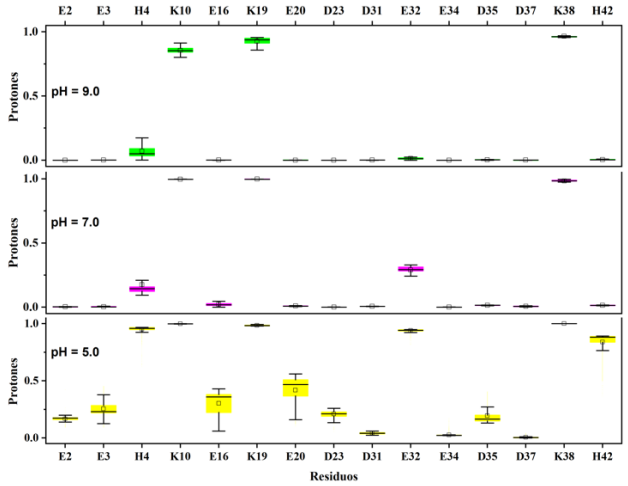


Figura 3. Diagrama de cajas a partir del estado de protonación que adquieren los residuos titulables de DEL durante el tiempo de MD-CpH.

Un caso peculiar se da con el glutámico 32 (E32), al tener un pK_a = 4.2 en solución, se esperaría que a pH = 5.0 el equilibrio se encontrara desplazado a un valor intermedio entre 0 y 1 protón, sin embargo, se puede observar que la caja E32 es muy pequeña y cercana a 1 protón. Este fenómeno se puede explicar porque las interacciones intermoleculares en el contexto de DEL pueden cambiar los valores de pK_a en comparación con los valores típicos que han sido obtenidos para los aminoácidos libres en solución. Esta misma razón explica por qué ni aún a pH = 7.0 el E32 estabiliza su estado cargado negativamente, por el contrario, su caja se encuentra entre 0.312 y 0.374 protones. Es hasta que se basifica el pH a 9.0 cuando la caja de E32 se observa totalmente en 0 protones.

Mutante de DEL E32A

El hecho de que el E32 adquiera un estado de carga bien definido y diferente para cada uno de los pH simulados, puede explicar por qué el péptido DEL también exhibe 3 tendencias diferentes en su acomodo estructural (ver RMSD, Figura 2).

Además del comportamiento atípico de E32, otra situación a destacar es que el E32 se encuentra en el loop DELSEED. A fin de comprobar los resultados anteriores se realizó un DEL mutante, sustituyendo el ácido glutámico 32 por una alanina (E32A), esto para analizar el comportamiento conformacional de DEL sin los efectos electrostáticos de E32 (Figura 4).

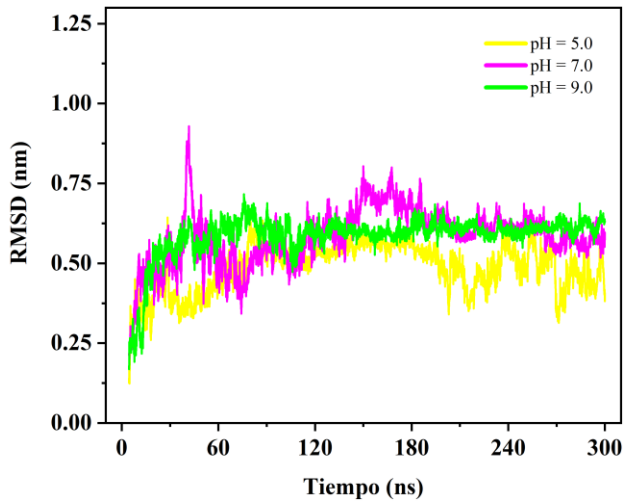


Figura 4. RMSD calculado a partir de la cadena principal de DEL E32A en función del tiempo de simulación, a los 3 diferentes pH.

En la Figura 4 se puede observar que las trayectorias del RMSD de la mutante DEL E32A son muy similares entre los diferentes pH en comparación con la estructura nativa. En especial, las tendencias del RMSD entre mutante *vs* nativa son más parecidas a pH = 5.0, dado que el RMSD de la mutante se mantiene ceca de 0.50 nm, aunque con fluctuaciones conformacionales que se acercan a la estructura cristalográfica (disminuciones de RMSD). Esto es debido a que a pH = 5.0 el E32 estabiliza un estado sin carga (Figura 3) al igual que ocurre con la A32 de la mutante al ser un aminoácido no protonable. Por lo tanto, a pH = 7.0 y 9.0 la A32 en DEL mutante es incapaz de ejercer los efectos electrostáticos, como si ocurre en la nativa, estabilizando su estructura y no permitiendo que exista tanta libertad conformacional.

Estos hallazgos confirman la importancia del loop DELSEED y en particular del residuo E32 en los cambios conformacionales del péptido DEL, ya que el efecto electrostático es un factor dominante en la modulación de dichas variaciones.

Este trabajo puede dar ideas con respecto a la conservación evolutiva del loop DELSEED en las diferentes especies de ATP sintasa, dado que como Tanigawara lo menciona "no hay interacciones específicas carga-carga entre el loop con las demás subunidades" (Tanigawara *et al*., 2012).

Contrario a esta idea, la densidad de carga que se encuentra en el loop DELSEED puede tener influencia en la flexibilidad interna de la subunidad Tβ, al igual que ocurre con el péptido DEL. Esto se relaciona con las observaciones de Watanabe (Watanabe *et al*., 2015), ya que al hacer una sustitución de loop DELSEED por residuos de glicina, la unión del ATP disminuye considerablemente. Se puede pensar que modular la densidad de carga del loop DELSEED, ya sea por un cambio en el pH del medio o por cambios conformacionales, es una forma de regular el mecanismo catalítico en la ATP sintasa.

Conclusiones

En este trabajo se investigó la dinámica conformacional del péptido DEL mediante simulaciones MD-CpH. Para lograr lo anterior se hicieron análisis de RMSD, así como su relación con los estados de protonación en los residuos titulables.

La conformación del péptido DEL se afectó de forma significativa por el pH del medio. A un pH ácido existe menor libertad conformacional debido a la menor densidad de carga en el loop DELSEED. Por el contrario DEL exhibe mayores fluctuaciones estructurales conforme se basifica el pH. En particular, el residuo E32, el cual se encuentra en el loop DELSEED, tiene un gran efecto en la estabilización de la estructura de DEL.

Debido a los buenos resultados con la metodología de MD-CpH, se tiene como perspectiva realizar simulaciones con Tβ completa, en el contexto de F_1 y repetir los análisis mostrados en este trabajo. Esto permitiría medir no solo los efectos electrostáticos en el ambiente local de DELSEED, sino también los efectos de largo alcance que se generen.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), a través del proyecto A1-S-46202. También se agradece a la beca de doctorado (798732) otorgada a Edgar López Pérez por el CONAHCyT.

Referencias

Abrahams, J. P., Leslie, A. G. W., Lutter, R., & Walker, J. E. (1994). Structure at 2.8 Â resolution of F1-ATPase from bovine heart mitochondria. *Nature*, 370(6491), 621–628. https://doi.org/10.1038/370621a0

Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., Van Gunsteren, W. F., Dinola, A., & Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8), 3684–3690. https://doi.org/10.1063/1.448118

Böckmann, R. A., & Grubmüller, H. (2003). Conformational dynamics of the F1-ATPase β-subunit: A molecular dynamics study. *Biophys. J.*, 85(3), 1482–1491. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74581-0

Boyer, P. D. (1997). The ATP synthase-a splendid molecular machine. *Annu. Rev. Biochem*, 66, 717–749. https://doi.org/10.1146/ANNUREV.BIOCHEM.66.1.717

Darden, T., York, D., & Pedersen, L. (1993). Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98(12), 10089–10092. https://doi.org/10.1063/1.464397

García-Moreno E, B., & Fitch, C. A. (2004). Structural interpretation of pH and salt-dependent processes in proteins with computational methods. *Meth. Enzymol.*, 380, 20–51. https://doi.org/10.1016/S0076-6879(04)80002-8

Hornak, V., Abel, R., Okur, A., Strockbine, B., Roitberg, A., & Simmerling, C. (2006). Comparison of multiple amber force fields and development of improved protein backbone parameters. *Proteins: Struct. Funct. Genet.*, 65(3), 712–725. https://doi https://doi.org/10.1002/prot.21123

Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., & Klein, M. L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Physics.*, 79(2), 926-935. https://doi.org/10.1063/1.445869

José-Nuñez, C., Torres-Larios, A., Ramírez-Silva, L., Mendoza, G., Salcedo, G., Gómez-Puyou, A., & Tuena De Gómez-Puyou, M. (2008). Catalysis by isolated beta-subunits of the ATP Synthase/ATPase from Thermophilic bacillus PS3. Hydrolysis of pyrophosphate. *J. Bioenerg. Biomembr.*, 40(6), 561-568. https://doi.org/10.1007/S10863-008-9192-4

Lakowicz, J. R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4/COVER

Pastor, R. W., Brooks, B. R., & Szabo, A. (2006). An analysis of the accuracy of Langevin and molecular dynamics algorithms. *Mol. Phys.*, 65(6), 1409–1419. https://doi.org/10.1080/00268978800101881

Pu, J., & Karplus, M. (2008). How subunit coupling produces the γ-subunit rotary motion in F1-ATPase. *PNAS*, 105(4), 1192-1197. https://doi.org/10.1073/pnas.0708746105

Sarkar, A., Gupta, P. L., & Roitberg, A. E. (2019). pH-dependent conformational changes due to ionizable residues in a hydrophobic protein interior: the study of L25K and L125K variants of SNase. *J. Phys. Chem.* B., 123(27), 5742-5754. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.9B03816/SUPPL_FILE/JP9B03816_SI_001.PDF

Schneider, T., & Stoll, E. (1978). Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Phys. Rev. B*, 17(3), 1302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302

Shirakihara, Y., Shiratori, A., Tanikawa, H., Nakasako, M., Yoshida, M., & Suzuki, T. (2015). Structure of a thermophilic F1-ATPase inhibited by an ε-subunit: Deeper insight into the ε-inhibition mechanism. *FEBS J.*, 282(15), 2895–2913. https://doi.org/10.1111/febs.13329

Tanigawara, M., Tabata, K. V., Ito, Y., Ito, J., Watanabe, R., Ueno, H., Ikeguchi, M., & Noji, H. (2012). Role of the DELSEED loop in torque transmission of F1-ATPase. *Biophys. J.*, 103(5), 970–978. https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.06.054

Watanabe, R., Koyasu, K., You, H., Tanigawara, M., & Noji, H. (2015). Torque Transmission Mechanism via DELSEED Loop of F1-ATPase. *Biophys. J.*, 108(5), 1144. https://doi.org/10.1016/J.BPJ.2015.01.017

Tanigawara, M., Tabata, K. V., Ito, Y., Ito, J., Watanabe, R., Ueno, H., Ikeguchi, M., & Noji, H. (2012). Role of the DELSEED loop in torque transmission of F1-ATPase. *Biophys. J.*, 103(5), 970-978. https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.06.054

Biotecnología

Caracterización molecular de cepas microbianas fijadoras de nitrógeno y eliminadoras de hidrocarburos

Badillo Martínez Fernanda[1*], Pérez Vargas Josefina[1], Gómez Guzmán Octavio[2], Estrada Bárcenas Daniel Alfonso[3], Calva-Calva Graciano[2*]

[1]Tecnológico Nacional de México/Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. División de Química e Ingeniería Bioquímica, Av. Tecnológico, s/n esq. Av. Hank González. Col. Valle de Anáhuac. Ecatepec, Estado de México. C.P. 55210. México.
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Biotecnología y Bioingeniería. Avenida IPN 2506, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México. CP 07360. México.
[3]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Laboratorios Centrales, Colección Microbiana. Avenida IPN 2506, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México. CP 07360. México.

*Autor para correspondencia: gcalva@cinvestav.mx ORCID *: 0000-0002-0416-1464

Recibido:
26/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
16S,
bacterias fijadoras de nitrógeno,
biorremediación.

Keywords:
16S,
nitrogen fixing bacteria,
biorremediation

RESUMEN

La adición de bacterias de vida libre fijadoras de nitrógeno atmosférico (BFN) a sistemas de biorremediación de sitios contaminados puede mejorar la calidad del suelo, disminuyendo la necesidad de introducir agentes o compuestos externos. En este trabajo se presenta la caracterización molecular de nueve cepas de BFN aisladas de sitios agrícolas contaminados por irrigación con agua del río Atoyac. Estas cepas son capaces de remover hidrocarburos en condiciones de fijación de nitrógeno. El análisis molecular del gen 16s usando la base de datos GENBANK, reveló que estas BFN pertenecen a especies de los géneros *Micrococcus, Leucobacter, Burkholderia Kocuria, Paenibacillus, Leifsonia* que se caracterizan por contener especies removedoras de xenobióticos, incluyendo hidrocarburos y metales pesados. Los resultados demuestran que varias de estas cepas pueden utilizarse en sistemas para la biorremediación de suelos contaminados.

ABSTRACT

Bioaugmentation of the free-living atmospheric nitrogen-fixing bacteria (BFN) to bioremediation systems for contaminated sites can improve soil quality, decreasing the requirement to introduce exogenous agents or compounds. This paper presents the molecular characterization of nine BFN strains isolated from agricultural sites contaminated by irrigation with water from the Atoyac River. These strains can remove hydrocarbons under nitrogen fixation conditions. The molecular analysis of the 16s gene using the GENBANK database revealed that these BFNs belong to species of the genera *Micrococcus, Leucobacter, Burkholderia Kocuria, Paenibacillus, Leifsonia* that are characterized by containing xenobiotic remover species, including hydrocarbons and heavy metals. The results demonstrate that several of these strains can be used in systems for the bioremediation of contaminated soils.

Introducción

Las bacterias fijadoras de nitrógeno (BFN) cómo *Rhizobium, Azotobacter* y *Azospirillum*, son microorganismos que tienen la capacidad de transformar el nitrógeno molecular en formas utilizables por las plantas y otros organismos (Ribbe, 2011; Mayz-Figueroa, 2004; Cabrera, 2007). Estas bacterias forman relaciones simbióticas con las plantas, lo que les permite obtener nutrientes que necesitan para crecer y desarrollarse (Azubuike, 2016) y son importantes para la agricultura sostenible, ya que reducen la necesidad de utilizar fertilizantes nitrogenados y pueden mejorar la calidad del suelo (Calvo, 2011). Debido a su capacidad de fijar nitrógeno atmosférico, las BFN han sido ampliamente en sistemas biofertilización (Santra et al., 2015) y de biorremediación (Bhosale y Khode, 2021) de suelos contaminados con diversos contaminantes; como *Burkholderia* para sitios impactados por bifenilos policlorados, tolueno y derrames de petróleo crudo (Caballero-Mellado et al., 2007), *Azomonas* sp., para suelos impactados por derrames con petróleo crudo (Pérez Vargas et al., 2002, 2017), *Azotobacter* sp., *Bacillus polymyxa* y *Anacystis (Chroococcus*) sp. para tratamiento de suelos contaminados con petróleo crudo (Odokuma y Inor, 2002).

Este trabajo explica la experimentación realizada de caracterización molecular de cepas bacterianas fijadoras de nitrógeno extraídas de un suelo contaminado localizado en Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala en el año 2020 y que han demostrado capacidad de remoción de hasta un 90% de 1500 partes por millón de hidrocarburos probado en sistemas de biopilas (Pérez-Vargas et al., 2015, 2017, 2020). En biorremediación es importante entender su capacidad para degradar contaminantes y fijar nitrógeno en el suelo.

El sitio de donde se aislaron las cepas es irrigado por el Río Atoyac en la sección de Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala, que acarrea contaminación principalmente por descargas de agua residual industrial proveniente de 3 corredores industriales: Quetzalcóatl, Ixtacuixtla y Huejotzingo (Morales-Novelo, 2013). Estas descargas consisten en aguas residuales que contienen cloroformo, cloruro de metileno, tolueno, metales pesados, sólidos suspendidos, grasas, aceites y alcoholes, entre otras sustancias químicas y que recibe además descargas de aguas residuales urbanas (Hernández García, 2019).

La Biorremediación o remediación biológica es cualquier proceso biotecnológico que utilice microorganismos o sus enzimas para recuperar un ecosistema alterado por contaminantes a su condición natural.

Estos agentes, al inocularse en el medio de interés, promueven el catabolismo de los contaminantes y la producción de nutrientes o enzimas que estimulan el crecimiento y aumento de la su biomasa y la de otros organismos presentes en el sitio tratado (Sharma, 2012). Los procesos de biorremediación han sido utilizados en México para tratar varios tipos de contaminación, incluyendo la contaminación del suelos, aguas y aire (Pérez Vargas et al., 2015, 2017, 2020; Frías y Gonzales-Gutierrez, 2020). A continuación, se presentan algunos ejemplos de la aplicación de la biorremediación en México:

1. Tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos: La industria petrolera es una de las fuentes principales de contaminación en México. La biorremediación ha sido utilizada en varias zonas costeras y en tierras agrícolas en México para tratar la contaminación del suelo con hidrocarburos (Pérez-Vargas et al., 2007, 2015, 2017, 2020).

2. Tratamiento de agua contaminada con metales pesados: La biorremediación ha sido utilizada para tratar el agua contaminada con metales pesados como el plomo, el cobre y el mercurio. Por ejemplo, en 2020 se realizó una biorremediación in situ mediada por microorganismos en la presa “Zacatecana” localizada en Zacatecas para tratar el agua contaminada con plomo y otros metales (Frías y Gonzales-Gutiérrez, 2020).

Con el objetivo de obtener bacterias de vida libre fijadoras de nitrógeno atmosférico (BFN) con potencial para ser utilizadas en procesos de biorremediación de suelos contaminados, en trabajos previos se aislaron varios grupos de BFN de sitios contaminados con compuestos orgánicos, principalmente por hidrocarburos (Pérez-Vargas et al., 2001-2017) y por aquellos encontraos en suelos agrícolas irrigación con aguas del río Atoyac (Pérez-Vargas et al., 2020). En continuación con esos trabajos, considerando que las secuencias de genes bacterianos que codifican para los RNA ribosomales 16S permiten la identificación rápida y precisa de bacterias (Rodicio y Mendoza, 2004), en este estudio se presenta la caracterización molecular del gen 16s, usando la base de datos GENBANK, de nueve cepas de BFN aisladas de los sitios agrícolas contaminados por irrigación con agua del río Atoyac (Pérez-Vargas et al., 2020). Se demuestra que estas cepas pertenecen a géneros de BFN que se caracterizan por contener especies removedoras de xenobióticos, incluyendo hidrocarburos y metales pesados y que son capaces de utilizar hidrocarburos como única fuente de carbono cuando aun cuando se crecen en condiciones de fijación de nitrógeno.

Metodología

Sitio de estudio y muestreo de suelos

Se realizó según se reporta en Pérez-Vargas et al., (2020). Brevemente, es un campo agrícola de 153 m de largo por 100 m de ancho ubicado entre las coordenadas 19°16'36.6"N 98°21'58.1"W del municipio de Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala, México, sembrado con plantas de haba (*Vicia faba*). Normalmente se riega con agua del río Atoyac y agua de lluvia. Se utilizó un método de muestreo compuesto mezclando suelo de varios puntos a partir de plantas de haba.

Aislamiento de cepas

Se prepararon extractos de bacterias totales a partir del rizoplano (RZP), rizosfera (RZA) y suelo aledaño, alejado por 30 cm, de la raíz (FL) de plantas de haba (*Vicia faba*). Se tomaron 10 g de suelo y se depositaron en matraces con 90 mL de solución salina (0.85% de NaCl p/v). Los matraces se agitaron por 1h a 250 rpm. Se realizaron diluciones seriadas de $1x10^{-1}$ hasta $1x10^{-5}$ tomando 100 µl de alícuota dispersando en placas con medio enriquecido Luria Bertani. Las colonias se analizaron por microscopía óptica (figura 1).

Extracción de DNA

La extracción de DNA se realizó utilizando el kit Zymo Research Quick DNA Fungal/Bacteria® a partir de la biomasa obtenida de colonias las colonias aisladas en placas con medio LB. Para evaluar la calidad del DNA se realizó electroforesis de 2 µL del DNA en gel de agarosa al 1% (w/v) teñido previamente con el reactivo Red Gel Biotium® y resuelto a 100 volts por 20 minutos utilizando buffer TBE 0.5X. Se observó bajo luz UV (Sambroock et al. 2002) y el DNA se conservó a -20°C.

Análisis molecular del gen 16S

Para la amplificación del gen 16S ribosomal a partir del DNA de las 9 cepas se prepararon tubos de reacción de 25 µL de acuerdo al protocolo de Phusion® high-fidelity. Como iniciadores se utilizaron 27F (5′-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3′) y 1492 R (5′-GGTTACCTTGTTACGACTT-3′) descritos por Lane (1991). Bajo las siguientes condiciones: un ciclo 98°C por 30 s (desnaturalización inicial), 35 ciclos con 98°C por 10 s 61°C por 30 min (alineamiento), un ciclo de 72°C por 30s (extensión) y un ciclo final de 72°C por 10 min (extensión final). La cantidad de ADN obtenido se estimó utilizando un espectrofotómetro de microplacas (Epoch, Biotek®.

El tamaño del fragmento esperado es de 1500 nucleótidos totales (nt) visualizados mediante electroforesis en gel de agarosa al 1% teñido GelRed® a 100 volts durante 1 h. La purificación de las muestras se realizó de acuerdo con el protocolo del Kit de purificación EZ-10 Spin columna PCR®. Se cuantificó nuevamente el DNA y para su secuenciación realizado en los laboratorios LANGEBIO-Irapuato (Laboratorio Nacional de Genómica para la Biodiversidad).

Secuenciación de los amplicones 16S

La secuenciación de los amplicones 16S de las 9 cepas se llevó a cabo por el método de Sanger. Se obtuvieron las dos secuencias por cada oligonucleótido, una para el frebte (forward) y otra el reverso, así como un electroferograma los cuales se analizaron por los programas CHROMAS 2.6.4 y Molecular Evolutionary Genetics Analysis (MEGA 6.0) (Tamura, et al., 2013). Se editaron manualmente las secuencias para conformar una secuencia consensuada.

Las secuencias consenso de todas las cepas se alinearon junto con las resultantes de la búsqueda BLAST, con el programa Clustal W incluido dentro del programa MEGA 6.0 (Tamura, et al., 2013) para obtener un dendrograma por el método de Neighbor-Joining para observar las similitudes entre secuencias de especies definidas, que resultaron relacionadas con el programa de BLAST. Finalmente se obtuvo un dendrograma utilizando el algoritmo de Neighbor-Joining para observar las relaciones filogenéticas con las secuencias de holotipos de especies definidas.

Resultados y discusión

Aislamiento de cepas

Se aislaron un total de 9 cepas que se nombraron de acuerdo con el tipo del suelo (Tabla1).

Tabla 1. Cepas aisladas y etiquetadas de acuerdo con el tipo de suelo.

Suelo	Número de Cepa	Nombre de Cepas
Rizosfera (RZA)	C3	RZA-MB
	C5	RZA-T
	C1	RZA-BC
	C4	RZA-S
	C2	RZA-BCM
Rizo plano (RZP)	C6	RZP-BC
	C7	RZP-T
Suelo alejado de raíz (FL)	C8	FL-B
	C9	FL-T

El análisis microscópico y de tinción Gram de de las 9 cepas mostró formas de cocos Gram (-) en cepas C4 cepas C1 y C3; bacilos cortos Gram (+) y las cepas C2, C5, C6, C7, y C9 presentan morfología de bacilos cortos Gram (-) mientras que C8 su morfología fue de bacilo corto (+). Como observación adicional las morfologías fueron variables a pesar de que las cepas pertenecieran al mismo grupo.

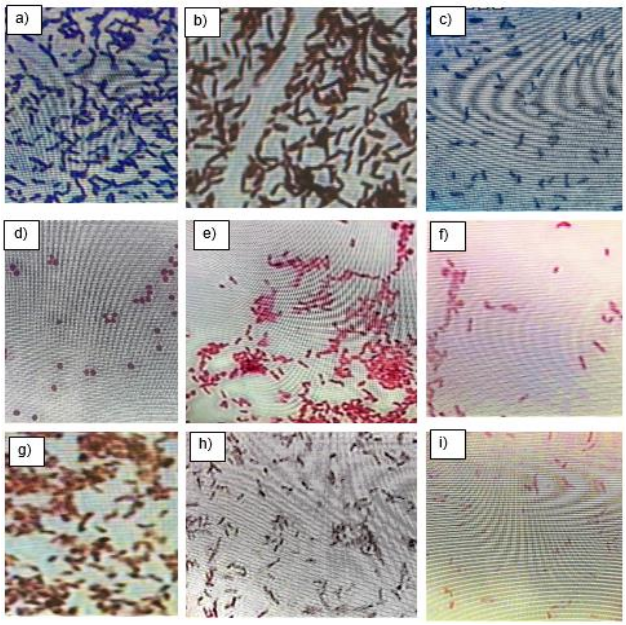


Figura 1. Observaciones microscópicas de las 9 cepas aisladas, donde de acuerdo con la Tabla 1, las cepas etiquetadas como C1-C5 pertenecen al grupo "RZA" [a) C1- RZA-BC, b) C2 - RZA-BCM, c) C3 - RZA-MB, d) C4 - RZA-S, e) C5 -RZA-T], las C6-C7 son el grupo "RZP" [f) C6 - RZP-BC, g) C7 - RZP-T], y C8-C7 son el grupo "FL" [h) C8 - FL-B, i) C9 - FL-T].

Identificación Molecular y aplicaciones potenciales en biorremediación de las cepas aisladas

El análisis molecular de las secuencias del fragmento de DAN correspondiente al gen 16S ribosomal de las cepas determinaron las siguientes especies más probables:

Cepa 1: RZA-MB *Micrococcus luteus* con un 100% de similitud con la secuencia tipo e identidad. En biotecnología, esta bacteria se ha utilizado en la producción de enzimas como proteasa (Prakash.O,2017) y otros compuestos útiles en la industria alimentaria y farmacéutica.

Cepa 2: RZA-BCM *Burkholderia vietnamiensis* con un 100% de similitud con la secuencia tipo e identidad del 99.93%. Esta bacteria produce enzimas que pueden degradar una amplia variedad de contaminantes, incluyendo hidrocarburos y compuestos aromáticos (Salles et al., 2002). De acuerdo con O'Sullivan y Mahenthiralingam (2005), *Burkholderia vietnamiensis,* del complejo del género *B. cepacia*, es de las cepas más estudiadas como degradadoras de tricloroetileno, siendo de los contaminantes primarios en mantos acuíferos de estado unidos. También remueve Benceno, o-cresol, m-cresol, p-cresol, fenol, tolueno, naftaleno y cloroformo.

Cepa 3 RZA-MB: correlaciona con *Leucobacter alluvii* en un 98% de cobertura de similitud con la secuencia tipo e identidad de 100%. Esta cepa es una especie Gram-positiva que se encuentra normalmente en el suelo y en ambientes acuáticos. Ha sido objeto de estudio por su capacidad de transformar compuestos orgánicos tóxicos a formas menos tóxicas y utilizarlos como fuente de carbono y energía para su crecimiento (Morais P.V,2005). Además, se ha reportado que tiene alta tolerancia al cromo.

Cepa 4: RZA-S; *Kocuria rosea* con un 100% de similitud con la secuencia tipo e identidad *Kocuria rosea*. demostrado tener una gran capacidad para degradar hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y en la eliminación de metales pesados como el plomo y el cadmio. Puede utilizar los contaminantes orgánicos como fuente de carbono o transformarlos a en compuestos menos tóxicos. En el caso de la eliminación de metales pesados, la bacteria es capaz de inmovilizarlos o transformarlos en formas menos tóxicas. Una ventaja de la biorremediación con *Kocuria rosea* es que no es invasivo, por lo que no se requiere la eliminación del suelo.

La **Cepa 5:** RZA-T de rizosfera y la **Cepa 6:** RZP-BC de rizoplano, resultaron ser similares a *Microbacterium hydrocarbonoxydans,* con un 100% de similitud con la secuencia tipo e identidad del 99.93%. Esta especie ha sido objeto de estudio por su capacidad de degradar hidrocarburos, compuestos orgánicos tóxicos que se encuentran comúnmente en el petróleo y sus derivados. Es capaz de degradar hidrocarburos mediante la producción de enzimas que los transforman en compuestos más simples y menos tóxicos. Esta capacidad de degradar hidrocarburos puede ser útil en la biorremediación de suelos y aguas contaminadas con petróleo y sus derivados. Además, *Microbacterium hydrocarbonoxydans* también se ha estudiado por su potencial uso en la producción de biocombustibles a partir de residuos orgánicos (Schippers. A ,2005).

La **Cepa 7:** RZP-T corresponde con *Microbacterium trichothecenolyticum* con un 100% de similitud con la secuencia tipo e identidad del 99.72%. Es una especie de bacteria Grampositiva que se encuentra en el suelo y en ambientes acuáticos, pero también se ha utilizado en la remoción de mercurio en asociación con plantas (Mariano et al., 2020).

La **Cepa 8:** FL-B correlaciona con *Paenibacillus xylanilyticus c*on un 98% de similitud con la secuencia tipo e identidad 99.52%. Es una bacteria que ha sido objeto de estudio por su capacidad de degradar la celulosa y la xilosa en azúcares simples que pueden ser utilizados como fuente de carbono y energía. También se ha utilizado como para controlar patógenos vegetales (Rivas R, 2005). Su capacidad de degradar la biomasa vegetal puede ser útil en la producción de biocombustibles y en la biorremediación de residuos orgánicos también, pero también se ha reportado que puede remover plomo y arsénico (Soto, 2022).

La **Cepa 9:** FL-T resultó correlacionar con *Leifsonia shinshuensis* con un 99% de similitud con la secuencia tipo e identidad del 99.65%. *Leifsonia shinshuensis* ha demostrado ser una bacteria efectiva en la fijación de nitrógeno y se ha utilizado en la agricultura para mejorar el crecimiento de las plantas (Madhaiyan et al., 2010). Hay poca información sobre su aplicación en el área de la biorremediación, pero se ha utilizado en la degradación de cafeína y para la remoción de uranio en aguas residuales (Xie.S,2019).

Conclusiones

La caracterización molecular de las bacterias de vida libre fijadoras de nitrógeno y degradadoras de hidrocarburos permitió confirmar que son especies bacterianas con ambas habilidades: fijar nitrógeno molecular y degradar compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos son importantes porque estas bacterias tienen gran potencial no sólo para mejora de la fertilidad del suelo, sino al mismo actuar en el tratamiento de ambientes contaminados por hidrocarburos y/o metales pesados.

Con base en los resultados, las cepas que podrían funcionar mejor para una remoción de contaminante orgánicos serían C2, C3, C5, C6 y C7. Con respecto a la C1, C4, C8 y C9, se requiere más investigación sobre su potencial en biorremediación.

Los hallazgos de este proyecto pueden ser útiles para el desarrollo de estrategias de biorremediación y para la mejora de la producción agrícola sostenible.

Agradecimientos

Se agradece al CONAHCYT por el apoyo de beca 778490 para el primer autor.

Referencias

Atlas, R. M. (1981). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiological reviews*, *45*(1), 180-209. https://doi.org.0146-0749/81/010180-30$02.00/0

Azubuike, C. C., Chikere, C. B. y Okpokwasili, G. C. (2016). Bioremediation techniques–classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *32*, 1-18. https://doi.org/10.1007/s11274-016-2137-x

Bhosale, H. y Khode, S. (2021). Bioremediation potential of nitrogen fixing bacteria. *Frontiers in Life Science (Volume III)*, 65-83.

Caballero-Mellado, J., Onofre-Lemus, J., Estrada-De Los Santos, P. y Martínez-Aguilar, L. (2007). The tomato rhizosphere, an environment rich in nitrogen-fixing Burkholderia species with capabilities of interest for agriculture and bioremediation. *Applied and environmental microbiology*, *73*(16), 5308-5319.

Cabrera, M. L. (2007). Mineralización y nitrificación: procesos claves en el ciclo del nitrógeno. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur*, *34*, 1-9.

Calvo García, S. (2011). Bacterias simbióticas fijadoras de nitrógeno. *Cuadernos del Tomás*, (3), 173-186. https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3761553.pdf

Hernández García, M. G. (2019). Local organizations facing socio-environmental risk in the Alto Atoyac Basin, Tlaxcala-Puebla. *Textual, 74*, 185-227. doi: http://dx.doi.org/10.5154/r.textual.2018.74.04

Lane, D.J. (1991). 16S/23S rRNA sequencing. In: Stackebrandt E, Goodfellow M (eds). *Nucleic Acid Techniques in Bacterial Systematics.* John Wiley y Sons: New York, NY, USA. pp 115–147.

Madhaiyan, M., Poonguzhali, S., Lee, J. S., Senthilkumar, M., Lee, K. C. y Sundaram, S. (2010). Leifsonia soli sp. nov., a yellow-pigmented actinobacterium isolated from teak rhizosphere soil. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, *60*(6), 1322-1327. doi: https://doi.org/10.1099/ijs.0.014373-0

Mariano, C., Mello, I. S., Barros, B. M., da Silva, G. F., Terezo, A. J. y Soares, M. A. (2020). Mercury alters the rhizobacterial community in Brazilian wetlands and it can be bioremediated by the plant-bacteria association. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*, 13550-13564. doi: https://doi.org/ 10.1007/s11356-020-07913-2

Mayz-Figueroa, J. (2004). Fijación biológica de nitrógeno. *Revista Científica UDO Agrícola*, *4*(1), 1-20. https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2221548.pdf

Michal, G. y Schomburg, D. (Eds.). (2012). *Biochemical pathways: an atlas of biochemistry and molecular biology*. John Wiley y Sons.

Morais PV, Paulo C, Francisco R, Branco R, Paula Chung A, da Costa MS. (2006). Leucobacter luti sp. nov., and Leucobacter alluvii sp. nov., two new species of the genus Leucobacter isolated under chromium stress. *Syst Appl Microbiol.* 29(5):414-21

Morales, J. A., Rodríguez, T. L. y Torres, A. F. (2013). Modelo de contaminación del Río Atoyac e incidencia de enfermedades en la región Puebla-Tlaxcala. *Universidad Autónoma Metropolitana UAM, DF México*. http://www.amica.com.mx/issn/archivos/113.pdf

O'Sullivan, L. A. y Mahenthiralingam, E. (2005). Biotechnological potential within the genus Burkholderia. *Letters in applied microbiology*, *41*(1), 8-11. https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2005.01758.x

Odokuma, L. O. y Inor, M. N. (2002). Nitrogen fixing bacteria enhanced bioremediation of a crude oil polluted soil. *Global Journal of Pure and Applied Sciences*, *8*(4), 455-470.

Pérez-Vargas J., Castañeda López C., Palma-Cruz F., Sandoval González V. y Calva Calva G. (2007). Consumo de Hidrocarburos Aromáticos por Bacterias Fijadoras de Nitrógeno Atmosférico Aisladas de Suelos Contaminados por Derrames. *Tecnocultura* 6(15): 13-21. http://difusion.tese.edu.mx/tese2010/loader.aspx?n=NFKNRAQG

Pérez-Vargas J., Neria González M.I., Membrillo Venegas I.L., Buenrostro Zagal J.F., Vigueras Carmona S.E., Tavera Monrroy S.X. y Calva Calva G. (2011). Microbial Remediation of an Hydrocarbon-Contaminated Soil by Bioaugmentation Technology. In: *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. First international symposium on bioremediation and sustainable environmental technologies*. Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. CD, Work B-07. https://www.researchgate.net/publication/371172986_Microbial_Remediation_of_a_Hydrocarbon_Contaminated_Soil_by_Bioaugmentation_Technology

Perez-Vargas, J., Poggi-Varaldo, H. M., Calva-Calva, G., Albores, A., Rodriguez-Vazquez, R., Esparza-Garcia, F. y Ferrera-Cerrato, R. (2001). Azomonas is a NFB capable to use kerosene as a carbon source. In *Sixth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium* 219-226). https://www.researchgate.net/publication/371172936_Azomonas_is_a_NFB_capable_to_use_kerosene_as_a_carbon_source

Pérez-Vargas J, Flores-Vázquez K, Vigueras-Carmona SE, Rivera Casado NA, Gómez Guzmán O, Calva-Calva G. (2020). Chapter 4.2. Biofertilization with nitrogen fixing bacteria to restore soils from agriculture fields contaminated by irrigation with the Atoyac river water / Biofertilización con bacterias fijadoras de nitrógeno para restaurar suelos de campos agrícolas contaminados por riego con agua del río Atoyac. In: Sotelo-Navarro. P. X.; Tecorralco-Bobadilla, A. L.; Escamilla-Alvarado, C.; Bretón-Deval, L.; Hernández-Flores, G.; Romero-Cedillo, L.; Poggi-Varaldo, H. M. (Editors): *Medio ambiente, bioenergías y sostenibilidad* 2020, pages 243-251. Ed. ABIAER A.C., Cinvestav, Mexico City, Mexico. ISBN 978-607-99118-1-2 Extensos SAB2020 27042022.pdf - Google Drive

Pérez-Vargas J., Vigueras-Carmona S. E., Zamudio Moreno E., Rivera Casado N. A., Calva Calva G. (2017). Bioremediation of soils from oil spill impacted sites using bioaugmentation with biosurfactants producing, native, free-living nitrogen fixing bacteria. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental.* 33(Especial Biotecnología e ingeniería ambiental): 105-114. DOI: 10.20937/RICA.2017.33.esp01.09

Pérez-Vargas, J., Vigueras-Carmona, S. E., Gómez-Guzmán, O. y Calva-Calva, G. (2015). Degradación microbiana con BFNA de hidrocarburos aromáticos por bioaumentación en biopilas. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas,* 46, 416-423. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181259521017

Prakash, O., Nimonkar, Y., Chavadar, M. S., Bharti, N., Pawar, S., Sharma, A. y Shouche, Y. S. (2017). Optimization of nutrients and culture conditions for alkaline protease production using two endophytic Micrococci: Micrococcus aloeverae and Micrococcus yunnanensis. *Indian Journal of Microbiology*, *57*, 218-225. https://doi.org/10.1007/s12088-017-0638-4

Rennie, R. J. y Thomas, J. B. (1987). ^{15}N-Determined effect of inoculation with N 2 fixing bacteria on nitrogen assimilation in Western Canadian wheats. In *Plant and Soil Interfaces and Interactions: Proceedings of the International Symposium: Plant and Soil: Interfaces and Interactions. Wageningen, The Netherlands August 6–8, 1986* (pp. 213-223). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3627-0_15

Ribbe, M. W. (2011). Nitrogen Fixation. Irvine, California, USA: Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-194-9

Rivas, R., Mateos, P. F., Martínez-Molina, E. y Velázquez, E. (2005). *Paenibacillus xylanilyticus* sp. nov., an airborne xylanolytic bacterium. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, *55*(1), 405-408. https://doi.org/10.1099/ijs.0.63173-0

Rodicio, M. del R. y Mendoza, M. del C. (2004). Identificación bacteriana mediante secuenciación del ARNr 16S: fundamento, metodología y aplicaciones en microbiología clínica. *Enfermedades infecciosas y microbiología clínica*, *22*(4), 238-245. https://doi.org/10.1016/S0213-005X(04)73073-6

Salles, J. F., De Souza, F. A. y van Elsas, J. D. (2002). Molecular method to assess the diversity of Burkholderia species in environmental samples. *Applied and Environmental Microbiology*, *68*(4), 1595-1603. https://doi.org/10.1128/AEM.68.4.1595-1603.2002

Santra, S. C., Mallick, A. y Samal, A. C. (2015). Biofertilizer for bioremediation. *Recent trends in biofertilizers. IK International Publishing House Pvt. Ltd*, 205-234.

Schippers, A., Bosecker, K., Spröer, C. y Schumann, P. (2005). *Microbacterium oleivorans* sp. nov. and *Microbacterium hydrocarbonoxydans* sp. nov. novel crude-oil-degrading Gram-positive bacteria. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *55*(2),655-660. doi.org/10.1099/ijs.0.63305-0

Sharma, S. (2012). Bioremediation: features, strategies and applications. *Asian Journal of Pharmacy and Life Science*, *2231*, 4423.

Tamura, K., Stecher, G., Peterson, D., Filipski, A. y Kumar, S. (2013). Molecular evolutionary genetics analysis version 6.0. *Mol Biol Evol*, *30*(12), 2725-2729. https://doi.org/10.1093/molbev/mst197

Xie, S., Xiao, X., Tan, W., Lv, J., Deng, Q. y Fang, Q. (2020). Influence of Leifsonia sp. on U (VI) removal efficiency and the Fe–U precipitates by zero-valent iron. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*, 5584-5594. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07306-0

Propuesta de tres modelos cinéticos para producción de ácido D-láctico por el microorganismo *L. delbrueckii*

Tagua Coello Brian, Pérez Montoya Luz Mariana, Figueroa Estrada Juan Carlos*

[1]Universidad Mexiquense del Bicentenario Unidad de Estudios Superiores Tultitlán, Departamento de Posgrado, San Antonio s/n, Villa Esmeralda, Tultitlán de Mariano Escobedo, Estado de México, C.P. 54910, México.

*Autor para correspondencia: juan.figueroa@umb.mx ORCID *: 0000-0002-0290-384X

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Modelo cine tico,
ácido láctico,
Lactobacillus Delbrueckii

Keywords:
Kinetic model,
Lactic acid,
Lactobacillus Delbrueckii

RESUMEN

En el presente trabajo, se analizó la comparación de tres diferentes modelos no estructurados para la producción de ácido láctico por inhibición por producto (Haldane y Boulton), (Haldane y Levespiel) y (Haldane y Luong). Los modelos cinéticos son capaces de predecir el metabolismo particular de *Lactobacillus delbrueckii.* Este microorganismo primero consume glucosa como sustrato y posteriormente utiliza como sustratos secundarios a la fructosa y galactosa para finalmente producir ácido D-láctico. Por último, se compara la capacidad de predicción de cada modelo mediante los coeficientes correlación globales. El, mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Haldane y Boulton con un R^2=0.991.

ABSTRACT

In the present work, the comparison of three different unstructured models for lactic acid production by product inhibition (Haldane and Boulton), (Haldane and Levespiel) and (Haldane and Luong) was analyzed. Kinetic models can predict the metabolism of Lactobacillus delbrueckii. This microorganism first consumes glucose as substrate and subsequently uses fructose and galactose as secondary substrates to finally produce D-lactic acid. Finally, the predictive ability of each model is compared by means of the overall correlation coefficients. The best fit was obtained with the Haldane and Boulton model with an R2=0.991.

Introducción

El ácido láctico es un ácido hidroxicarboxílico precursor de los polímeros termoplásticos biodegradables más importantes empleados industrialmente (Pelczar et al., 1977). Son respetuosas con el medio ambiente como nueva alternativa al uso de recursos renovables. El uso industrial proporciona procesos más eficientes y económicos. La aplicación de estos microorganismos da la capacidad de metabolizar diversos sustratos y producir compuestos de alto valor industrial, alimenticio y farmacéutico (Liu et al., 2019).

Las bacterias heterofermentativas (Lactobacillus brevis) primero descomponen la glucosa a través de la ruta de las pentosas, luego convierten el acetil fosfato en etanol o acetato y piruvato en lactato como se muestra en la figura 1. Las bacterias del ácido láctico realizan este tipo de fermentación en ausencia de aire o con una concentración reducida de oxígeno (Orozco, 2011).

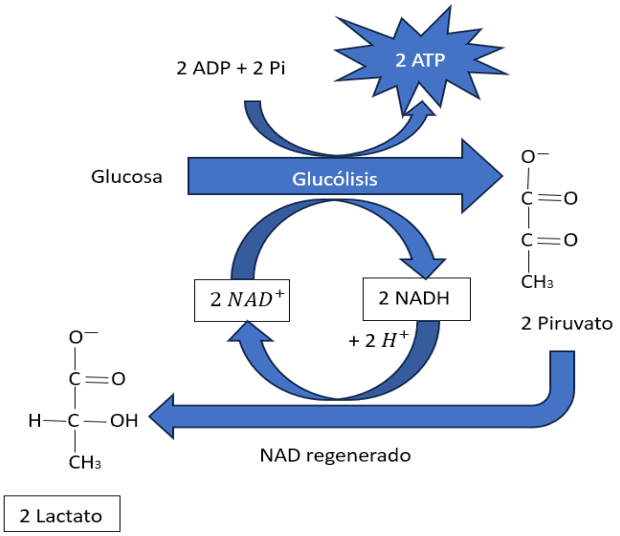


Figura 1. Fermentación láctica (Benavente, 2011).

Los modelos matemáticos para el estudio de procesos de fermentación, como uno de las principales beneficios, tienen la posibilidad de correlacionar datos experimentales para obtener una comprensión más precisa del proceso relevante, hacer predicciones cuantitativas del proceso, reducir costos de diseño experimental y procesos, para tener en cuenta o descartar variables que pueden o no afectar el diseño experimental y con ello usar modelos matemáticos para escalar procesos de nivel laboratorio (Calderón Vargas, 2017).

Metodología

En el presente trabajo se obtuvieron los datos experimentales; Biomasa (B), Glucosa (G) Fructosa más Galactosa (F+G) y Ácido Láctico (P). del artículo: "Producción de ácido D-láctico por *L. delbrueckii* creciendo en hidrolizados de residuos de piel de naranja y soluciones en modelo de monosacáridos para efectos del pH y la temperatura en la cinética del proceso" (De La Torre Díez et al., 2019) con el software "automeris.oi".

Propuesta de modelos cinéticos

Se propusieron los siguientes modelos cinéticos para la inhibición de sustrato y producto (Haldane y Boulton) (eq. 1), (Haldane y Levespiel) (eq. 2) y (Haldane y Luong) (eq. 3).

$$\mu_n = \left(\frac{\mu_{max_n} S_n}{K_{S_n} + S_n + \frac{{S_n}^2}{K_{i_n}}}\right)\left(\frac{K_p}{K_p + P}\right) \qquad (1)$$

$$\mu_n = \left(\frac{\mu_{max_n} S_n}{K_{S_n} + S + \frac{{S_n}^2}{K_{i_n}}}\right)\left(1 - \frac{P}{K_P}\right)^m \qquad (2)$$

$$\mu_n = \left(\frac{\mu_{max_n} S_n}{K_{S_n} + S_n + \frac{{S_n}^2}{K_{i_n}}}\right)\left(1 - \left(\frac{P}{K_p}\right)^m\right) \qquad (3)$$

Donde (μ_n) es la tasa de crecimiento específica, (S_n) Sustratos, (K_i) Afinidad al sustrato, (K_j) Sustrato inicial, (K_P) Concentración de inhibición por producto, (K_S) Afinidad al sustrato, (μ_{max_n}) Velocidad máxima de crecimiento y (m) término exponencial para el modelo de Luong.

Propuesta de balances de materia

Balances de materia de:

Biomasa (eq. 4)

$$\frac{dX}{dt} = \mu_n X + \left(1 - \frac{S_{1_i}}{K_j}\right)\mu_n X - K_d X \qquad (4)$$

Donde (K_d) es la Tasa de muerte y (S_{1_i}) sustrato inicial en el tiempo *i*.

Glucosa (eq. 5)

$$\frac{dS_1}{dt} = -\mu_n X Y_{\frac{S_1}{X}} \qquad (5)$$

Fructosa más Galactosa (eq. 6)

$$\frac{dS_2}{dt} = -\left(1 - \frac{S_{1_i}}{K_j}\right)\mu_n XY_{\frac{S_2}{X}} \qquad (6)$$

Producto (eq. 7)

$$\frac{dP}{dt} = \mu_n XY_{\frac{P}{X}} + \left(1 - \frac{S_{1_i}}{K_j}\right)\mu_n XY_{\frac{P}{X}} \qquad (7)$$

En la ecuación 6 se propuso un método de apagado para el primer modelo del sustrato 1 al consumirse totalmente y con ello continuar en el segundo modelo del sustrato 2 para la generación del producto final.

Cálculo de rendimientos para sustrato $Y_{\frac{S}{x}}$ (eq. 8) y producto $Y_{\frac{P}{x}}$ (eq. 9).

$$Y_{\frac{S_n}{x}} = \frac{S_{I_n} - S_F}{X_F - X_I} \qquad (8)$$

$$Y_{\frac{P}{x}} = \frac{P_F - P_I}{X_F - X_I} \qquad (9)$$

Los modelos cinéticos se ajustaron y simularon utilizando el software Modelmaker 3.0.3. (Algoritmos Simplex y Runge-Kutta).

Resultados y discusión

Estimación de parámetros cinéticos

En la tabla 1, se muestran los resultados de los parámetros cinéticos estimados para cada modelo.

Los modelos propuestos de balance de materia se evaluaron con una regresión lineal entre los datos experimentales y los simulados (Figura 2, 3 y 4).

La tabla 2 muestra los resultados de los coeficientes de correlación. El metabolismo de *Lactobacillus delbrueckii* al consumir glucosa como el primer sustrato y posteriormente fructosa más galactosa como segundo sustrato, se encuentran variaciones en la biomasa al aplicar el modelo, aun así, se obtuvieron buenos ajustes de coeficientes de correlación, pero destacando con un coeficiente global mayor en el modelo cinético de Haldane y Boulton de 0.991. El cual es más recomendable para la producción fermentativa de ácido láctico, en presencia de dos sustratos.

Tabla 1. Parámetros cinéticos estimados.

Parámetros	Haldane y Levespiel	Haldane y Boulton	Haldane y Luong
K_d (1/h)	1.00E-09	0.011	2.33E-05
K_{i_1} (g/L)	14.471	18.546	24.387
K_{i_2} (g/L)	5.498	5.51	3.905
K_j (g/L)	33.921	33.921	33.921
K_P (g/L)	57.298	56.922	52.406
K_{S_1} (g/L)	0.99	0.986	36.365
K_{S_2} (g/L)	1	1.06	30.782
m	2	-	2
μ_{max_1} (1/h)	1.517	1.517	1.643
μ_{max_2} (1/h)	2.404	0.72	2.03
$Y_{\frac{P}{x}}$ (gP/gX)	5.694	4.168	5.141
$Y_{\frac{s_1}{x}}$ (gS/gX)	9.336	5.874	9.528
$Y_{\frac{s_2}{x}}$ (gS/gX)	4.526	3.740	3.589

Tabla 2. Coeficientes de correlación.

Variable	Haldane y Levespiel	Haldane y Boulton	Haldane y Luong
X	0.953	0.9743	0.9437
S_1	0.999	0.9981	0.9912
S_2	0.9864	0.9935	0.9842
P	0.9985	0.9994	0.9936
R^2 Global	0.984	0.991	0.978

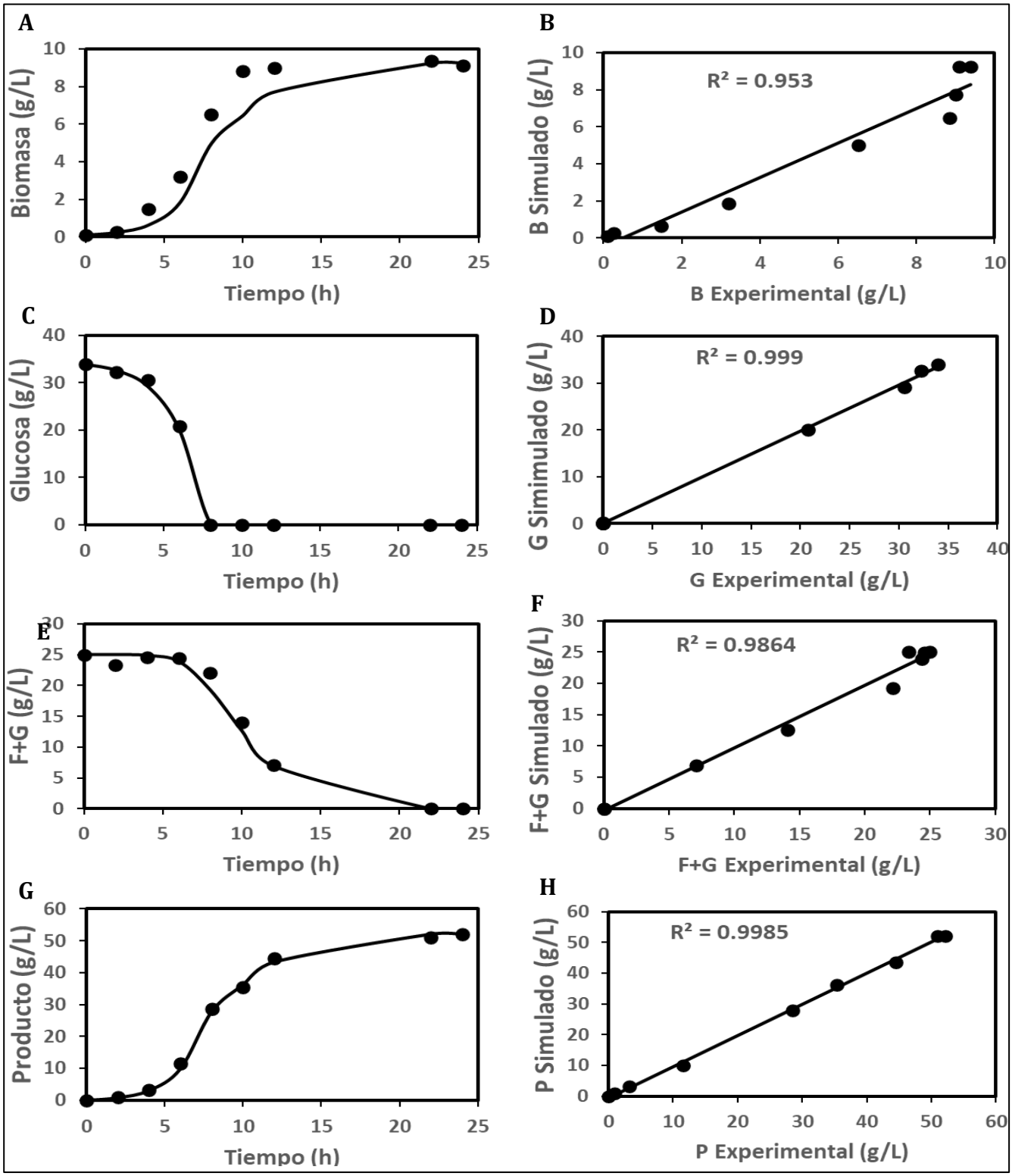


Figura 2. Modelo Haldane y Levespiel, datos experimentales (puntos) y predicciones del modelo cinético (líneas) para la producción de ácido D-láctico (A, C, E y G). Regresiones lineales para datos experimentales y simulados (B, D, F y H).

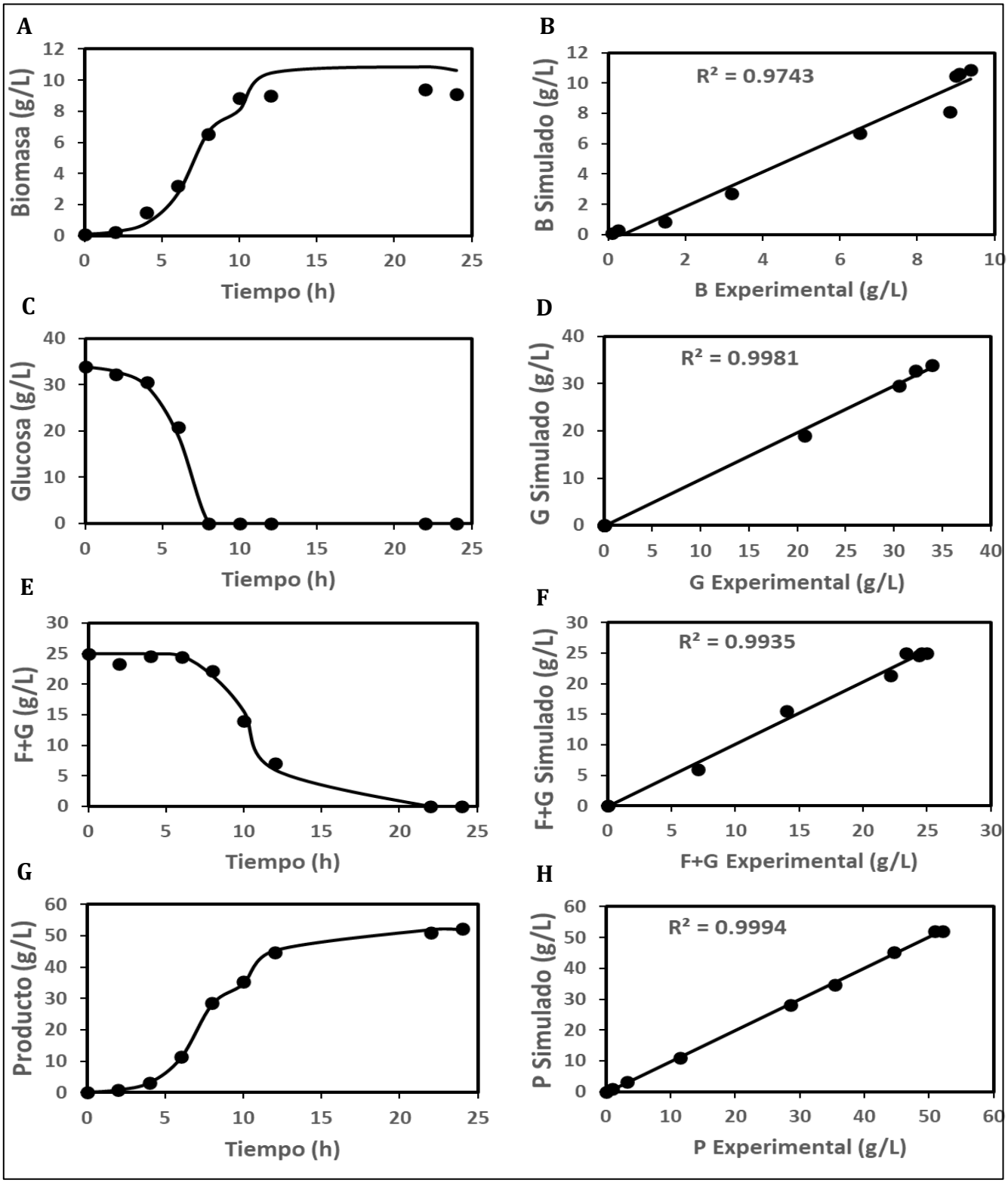


Figura 3. Modelo Haldane y Boulton, datos experimentales (puntos) y predicciones del modelo cinético (líneas) para la producción de ácido D-láctico (A, C, E y G). Regresiones lineales para datos experimentales y simulados (B, D, F y H).

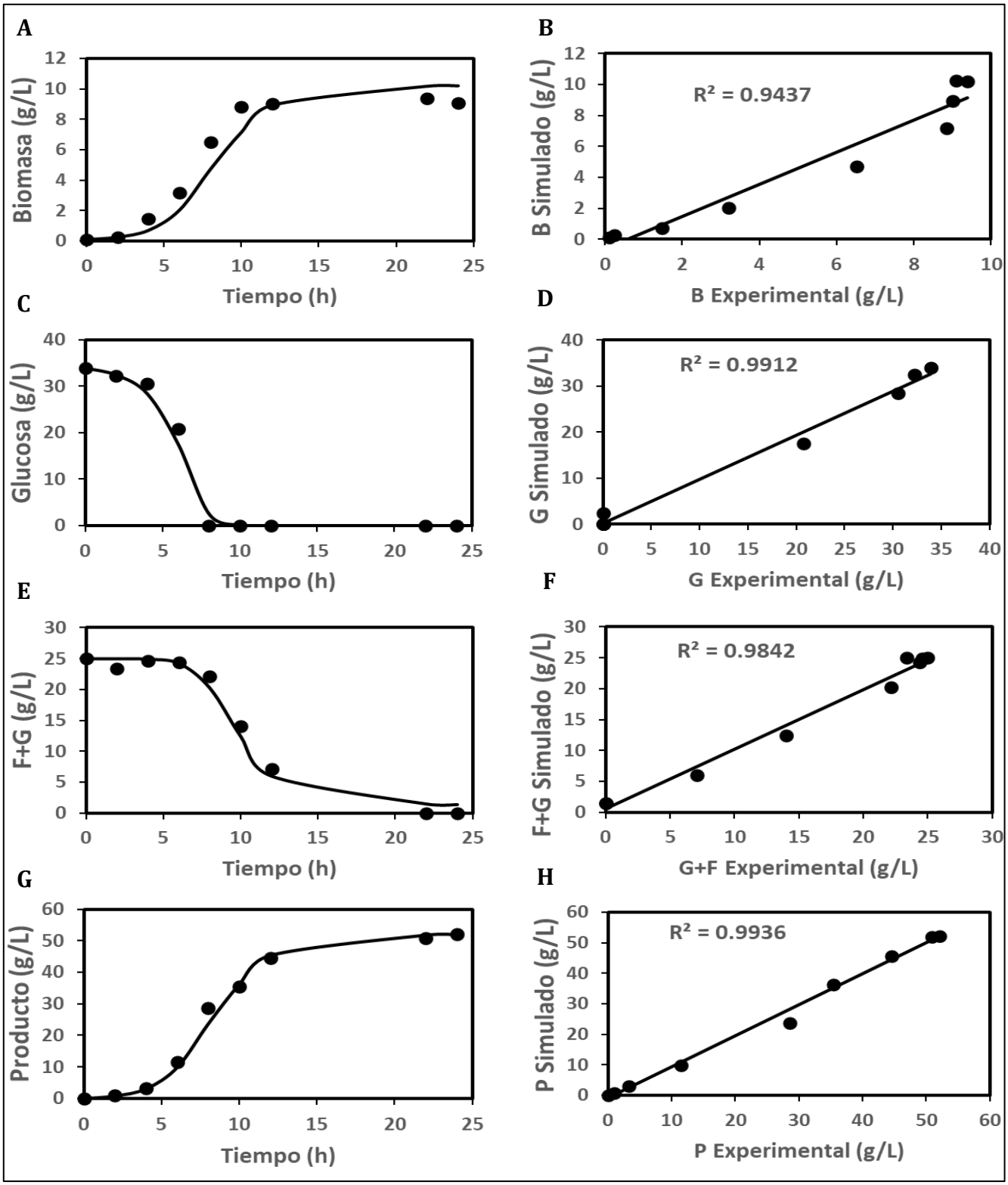


Figura 4. Modelo Haldane y Luong, datos experimentales (puntos) y predicciones del modelo cinético (líneas) para la producción de ácido D-láctico (A, C, E y G). Regresiones lineales para datos experimentales y simulados (B, D, F y H).

Conclusiones

Los modelos cinéticos son capaces de predecir el metabolismo particular de *Lactobacillus delbrueckii.* Este microorganismo primero consume glucosa como sustrato y posteriormente utiliza como sustratos secundarios a la fructosa y galactosa para finalmente producir ácido D-láctico. Con el cual, en la propuesta de los tres modelos no estructurados de inhibición por producto, el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Haldane y Boulton con un R^2=0.991. Esto puede utilizarse para optimizar los procesos de producción de ácido D-láctico.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Mexiquense del Bicentenario campus Tultitlán, por el apoyo de las instalaciones para poder generar mi trabajo de investigación.

Referencias

Benavente, M. (2011). Estudio de la fermentación láctica para la extracción de quitina a partir de desechos de crustáceos. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/306223520_Estudio_de_la_fermentacion_lactica_para_la_extraccion_de_quitina_a_partir_de_desechos_de_crustaceos

Bozoglu T. F.; Ray B., (1996), Lactic acid bacteria: Current advances in metabolism, genetics and applications, Springer, New York; Vol. 98, p 403.

Calderón Vargas J. F., (2017), Ajuste de un modelo cinético para el crecimiento de *lactobacillus acidophilus* en la fermentación de un sustrato complejo, fundación universidad de américa facultad de ingenierías departamento de ingeniería química Bogotá. [Tesis de Licenciatura, Fundación Universidad de América facultad de ingenierías departamento de ingeniería química Bogotá]. https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/

De La Torre Díez, I., Ladero, M., & Santos, V. E. (2019). Production of D-lactic acid by L. delbrueckii growing on orange peel waste hydrolysates and model monosaccharide solutions: effects of pH and temperature on process kinetics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *9*(3), 565-575. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00396-3

De Los Angeles Aquiahuatl Ramos, M., & Perez, C. M. L. (2004). *Manual de prácticas de Microbiología general*.

Levespiel O., (1980), "The monod equation: a revisit and a generalization to product inhibition situations," Biotechnology and Bioengineering, vol 22, pp. 1671-1687.

Liu, J., Chan, S. H. J., Chen, J., Solem, C., & Jensen, P. R. (2019). Systems Biology – A guide for understanding and developing improved strains of lactic acid bacteria. Frontiers in Microbiology, 10. https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00876

Orozco Olivarez F. G., (2011), Producción de ácido láctico por medio de fermentación anaerobia y su polimerización a partir de reacciones de apertura de anillo. [Tesis de maestría, Centro de investigación científica de Yucatán, A. C.]. https://cicy.repositorio institucional.mx/1003/

Pelczar M., Reid L., Chan K., (1977), Microbiology, United States of America; p 952.

Microbiología

Efecto inhibidor del sobrenadante libre de células de *Lactobacillus casei* IMAU60214 en el crecimiento y la formación de biopelículas de *Escherichia coli* diarreagénica

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[1,2]

[1]Hospital Infantil de México Federico Gómez, secretaría de Salud. Unidad de Investigación en Enfermedades Infecciosas. Dr. Márquez No. 162. Cuauhtémoc Ciudad México. C.P.06720 México.
[2]Unidad Periférica de Investigación Básica y Clínica de en Enfermedades Infecciosas, Laboratorio de Patogenicidad Bacteriana Departamento de Salud Pública/División de Investigación Facultad de Medicina UNAM. Dr. Márquez No. 162, Cuauhtémoc, Ciudad de México, C.P. 06720. México.
[3]Hospital Infantil de México Federico Gómez Secretaría de Salud, Departamento de Hemato-Oncología. Dr. Márquez No. 162, Cuauhtémoc, Ciudad México. C.P. 06720. México.
[4]Hospital Infantil de México Federico Gómez Secretaría de Salud, Departamento de Inmunoquímica. Dr. Márquez No. 162, Cuauhtémoc, Ciudad México. C.P. 06720. México.

*Autor para correspondencia: luzmrr7@yahoo.com.mx ORCID *: 0000-0002-7204-1421

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
E. coli diarreagénica, antiformación de biopeliculas, sobrenadante libre de células, *L. casei* IMAU60214

Keywords:
E. coli diarrheagenic, anti-biofilm, cell-free supernatant *L. casei* IMAU60214

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue analizar las propiedades del sobrenadante libre de células (SLC) del *Lactobacilus casei* IMAU60214 contra *E. coli* Enterohemorrágica (EHEC) EDL933, *E. coli* Enteroagregativa (EAEC) 49766 y una cepa indicadora de *E. coli* ATCC 25922. El SLC del *Lactobacillus* obtenido después de 48 horas del cultivo afecta el crecimiento de *E. coli* con halos de inhibición, dependiente a la concentración del SLC (11±1.5-21±1.2 mm de diámetro) medidos por ensayo de difusión en placas. El SLC reduce la formación, dispersión de las biopelículas maduras del (40-65%) de estas cepas determinada mediante tinción de cristal violeta al (2%). El pre-tratamiento de proteinasa K, catalasa interfiere en la actividad antibiopelículas, antidispersión del SLC, sugiriendo que podrían relacionarse a metabolitos de componentes proteicos y peróxido de hidrogeno. Además, el SFC producido del cultivo de *L. casei* IMAU60214 podría representar una alternativa bioterapéutica contra cepas de *E. coli* diarreagénica.

ABSTRACT

The objective of this research was to analyze the properties of the cell-free supernatant (CSF) of *Lactobacillus casei* IMAU60214 against Enterohemorrhagic *E. coli* (EHEC) EDL933, Enteroaggregative *E. coli* (EAEC) (49766) and *E. coli* ATCC indicator strain (25922). The treatment of the CSF obtained from 48 hours of the *Lactobacillus* culture produces halos of bacterial inhibition with ranges of (10-21±1.5mn in diameter) depending on concentration of the CSF, determined by the plate diffusion assay. CSF reduces the formation and dispersion of mature biofilms (20-70%) of these *E. coli* strains, quantified by crystal violet staining (2%). The pre-treatment of proteinase K and catalase, interferes with the antibiofilm, antidispersion activity of CSF and suggesting that they could be related to metabolites of protein components and hydrogen peroxide. In addition, the CFS produced from the culture of *L. casei* IMAU60214 could represent a biotherapeutic alternative against diarrheagenic *E. coli* strains.

Introducción

Escherichia coli son bacterias comunes encontradas en el tracto gastrointestinal de animales y humanos como parte de la homeostasis del microbioma intestinal (Leimbach et al., 2013). Sin embargo, por la plasticidad del genoma de esta bacteria, así como por el efecto de la transferencia horizontal de información genética, han surgido clonas de *E. coli* que causan distintos síndromes clínicos como diarrea, infección del tracto urinario, sepsis y meningitis. *E. coli* que causa diarrea, representa la segunda causa de las enfermedades intestinales infecciosas en niños y adultos jóvenes superadas por las infecciones entéricas causadas por agentes virales como (rotavirus, calciovirus, adenovirus y norovirus (Velazquez et al., 2004; Sousa et al., 2021; Shah et al., 2018). Las cepas de *E. coli* diarreagénica exhiben diferentes propiedades de virulencia, lo que ha originado la integración de distintos grupos patogénicos o "patotipos" (Nataro et al., 1998; Braz et al., 2020), en esta clasificación se consideran los mecanismos de daño que ocasionan al hospedero como sus propiedades y tipos de adherencia relacionadas, al tipo de adhesinas que expresan así también las toxinas con capacidad para invadir células (Coxen et al., 2010; Smith et al., 2014, Sharma et al., 2016). En los patotipos de *E. coli* se incluyen a *E. coli* enteropatógena (EPEC), *E. coli* Enterohemorrágica (EHEC), *E coli* productora de toxina Shiga (STEC), *E. coli* enteroagregativa (EAEC), *E. coli* Enterotoxigénica (ETEC), *E. coli* Enteroinvasiva (EIEC), y cepas híbridas como *E. coli* Enteroagregativa hemorrágica (EAEHEC) con más de un factor de virulencia (Oloketuyi et al., 2017). Además, de los patotipos de las cepas DEC también se han descrito cepas que causan infecciones extra-intestinales (EXPEC) ocasionando infecciones urinarias (UPEC), meningitis (NMEC) o septicemias. Otro aspecto relevante, en las enfermedades infecciosas se relaciona con el incremento de resistencia a los antimicrobianos, situación que cada día se incrementa y por lo que la OMS ha señalado la posibilidad que para el año 2050 no habrá tratamientos útiles para las enfermedades infecciosas (O´Neill J et al., 2014). Ante ello, se plantea la necesidad de buscar alternativas para el manejo de las infecciones incluidas las relacionadas con *E. coli* que ha sido definido como prioridad dentro de las infecciones de comunidad e intrahospitalarias. Una alternativa que ha sido utilizada desde hace tiempo, la constituyen las bacterias con potencial probiótico; mismas que han sido estudiadas en la contribución de sus efectos benéficos a la salud del hospedero. Los microorganismos empleados como probióticos son en su mayoría obtenidos del microbiota intestinal del humano y animales (Fuller et al., 1989). Además, se utilizan en diversos productos de leches fermentadas comercializadas o liofilizados que son administrados por vía oral. Estas cepas probióticas pertenecen principalmente al grupo mayoritario de los *Lactobacillus* y *Bifidobacterum* entre otras (Tabasco et al., 2007). Existen diferentes especies de *Lactobacillus* entre ellas *L. acidophilus*, *L. plantarum*, *L. casei*, *L. paracasei*, *L. johnsonii, L. reuteri* y *L. rhamnosus* que se han considerados como fuertes candidatos para su empleo como terapia biológica (Kaillasapathy et al., 2000; Peng X et al., 2022). Estudios previos con cepas de *Lacticaseibacillus* refieren efectos de inhibición sobre el crecimiento de patógenos entéricos (Liu W et al., 2014; Karczewski J et al., 2010). Otra propiedad que se ha observado en estas bacterias probióticas es la inhibición del crecimiento de bacterias patógenas a través de la secreción de etanol, ácidos grasos, peróxido de hidrogeno, bacteriocinas y microcinas, productos con actividad antimicrobiana significativa (Marck DR, et al 1999). En otros reportes el efecto protector contra microorganismos patógenos de bacterias probióticas se debe a su capacidad para inducir la expresión de mucinas que refuerzan la actividad protectora de la barrera epitelial al favorecer que las uniones en el epitelio intestinal se hagan más estrechas (Bermudez-Brito et al., 2012). Otros elementos que favorecen el potencial la secreción de ácidos grasos de cadena corta (ácido láctico, acético, fórmico), productos metabólicos liberados en los sobrenadantes libres de células (SLCs), que regulan el pH; situación que puede limitar el crecimiento de los microorganismos patógenos (Kumar M et al., 2013; Sionov R.V et al., 2022) Sin embargo, las bacterias patógenas para sobrevivir expresan componentes que les permiten tolerar condiciones adversas como los ambientes ácidos, falta de nutrientes y el efecto de los antimicrobianos. En este contexto, la formación de biopelículas contribuye importantemente al desarrollo de la infección por patógenos bacterianos (Fleming H.C et al., 2016). Las biopelículas conforman una estructura extracelular polimérica organizada que está constituida de exo polisacáridos, ácidos nucleicos y proteínas. Estás permiten a la bacteria que las produce que pueda adherirse a superficies bióticas y/o abióticas coadyuvando a la colonización del microorganismo, además protege a la bacteria de factores adversos como son los antimicrobianos e inclusive interfiere contra mecanismos inmunes de defensa (Jamal M et al., 2018. Aunque, existen un gran número de bacterias probióticas que se han comercializado, en muchas de estas no se han evaluado sus habilidades para interferir con el desarrollo de las bacterias patógenas que causan enfermedad en su hospedante.

De tal forma que se hace necesario identificar en las bacterias probióticas de uso comercial las propiedades que poseen para interferir y/o contrarrestar los mecanismos de virulencia de las bacterias patógenas.

En la actualidad no todas las especies de bacterias probióticas han sido estudiadas en relación con los mecanismos que poseen para interferir con el crecimiento de microorganismos patógenos. *Lacticaseibacillus* es un miembro de las bacterias ácido lacticas (BAL) que, no obstante que se emplea como probiótico comercial al momento no existen reportes que señalen las propiedades que posee para inhibir el crecimiento o eliminar bacterias patógenas causantes de enfermedad intestinal como es el caso de *E. coli* diarreagénica. Por tal razón, el propósito del presente trabajo fue investigar el efecto del SLC de un nuevo aislado *L. casei* IMAU60214 sobre el crecimiento de cepas *E. coli* diarreagénica, la formación y dispersión de biopelículas en superficies abióticas, así como los posibles metabolitos involucrados en estas actividades.

Metodología

Cepas Bacterianas y condiciones de cultivo

La cepa de *Lactobacillus* casei IMAU60214 es un aislado de producto lácteo fermentado, gentilmente donado para el estudio por el grupo de la Dra. Cruz-Guerrero de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). La cepa fue crecida en medio MRS (De Manosa, Rogosa, Sharpe), caldo (BDL, Franklin, Lakes, NJ, USA) a 37 °C durante 18 a 24 horas. Las cepas patógenas del grupo de DEC usadas fueron EAEC 49766 (un aislado clínico de diarrea) y EHEC o EDL933 ATCC 700927 así como cepa control a los ensayos experimentales *Escherichia coli* ATCC 259221. Estas cepas se cultivaron en medio de Luria Bertoni caldo (LB) previamente preparado de acuerdo con la siguiente formulación (cloruro de sodio 5.0 gramos /Lt, Extracto de Levadura, Peptona de caseína 10.0 g/Lt a pH 7.2) a 37 °C, durante la noche sin agitación. En el día del ensayo, las bacterias del cultivo obtenido fueron centrifugadas a 5000rpm durante 5 minutos a temperatura ambiente. El paquete celular fue lavado tres veces con solución salina fisiológica pH=7.2 y ajustadas a una concentración final de $1x10^9$ UFC/ml.

Preparación del sobrenadante libre de células SLC de *L. casei* IMAU60214

La cepa de *Lactobacillus* fue crecida en medio de caldo MRS (BDL, Franklin, Lakes, NJ, USA) a 37 °C sin agitación durante 48 horas. Enseguida, la suspensión del bacilo *L. casei* IMAU60214 fue centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos a una temperatura de 4 °C y el SLC fue colectado en tubos estériles. La condición ácida del SLC del *Lactobacillus* fue ajustada a pH=6.5 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1N (Kojima et al., 2016). Después, el SLC de *Lactobacillus* fue filtrado usando membranas estériles de 0.22 micras de diámetro (Millipore, MA, USA).

EL SLC de *L. casei* IMAU60214 utilizado en fresco y su actividad biológica fue determinada con diferentes concentraciones: 10-80 % del SLC (v/v), que fueron preparadas en stocks de volumen a volumen (v/v) en el medio de caldo MRS (BDL, Franklin, Lakes, NJ, USA).

Evaluación de la actividad antimicrobiana contra cepas de *Escherichia coli* diarreagénica

La actividad antimicrobiana del SLC de *L. casei* IMAU60214 contra las cepas EAEC y EHEC de *E.* coli diarreagénica se analizó por el método de difusión en placas (Chen T et al., 2014). Las cepas de *E. coli* diarreagénica y la cepa indicadora *E. coli* ATCC 25922 (como control positivo interno) fueron cultivadas en LB a 37 °C toda la noche, sin agitación.

Las cepas fueron ajustadas al tubo 0.5 de McFarland (1 $x10^8$ UFC/ml) y cada cepa patógena fue distribuida con aplicador de algodón humedecido en solución salina fisiológica sobre placas de agar de Mueller-Hinton (Difco Agar Franklin Lakes, NJ, USA) se realizaron perforaciones con puntas de micropipeta de 1 ml de volumen para generar pozos de 7 mm de diámetro.

Enseguida los pozos fueron llenados con 100µl de las diferentes concentraciones del SLC (10 a 80% (v/v) preparadas en medio de caldo MRS. Las placas se mantuvieron por 10 minutos a temperatura ambiente para permitir la difusión del SLC en el agar, posteriormente las placas fueron incubadas a 37 °C durante 24 horas.

La actividad antimicrobiana de cada concentración del SLC fue evaluada por medición de las zonas o halos de inhibición radial bacteriana en las cepas de *E. coli* diarreagénica y el control de cepa (y/o control positivo interno) de *E. coli* ATCC 25299. Además, un control negativo del medio caldo MRS (BDL, Franklin, Lakes, NJ, USA) fue preparado (sin adicionar SLC) en los ensayos experimentales, desarrollados por duplicado a las concentraciones del SLC, con un total de tres experimentos independientes.

Formación de biopelículas de cepas de *Escherichia coli* diarreagénica

Se prepararon biopelículas en superficie abiótica de las dos cepas *E. coli* diarreagénica EAEC 46766 y (EHEC EDL933) y cepa control indicadora *E. coli* ATCC 25922 ajustando preparaciones de estas cepas a su densidad óptica al tubo 1 de McFarland (3 x 10^8 UFC/ml). 50µl de la suspensión ajustada fue diluida con 950 µl de medio de cultivo de LB y depositada en placas de poliestireno de 24 pozos (Costar, Corning, USA) preparadas por triplicado (Yadav MK et al., 2015). Subsecuentemente, las placas fueron incubadas durante 48 horas a 37 °C.

Después, cada pozo fue lavado seis veces con solución salina de fosfatos pH=7.2 para eliminar bacterias en suspensión y las bacterias adheridas fueron fijadas con 1ml de metanol (Merck,) durante 15 minutos a temperatura ambiente. En seguida para cuantificar la formación de biopelículas formadas, las placas fueron teñidas con solución de cristal violeta al 2% (v/v) durante 20 minutos a temperatura ambiente.

El exceso de tinción fue removido por lavados con agua Milli-Q y luego de remover el fluido residual se secaron a temperatura ambiente (O´Toole et al., 2011). La tinción fue liberada por adición de una solución decolorante de ácido acético glacial al 33% (v/v).

La absorbancia (ABS) fue leída a 570 nm en un equipo lector de microplacas (Multiskan, Termolabsystems, Finlandia). Cada ensayo fue llevado a cabo en triplicados biológicos, de tres experimentos independientes.

Evaluación de la actividad del SLC de *L. casei* IMAU60214 sobre la formación de biopelículas contra cepas diarreagénica

Con el propósito de analizar el efecto del SLC sobre la formación de biopelículas de cepas DEC se siguió una estrategia de co-incubación de los patógenos de estudio con diferentes rangos de concentraciones del SLC (40-80%) las cuales fueron preparadas en medio MRS (v/v), estas preparaciones fueron depositadas sobre placas de 24 pozos (Costar, Corning USA) a un volumen final de 1 ml de medio (LB) por pozo; las cuales fueron incubadas durante 48 horas a 37 °C para permitir la adhesión celular y la formación de las biopeliculas. Un inoculo de MRS solo fue utilizado como control negativo del ensayo y se colocaron controles de las bacterias patógenas no tratadas con SLC y su efecto sobre la formación de biopelículas fue medido por la comparación de las lecturas de absorbancia a 570nm de los pozos tratados con el SLC versus de los pozos control no tratados (Stepanovic S et al., 2000; Bhowmick P.P et al., 2011). Así mismo, para estimar la inhibición o reducción del SLC de *L. casei* IMAU60214 se expresó como porcentaje, el cual fue calculado de acuerdo con la siguiente formula:

Porcentaje de reducción en biopelículas = 1- media ABS 570nm de muestras biológicas /media de la ABS 570nm control x 100.

Efecto in vitro del SLC de *L. casei IMAU60214* sobre la formación de biopelículas pre-formadas de *E. coli* diarreagénica

Los ensayos de dispersión de biopelículas de las cepas DEC se evaluaron sobre biopeliculas maduras en superficie abiótica, placas de 24 pozos (Costar, Corning USA) de acuerdo a lo reportado por (Kumar et al. 2016). Brevemente las biopelículas pre-formadas de cada cepa DEC y del control de *E. coli* ATCC 25922 fueron tratadas con concentraciones variables (10 a 80%) del CSF de *L. casei* IMAU60214, a la par del ensayo pozos de células adherentes bacterianas no tratados y control de pozos blanco también incluidos (Kaur et al., 2018).

Las placas de 24 pozos, bajo estas condiciones fueron incubadas a 37 °C por 24 horas. La dispersión o erradicación de las biopelículas fue calculada de acuerdo con la siguiente formula:

Erradicación o dispersión de biopelículas = 1-media ABS 570 nm de muestras biológicas /media de la ABS 570nm control x 100

Evaluación de la actividad antibiopelículas y antidispersión de cepas de *E. coli* diarreagénica después del tratamiento enzimático proteolítico con catalasa y proteinasa K del SLC de *L. casei* IMAU60214.

Los efectos del tratamiento enzimático proteolítico con catalasa y proteinasa K en la actividad biológica del SLC de *L. casei* IMAU60214 fue investigado sobre la formación y dispersión de biopeliculas de cepas *E. coli* diarreagénica mediante tratamiento enzimático del SLC con solución stock de catalasa (Sigma, Aldrich México) preparada a 1mg/ml en 0.2 M de solución de fosfatos pH=7.0 y stock de proteinasa K (Thermoscientific) a la concentración misma concentración en solución de Tris buffer 30nM PH=7.5.

Posteriormente el SLC fue incubado (1:1 v/v) con las soluciones enzimáticas durante 2 horas a 37 °C. Después de este tratamiento enzimático, la formación y la dispersión de biopelículas de *E coli* diarreagénica fue llevada a cabo como se describió en la sección anterior de la metodología.

En el ensayo experimental controles negativos del SLC (sin tratamiento enzimático) fueron incluidos y los ensayos desarrollados en triplicados de las muestras biológicas de un total de tres experimentos independientes.

Análisis estadístico

Cada ensayo fue llevado en triplicado de tres ensayos experimentales con independientes crecimientos de cultivo y los datos fueron presentados como valor base (n=3).

La significancia estadística fue establecida por prueba de ANOVA y comparación multiple Tukey¨s o con programa de Graph Pad Prism versión.

Resultados y discusión

Actividad antimicrobiana del SLC de *L. casei* IMAU60214 contra cepas de *Escherichia coli* diarreagénica

Los resultados del análisis de actividad antimicrobiana demostraron efectos significativos de inhibición del SLC de *L. casei* IMAU60214 sobre el crecimiento *in vitro* de las cepas *E. coli* diarreagénica EAEC, EHEC y la cepa de control interno de *E. c*oli ATCC 25922 (Figura 1A). En contraste, los pozos sin el SLC de *L. casei* IMAU60214 utilizado como control negativo del ensayo (en el cual solamente fue adicionado medio de caldo de MRS) no fueron observadas zonas radiales de inhibición en el crecimiento. Así también, los valores de los halos de inhibición obtenidos fueron (10±1.5 a 21± 1.2mm) de diámetro entre las cepas DEC siendo dependientes a la concentración adicionada de SLC de *L. casei* IMAU60214 (Figura 2B).

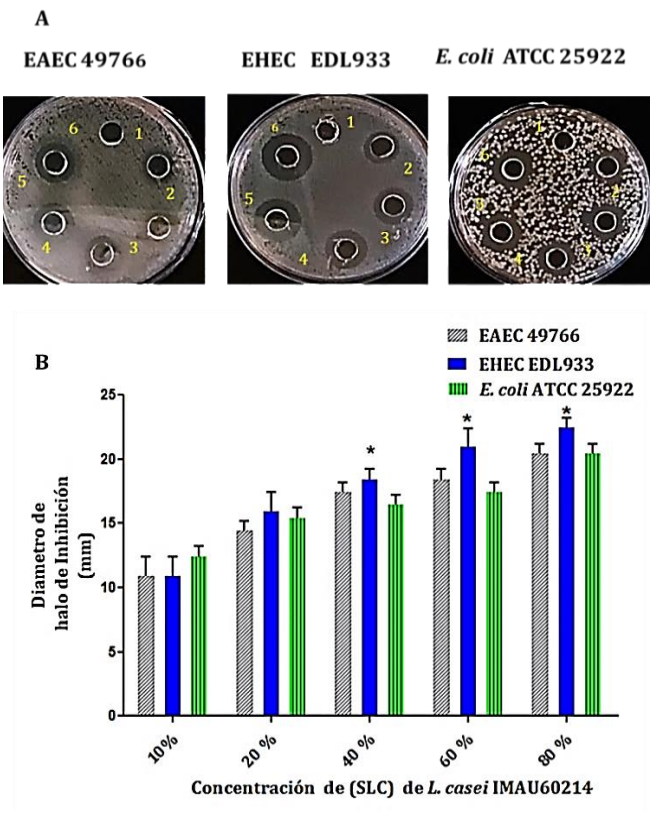


Figura 1. **A.** Actividad antimicrobiana del SLC de *L. casei* IMAU60214 contra cepas de *E. coli* diarreagénica imágenes representativas de las zonas de inhibición del crecimiento sobre placas de Mueller-Hilton a diferentes concentraciones del SLC, pozo 1 (MRS), 2 (10%), 3 (20%), 4 (40%), 5(80%) y 6 (80%) , **B.** Medición de los diametros de las zonas de radiales de inhibición, con valores de media ± desviación estandar, * diferencias significativas del SLC (p< 0.05).

En este contexto, esta documentado que la actividad antimicrobiana, es una de las propiedades a considerar en la efectividad de cepas probióticas y en su acción pos-biotica siendo el efecto antimicrobiano atribuible principalmente a la secreción de variadas sustancias que resultan toxicas a los distintos patógenos como Enterobacterias y las cuales involucran a variados ácidos órganicos (ácido láctico, succínico, acético y propionico) que se han identificado en los SLC de cepas probióticas. Además, otras investigaciones sustentan también que el antagonismo de las cepas probioticas contra Enterobacterias es de tipo acidogénica. Por el contrario, en otras publicaciones sustentan que las caracteristicas de la actividad antimicrobiana de las cepas probioticas se correlaciona con la cepa- especie- especifica. En este estudio la actividad antimicrobiana del SLC fue significativa contra estas cepas de *E. coli* diarreagenica y estas observaciones son parcialmente similares a otros aislados de *Lactobacillus* como *L. acidophilus* RY2, y *L. paracasei* con efecto inhibitorio contra bacterias enteropatogenas (Lin, P.P et al. 2009).

Efecto inhibitorio de SLC del *L. casei* IMAU60214 sobre la formación de biopelículas de *E. coli* diarreagénica

La incubación de *E. coli* diarrogénica con el SLC de *Lactobacillus* induce un efecto inhibitorio significativo dependiente a la concentración del SLC (40-80%v/v) (**Figura 2**).

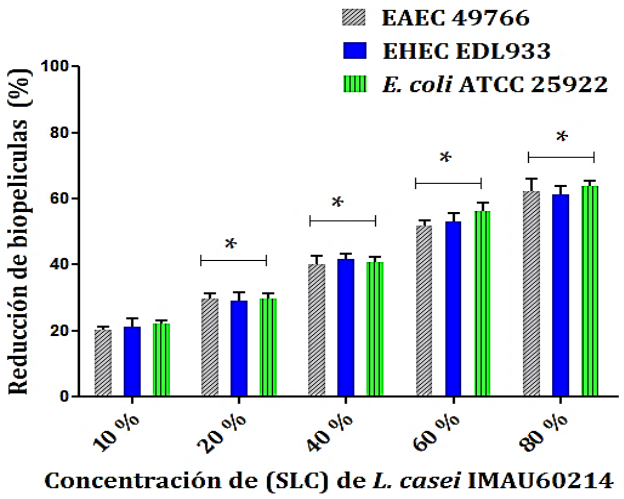


Figura 2. Impacto del SLC de *L. casei* IMAU60214 sobre la formación de biopeliculas de cepas de *E. coli* diarreagénica sobre superficie abiótica, porcentajes de la formación de biopeliculas cuantificado por cristal violeta, los valores representan la media ± desviación estándar de tres ensayos biológicos de cada cepa, * diferencias significativas entre concentración de SLC (p>0.05).

Asi también, el efecto inhibitorio del SLB fue observado contra todas las cepas EAEC 49766, EHEC EDL933 en comparación a la cepa indicadora de *E. coli* ATCC 25922.

Es notar también, que las biopelículas de *E. coli* diarreagénica en la presencia del SLC muestran un impacto positivo de reducción de biopelículas de estas cepas sustentado en los valores del porcentaje de reducción mayor del 50%, en todas las cepas de *E. coli* diarreagénica con el tratamiento del SLC al 80%.

La relevancia de los mecanismos de patógenicidad de patógenos bacterianos, entre ellos la formación de biopeliculas, se ha situado como un blanco de interés bio-terapeutico importante al potencial de beneficios observados en las cepas probióticas contra patógenos bacterianos gram positivos y gram negativos.

En este estudio, el efecto del SLC fue analizado sobre bacterias gram negativas productoras de biopeliculas como EAEC 49766 y EHEC EDL933 en comparación de una cepa indicadora de *E. coli* ATCC 25922 que es fuertemente formadora de biopeliculas en superficies abióticas.

Esta reducción por el SLC de *L. casei* IMAU60214 provee evidencias a la posibilidad como un candidato útil en el control de las infecciones relacionadas a cepas de *E. coli* que causan diarrea y en otras condiciones más severa entre ellas, el síndrome hemolítico urémico (Ibarra C et al. 2008; Rivero M.A et al., 2004).

Efecto inhibitorio de SLC del *L. casei* IMAU60214 sobre la dispersión de biopelículas preformadas de *E. coli* diarreagénica

Con respecto, a la actividad del SLC sobre la dispersión de biopelículas maduras, los datos de esta investigación demostraron un impacto positivo en la remoción de biopelículas ya preformadas (Figura 3).

El SLC del *L. casei* IMAU60214 es capaz de remover estas biopelículas ya pre-formadas con valores significativos del (40±2.5 a 70±2.3%) expresado como porcientos de dispersión cuando las cepas de *E. coli* diarreagénica fueron pre-tratadas con concentraciones de 60-80% (v/v) del SLC cuantificado después de 24 horas.

En concordancia con estos datos, reportes previos evidencian actividad anti-dispersión por cepas probióticas contra variados microorganismos patógenas del tracto gastrointestinal (Lagrafeuille R et al., 2018).

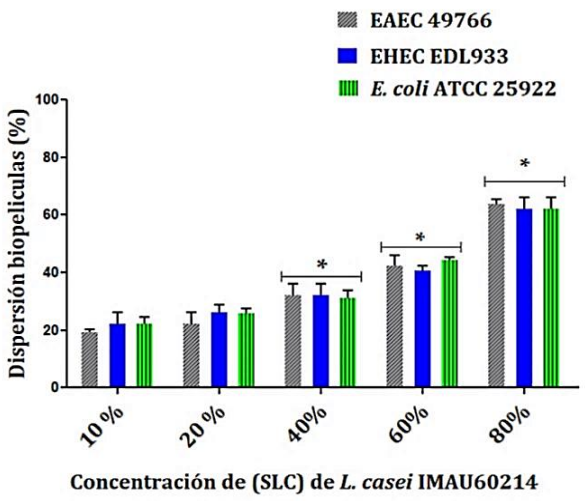


Figura 3. Impacto del SLC de *L. casei* IMAU60214 sobre la dispersión de las biopelículas de cepas de *E. coli* diarreagénica, sobre superficie abiótica, porcentajes de la dispersión de biopelículas cuantificado por cristal violeta, los valores representan ensayos biológicos de cada cepa, * diferencias significativas entre concentración de SLC (p>0.05)

Otros reporten sustentan la actividades anti-dispersión de biopelículas por *Lactobacillus plantarum* KU200656 un aislado de kimchi (Lee J.E et al.,2020). La dispersión de las biopelículas es de gran importancia que impacta negativamente a la capacidad de adhesión de células bacterianas a distintas superficies abioticas siendo un factor de virulencia que se tiene que ser considerar en el control de aislados de *Escherichia coli* (Fernández M.S et al., 2023.

Efecto del tratamiento enzimático con proteinasa K y catalasa sobre la actividad biólogica de SLC del *L. casei* IMAU60214 en la formación y en la dispersión de biopelículas de *E. coli* diarreagénica

En la búsqueda de identificar los posibles metabolitos involucrados sobre el impacto positivo observado por el SLC contra cepas de *E. coli* diarreagénica.

Los resultados de esta investigación demostraron que el tratamiento enzimático con proteinasa K, catalasa revelaron menor actividad funcional del SLC de *L. casei* IMAU60214 tanto en formación y la dispersión de biopelículas como se muestra en la (Figura 4).

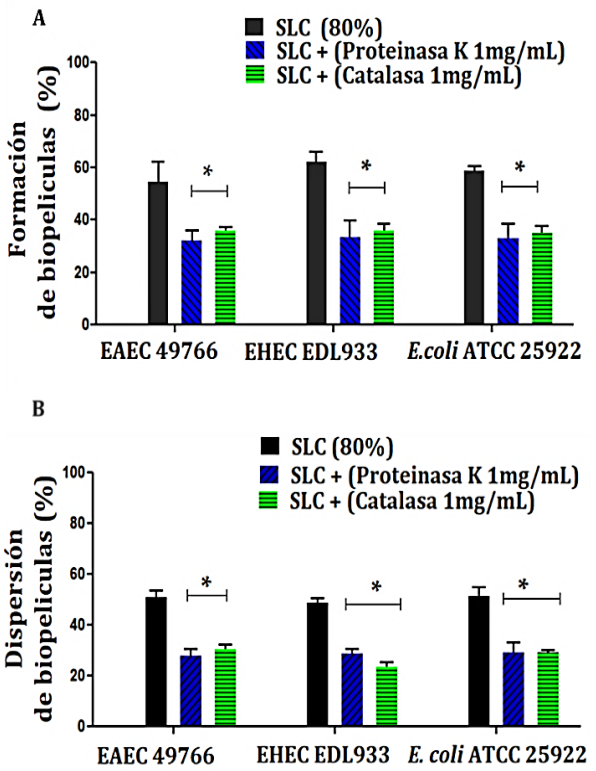


Figura 4. Efecto del pre-tratamiento enzimático con proteinasa K, catalasa sobre la formación y dispersion biopeliculas de cepas de *E. coli* diarreagénica y del control de *E. coli* ATCC 25922, **A.** Formación de biopelículas, * significancia entre los diferentes tratamientos (p>0.05). **B.** Dispersión de biopelículas, * significancia entre los diferentes tratamientos (p>0.05).

Estos hallazgos satisfacen estudios previos reportados (Klose et al. 2010) que demuestran que metabolitos contenidos o derivados de SLC de *L. rhamnosus* pueden alterar la patogenesis de ciertas bacterias entericas como EHEC y Salmonella (Lee H.J et al. 2023). En similitud a la reducción de la actividad biológica del SLC en este estudio, otras investigaciones demuestran mecanismos de metabolitos producidos por *Lactobacillus casei sobre* la lisis *E. coli* Enterohemorrágica (Aditya et al., 2020).

Conclusiones

La actividad del SLC de *L. casei* IMAU60214 categoriza a esta bacteria como un candidato potencial en actividad posbiótica que puede interferir con algunos de los factores patogénicos de cepas de *E. coli* diarreagénica y el análisis de la literatura indica que el presente estudio es el primero en contribuir a la caracterización de la actividad antagónica de *L. casei* IMAU60214 contra cepas de *E. coli* diarreagénica.

Sin embargo, este presenta ciertas limitaciones, una de ellas relacionada al ensayo de formación de biopelículas el cual fue solo analizado en sobre superficies abióticas,

Por tanto, sería importante demostrar que este SLC puede destruir la formación de biopelículas bajo condiciones bióticas. Otro aspecto relevante es que permanece todavía en debate la composición total del SLC del *L. casei* IMAU60214 que a futuro confirme su impacto a través de una intensa investigación, tanto en estudios in vivo, como estudios con modelo animal y estudios clínicos para considerarlo como una alternativa bioterapéutica en las infecciones causadas por *E. coli* diarreagénica.

Agradecimientos

A los integrantes del grupo de investigación del Dr. Mariano Garcia Garibay por la donación de la cepa probiótica de *Lactobacillus casei* IMAU60214 y al comité de apoyo a proyectos de investigación bajo el programa de Fondos Federales a proyectos de investigación del Hospital Infantil Federico Gómez para de la presente investigación, con número de registro (HIM/2019/050) SSA 1584

Referencias

Aditya A., Peng, M., Young, A., Biswas, D.(2020). Antagonistic Mechanism of Metabolites Produced by *Lactobacillus casei* on Lysis of Enterohemorrhagic *Escherichia coli*. *Frontiers in microbiology.,* 11: 574422.

Bermúdez-Brito M, Plaza-Díaz J, Muñoz-Quezada S, Gómez-Llorente C, Gil A. (2012).Probiotic mechanisms of action. *Ann Nutr Metab.,* 61:160–74.

Bhowmick, P. P., Devegowda, D., Ruwandeepika, H. A., Fuchs, T. M., Srikumar, S., Karunasagar, I., Karunasagar, I. (2011). gcpA (stm1987) is critical for cellulose production and biofilm formation on polystyrene surface by Salmonella enterica serovar Weltevreden in both high and low nutrient medium. *Microbial pathogenesis*., *50*: 114–122.

Braz V.S., Melchior K., Moreira C, G. 2020 Escherichia coli as a multifaceted pathogenic and versatile bacterium. *Front Cell*., 10: 548492

Chen.T., Wu. Q., L.S., Xiong. S., Jiang. S., Tan. Q., Zhang, Z., Zhu, D., Wei, H. (2014) Microbiological quality and characteristics of probiotics in China. *J Sci Food Agric*., 94:131-138

Croxen, M. A., Finlay, B. B. Molecular mechanisms of Escherichia coli pathogenicity. (2010). *Nature reviews. microbiolog*., 8: 26–38.

Fernandez MSM., RiosJ, C., Vanconselos, MB., Lourenco., M.L.M.C., Matos, M:N:C., Calvancante, RMB., de Almeida M.V. A., Costa, R.A., & Carreiro V.A. (2023) Effect of Lactobacillus ssp. cell free supernadant against planktoni growth and biofilm formation of foodborne Escherichia coli isolates. *Letters in applied microbiology*., 76: ovac006

Flemming H.C., Wingender J., Szewzyk U., Steinberg P., Rice S.A., Kjelleberg S. (2016) Biofilms: An emergent form of bacterial life. *Nat. Rev. Microbiol.,* 14: 563–575.

Fuller R. Probiotics in man and animals. (1989). *J. Appl. Bacteriol.,* 66: 365–378.

Ibarra, C., Goldstein, J., Silberstein, C., Zotta, E., Belardo, M., & Repetto, H. A. (2008). Síndrome urémico hemolítico inducido por Escherichia coli enterohemorrágica [Hemolytic uremic syndrome caused by enterohaemorrhagic Escherichia coli]. *Archivos argentinos de pediatria*, *106*: 435–442.

Jamal M., Ahmad W., Andleeb S., Jalil F., Imran M., Nawaz M.A., Hussain T., Ali M., Rafiq M., Kamil M.A. (2018), Bacterial biofilm and associated infections. *J. Chin. Med. Assoc.,* 81:7–11.

Kaillasapathy K., Chin J. (2000). Survival and therapeutic potential of probiotic organism with reference to Lactobacillis acidophilus and Bifidobacterium spp. Inmunol.. *Cell Biol*., 78: 80-88

Karczewski J., Troost F. J., Konings I. (2010). Regulation of human epithelial tight junction proteins by *Lactobacillus plantarum* in vivo and protective effects on the epithelial barrier. *American journal of physiology. Gastrointestinal and liver physiology*., 298:G851–G859.

Klose, V., Bayer, K., Bruckbeck, R., Schatzmayr, G., & Loibner, A. P. (2010). In vitro antagonistic activities of animal intestinal strains against swine-associated pathogens. *Veterinary microbiology*., 144:515–521.

Kumar, M., Nagpal, R., Verma, V., Kumar, A., Kaur, N., Hemalatha, R., Gautam, SK., Singh B. (2013) Probiotic metabolites as epigenetic targets in the prevention of colon cancer. *Nutr Rev*., *71*:23–34.

Kumar, M., Dhaka, P., Vijay, D., Vergis, J., Mohan, V., Kumar, A., Kurkure, N. V., Barbuddhe, S. B., Malik, S. V., & Rawool, D. B. (2016). Antimicrobial effects of Lactobacillus plantarum and Lactobacillus acidophilus against multidrug-resistant enteroaggregative Escherichia coli. *International journal of antimicrobial agents*, *48*: 265–270.

Kojima, Y., Oshima, T., Sereviratne, C.J., Maeda, N, (2016). Combining prebiotics and probiotics to develop novel symbiotic that suppress oral pathogens. *J. Oral, Biosci*,*58*, 27-32

Lagrafeuille, R., Miquel, S., Balestrino, D., Vareille-Delarbre, M., Chain, F., Langella, P., & Forestier, C. (2018). Opposing effect of Lactobacillus on in vitro Klebsiella pneumoniae in biofilm and in an in vivo intestinal colonisation model. *Beneficial microbes*, *9*(1), 87–100

Lee, H. J., Lee, J. B., Park, S. Y., Choi, I. S., & Lee, S. W. (2023), Antimicrobial Activity of *Ligilactobacillus animalis* SWLA-1 and Its Cell-Free Supernatant against Multidrug-Resistant Bacteria and Its Potential Use as an Alternative to Antimicrobial Agents. *Microorganisms*. 11: 182.

Lee, J. E., Lee, N. K., & Paik, H. D. (2020), Antimicrobial and anti-biofilm effects of probiotic *Lactobacillus plantarum* KU200656 isolated from kimchi. *Food science and biotechnology*., *30*: 97–106.

Leimbach, A., Hacker, J., & Dobrindt, U (2013). E. coli as an all-rounder: the thin line between commensalism and pathogenicity. *Current topics in microbiology and immunology*.,358, 3–32

Lin, PP., Hsieh. Y, M, (2009). Antagonisiic activity of Lactobacillus acidophilus RY2 isolated from healthy infancy feces on the grow and adhesion characteristics of enteroaggregative Escherichia coli. *Anaerobe*.,15: 122-126.

Liu W., Pang H., Zhang H., Cai Y. (2014). Biodiversity of Lactic Acid Bacteria. In: Zhang H., Cai Y., editors. *Lactic Acid Bacteria* Springer; Dordrecht, The Netherlands

Mack D.R., Michail S., Wei S., McDougall L., Hollingsworth M.A. (1999). Probiotics inhibit enteropathogenic *E. coli* adherence in vitro by inducing intestinal mucin gene expression. *Am. J. Physiol. Liver Physiol.* 276: G941–G950.

Nataro J.P., Kaper J.B (1998). Diarrheagenic Escherichia coli. 11: 142-201

Oloketuyi S, F., Khan F. (2017). Inhibition strategies of *Listeria monocytogenes* biofilm-current kwnoledge and future outlooks. *J. Basic Microbiol*.,57, 728-43.

O'Neill J. Antimicrobial resistence; tackling a crisis for the health and wealth of nations, (2014). Org/sites/default/files/AMR Review Paper-Tackling a crisis for the health and wealth of nations_1.pdf (accessed Ja 25, 2023).

O´Toole GA. (2011) Microtiter dish biofilm formation assay. *J.Vis Exp.,*.11,47: e2437

Rivero, M. A., Padola, N. L., Etcheverría, A. I., Parma, A. E. (2004). Escherichia coli enterohemorrágica y síndrome urémico hemolítico en Argentina [Enterohemorrhagic Escherichia coli and hemolytic-uremic syndrome in Argentina]. *Medicina*, *64*(4), 352–356.

Peng, X., Ed-Dra, A., Song, Y., Elbediwi, M., Nambiar, R. B., Zhou, X., & Yue, M. (2022). *Lacticaseibacillus rhamnosus* alleviates intestinal inflammation and promotes microbiota-mediated protection against Salmonella fatal infections. *Frontiers in immunology*. *13*: 973224

Sharma, G., Sharma, S., Sharma P. (2016). E. coli biofilm: development and therapeutics strategies. *J, Applied Microbiology*. 121: 309-319.

Sionov, R. V., Steinberg, D. (2022). Targeting the Holy Triangle of Quorum Sensing, Biofilm Formation, and Antibiotic Resistance in Pathogenic Bacteria. *Microorganisms.,* 10: 1239.

Smith, J. L., Fratamico, P. M., & Gunther, N. W 4th. Shiga toxin-producing Escherichia coli. (2014). *Advances in applied microbiology*., *86*, 145–197.

Souza, Y. F. V. P., Souza, E. V., Azevedo, L. S., Medeiros, R. S., Timenetsky, M. D. C. S. T., & Luchs, A. (2021). Enteric adenovirus epidemiology from historical fecal samples in Brazil (1998-2005): Pre-rotavirus vaccine era. *Infection, genetics and evolution: journal of molecular epidemiology and evolutionary genetics in infectious diseases*., 94:105007.

Stepanovic, S., Vilcovic´. D., Dakie. I., Savié., B., & Svabie-Vlaglovie, M. (2000). A modified microtiter-plate test for quantification of staphylococcal biofilm formation. *Journal of Microbiological Methods., 4O*:175-179

Tabasco, R., Paarup, T., Janer, C., Peláez, C., Requena, T. (2007). Selective enumeration and identification of mixed cultures of Streptococcus thermophilus, Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus, L. acidophilus, *L. paracasei* subsp. *paracasei* and *Bifidobacterium lactis* in fermented milk. *Int. Dairy* J., *17*; 1107–1114.

Velázquez, F, R., Garcia-Lozano, H., Rodriguez, E., Cervantes, Y., Gómez, A., Melo, M. Anaya., L. Ovalle, J. C., Torres, J., Diaz De Jesus, B., Alvarez-Lucas, C., Breuer, T., Muñoz, O., Kuri, P. (2004) Diarrhea morbidity and mortality in Mexican children: impact of rotavirus disease. *The Pediatric infectious disease journal*., 23; S149–S155.

Yadav, M.K., Chae, S-W., I.m, G.J., Chung, J-W., Song, J.J. (2015), Eugenol: a phy-compound effective against methicillin-resistent and methicilim-sensitive Staphylococcus aureus clinical strain biofilm. PLOS One., 10: e0119564.

Fenotipicación de bacterias fitopatógenas aisladas del árbol de *Punica granatum* y almacenadas a diferentes temperaturas

Sigler Martínez Megan Vanessa[1], Martínez García Martha[2], Monsalvo Reyes Alejandro Cruz[2], Molina González María Graciela[1]

[1]Laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos (CCBIZTA),
[2]Laboratorio de bioquímica molecular, Unidad de Biotecnología y Prototipos (UBIPRO), carrera de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Av. de los Barrios #1, Los Reyes Ixtacala 54090 Tlalnepantla de Baz, México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx ORCID *:0000-0003-0876-7428

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Fenotipicacio n, bacterias de *Punica granatum*, conservación de fitopatogenas

Keywords:
Phenotyping, *Punica granatum* bacteria, conservation of phytopathogens

RESUMEN

El cultivo de granada en México se ha visto afectado por la pudrición del fruto, principalmente causada por bacterias como *Xanthomonas axonopodis pv. punicae*. Bacterias asiladas del árbol de *P. granatum*, se tuvieron almacenadas a dos temperaturas durante 4 años. El objetivo del presente estudio fue evaluar la viabilidad de los aislados almacenados a -20 °C y 4° C y ubicarlos taxonómicamente por fenotipificación. Fueron viables el 10% de los aislados almacenados a 4 °C y 40% en condiciones de -20 °C, con crioprotector suero fetal bovino. Con base en las características fenotípicas, se ubicaron dos aislados de manera preliminar dentro del género *Xanthomonas.*

ABSTRACT

Pomegranate cultivation in Mexico has been affected by fruit rot, mainly caused by bacteria such as *Xanthomonas axonopodis pv. punicae*. Bacteria isolated from the *P. granatum* tree were stored at two temperatures for 4 years. The objective of the present study was to evaluate the viability of isolates stored at -20 °C and 4 °C to locate them taxonomically by phenotyping. Ten percent of the isolates stored at 4 °C and 40% under conditions of -20 °C, with fetal bovine serum cryoprotectant, were viable. Based on the phenotypic characteristics, two isolates were preliminarily located within the genus *Xanthomonas*.

Introducción

La producción anual de granada en México es poco más de ocho mil toneladas y se cosecha principalmente en el estado de Guanajuato, Hidalgo y Jalisco. En el último año los productores señalan que han perdido gran parte de la producción a causa de la pudrición del fruto (Instituto para la Innovación Tecnológica en la Agricultura, [INTAGRI] 2022), siendo la causa principal *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus niger* y bacterias como *Xanthomonas axonopodis pv. punicae* (Munhuweyi *et al*., 2016). El tizón bacteriano causado por *Xanthomonas axonopodis* pv. punicae es una de las enfermedades más graves del granado, ya que reduce drásticamente el rendimiento y calidad de los frutos, manifestándose como numerosas manchas, pequeñas, segregadas, deprimidas, decoloradas y típicamente empapadas de agua. La localidad de San Lucas, el Naranjo, Hidalgo, cuenta con 18 habitantes que se dedican a la comercialización de granada roja (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, 2019 [SIAP]). En 2018, los productores señalaron que habían perdido gran parte de la producción a causa de la pudrición del fruto. Con la finalidad de conocer si las bacterias estaban involucradas en la pudrición, se muestrearon árboles durante tres etapas fenológicas. Las bacterias que se aislaron en monocultivos, fueron almacenadas en frío y congelación, con glicerol y suero fetal bovino como preservantes y criopreservante respectivamente.

La criopreservación se usa en laboratorio para preservar muestras bacterianas durante largos periodos de tiempo y tiene como objetivo el mantenimiento de la viabilidad y funcionalidad celular a temperaturas bajas, es de suma importancia el cómo se efectúa tanto la congelación como la descongelación ya que esto define los índices de supervivencia de la célula congelada. Una vez congeladas, las bacterias sobrevivientes conservan su viabilidad durante mucho tiempo, siempre que la temperatura se mantenga por debajo del punto eutéctico (Belmonte *et al*., 2008). Sin embargo, no todas las bacterias toleran de la misma forma el cambio ambiental (Stinso *et al*., 2022) Los efectos del frío sobre las bacterias pueden causar diversos cambios físicos, entre los que citan Sánchez y Corrales (2005) están: la fluidez de la membrana, que influye directamente en la velocidad de crecimiento, incremento en la viscosidad de la membrana que dificulta el intercambio metabólico de los proceso vitales y debilita los enlaces hidrofóbicos de las proteínas, que a su vez genera la inactivación de las enzimas alostéricas y de la actividad funcional de los ribosomas. Para proteger de los daños por frío a las bacterias, se utilizan los preservantes, evitando la formación de cristales de hielo con un grado bajo de toxicidad para las células.

Los estudios sobre el efecto de las condiciones de la conservación en frío de bacterias, se enfocan en las de importancia médica y biotecnológica de origen humano y alimenticio (Claunch, 2022; Acosta, 2019; Gutiérrez *et al*., 2015; Jiménez, 2008).

Con respecto a reportes de investigación sobre almacenamiento de bacterias fitopatógenas, está el de efecto por frío en el crecimiento de bacterias fitopatógenas por Visintin *et al.,* (2013), quienes mantuvieron viable durante 15 días a 5 °C, bacterias aisladas del epicarpio de la naranja, en cultivo pico de flauta con agar papa glucosado al 2% (APG); es preciso reconocer que este medio es específico para el crecimiento de hongos microscópicos. En el laboratorio de la colección de bacterias fitopatógenas en el Servicio Nacional de Sanidad Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA), conserva 150 cepas, utilizando para ello la técnica de liofilización. Mencionan en resultados preliminares que se minimiza el riesgo de cambio genético y la viabilidad se conserva durante 10 años. Para determinar que una técnica de conservación es efectiva, es necesario que mantenga la viabilidad y funcionamiento celular.

Temperaturas bajas, como técnica de almacenamiento y conservación permite a las bacterias mantenerse viables por un tiempo sin sufrir cambios genotípicos que pueden verse reflejados en el fenotipo. Siguiendo con esta idea, actualmente, la identificación bacteriana se realiza por medio de métodos convencionales basados en las características fenotípicas, puesto que su realización y coste los hace más asequibles. Los esquemas tradicionales de identificación fenotípica bacteriana se basan en las características observables de las bacterias, como su morfología, desarrollo, y propiedades bioquímicas. Para llevar a cabo la identificación fenotípica de una bacteria se debe conocer el estado en el que se encuentra la muestra, su tiempo de almacenamiento, condiciones de este y la viabilidad.

En el laboratorio de la colección de cultivos bacterianos de Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala (CCBIZTA), se utiliza la técnica por congelamiento progresivo con almacenamiento final a -70 C y crioprotector suero fetal bovino (SFB) y últimamente glicerol. Tres bacterias, ya identificadas y caracterizadas, relacionadas con plantas forman parte de la colección. La única bacteria fitopatógena es *Xanthomonas campestri*, la cual se encuentra almacenada en caldo Infusión Cerebro Corazón (BHI) y Suero Fetal Bovino (SFB) desde el año 2018. Almacenada de esta manera, hasta el momento de la recuperación.

Con esta experiencia, bacterias aisladas y almacenadas, desde 2019, obtenidas del árbol de *Punica granatum* con signos de daño, fueron conservadas igual que *X. campestri*, pero a -20 °C. Además de cultivos a mediano plazo, en agar Infusión Cerebro Corazón (BHI) inclinado con glicerol a 4 °C.

La intención de este trabajo es conocer la viabilidad de los aislados, reconocer si hay diferencias en las características fenotípicas y aprovechar para tener un acercamiento a la ubicación taxonómica de los aislados que sean viables, con la finalidad de una prevención oportuna en la pudrición de árboles de *Punica granatum* de origen bacteriano.

Metodología

Aislados bacterianos

La muestra fue constituida por 10 aislados bacterianos, obtenidos de *Punica granatum*, almacenados a 4 °C y -20 °C, con glicerol y suero fetal bovino, respectivamente, en el laboratorio de colección de cultivos bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala de la UNAM (CCBIZTA).

Recuperación de los aislados bacterianos

Las bacterias fueron recuperadas por resiembra en agar y/o caldo Brain heart infusion (BHI), se incubaron por un rango de tiempo de 24-48 h a 25 °C. Las bacterias que crecieron en agar, se sometieron a pruebas bioquímicas, se reconoció la morfología colonial y microscópica por tinción de Gram. En el caso de las bacterias crecidas en caldo BHI, se realizó una resiembra en agar del mismo medio, después de 24-48 h, de igual manera se les realizó lo antes mencionado.

Evaluación de Viabilidad

La viabilidad se determinó por la capacidad de crecimiento bacteriano, dividirse y formar colonias en el medio de cultivo. Para lo cual, el crecimiento de las bacterias, en caja Petri con medio BHI (Brain heart infusion) y sembrado por agotamiento de asa, también denominado estría cruzada, después de 24 h a 25 °C, sirvió para examinar la viabilidad. También, se observó el tiempo de crecimiento, pureza de los aislados, morfología colonial y microscópica.

Características fenotípicas

Se efectuaron observaciones y tomas fotográficas de las colonias crecidas en agar BHI y se llevó a cabo un registro de sus principales características morfológicas, e igualmente se realizó tinción de Gram. Posteriormente se realizaron pruebas bioquímicas a cada cepa recuperada.

Pruebas Bioquímicas

Las pruebas bioquímicas realizadas en este estudio abarcaron aspectos como el metabolismo oxidativo o fermentativo, la fermentación de tres tipos de carbohidratos mediante la prueba de Kligler, la detección de sulfuro de hidrógeno e indol, y la evaluación de la movilidad en medio SIM. También se analizó la presencia de enzimas como la ureasa, gelatinasa, catalasa y oxidasa. Para la elaboración del perfil bioquímico de cada cepa bacteriana, se colocaron medios específicos en tubos de ensayo en pico de flauta, que posteriormente se inocularon con una colonia bacteriana aislada. Todos los tubos se incubaron a una temperatura de 25 °C durante un período de 24 horas. El procedimiento general fue similar para todas las pruebas, excepto en el caso de las pruebas de catalasa y oxidasa, en ambas pruebas se aplicó una gota de cada reactivo respectivamente sobre una colonia aislada colocada directamente sobre un portaobjetos.

Con las características fenotípicas y bioquímicas, se realizó un acercamiento a la ubicación taxonómica, de acuerdo a Garces *et al*., (1996) y Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (2020).

Resultados y discusión

Recuperación y evaluación de viabilidad

La técnica de almacenamiento y preservación de cualquier colección de células es importante para lograr adecuadas tasas de viabilidad, en caso particular de bacterias, lograr minimizar los cambios genéticos luego de ciclos de descongelación. Se utilizaron 10 aislados bacterianos de árboles de *Punica granatum*, almacenados desde 2019 a 4 °C y -20 °C, y 20 resiembras para recuperar los aislados, identificados con los códigos internos: 1-3(3), 1-4(1), 2-1(1), 2-1(2), 2-1(3), 3-1 (2), 3-4(2), 5-2(3), 8-2(3), 10-1(2). Se logró recuperar un aislado con el código 1-4(1), almacenado a 4 °C y conservado con glicerol y 3 con los códigos 1-4(1), 2-1(2) y 3-4(2) guardado a -20 °C con suero fetal bovino (SFB) como criopreservante. Se consideraron viables, porque crecieron abundantemente en agar BHI.

El hecho de que se lograra la viabilidad de 4 cultivos bajo criopreservación, puede deberse a diversos factores; **a)** el tiempo de almacenamiento a -20°C, ya que esta técnica es principalmente utilizada para cultivos de trabajo temporales, un mes o dos**; b)** el criopreservante, el SFB, es mayormente utilizado para la preservación de cultivos celulares de tejidos animales, nuestro equipo de trabajo ha utilizado el SFB desde poco más de 20 años, con muy buena recuperación de las bacterias, que son de origen animal, incluyendo las de humano, ello lleva a la siguiente consideración; **c)** la especie y origen de la bacteria.

Las bacterias utilizadas en este reporte son fitopatógenas, dentro de los pocos reportes localizados en esta área de estudio, reportan 10 años de viabilidad sin cambios genéticos de 150 cepas fitopatógenas, almacenadas por liofilización. Cabe señalar que *Xanthomonas campestri*, forma parte de la colección (CCBIZTA) y después de aproximadamente 6 años, crece abundantemente en agar BHI (Aguirre et al., 2020), conservada a -70 °C con suero fetal bovino como criopreservante, de aquí se desprende la temperatura de almacenamiento; **d)** temperatura, los procesos de enfriamiento, implícito el *ex situ*, generan una adaptación que incluye entrar en periodo de latencia, donde la actividad enzimática disminuye notablemente (Sánchez y Corrales, 2005).

La baja recuperación de los cultivos puede deberse a las características individuales de las cepas y no a la concentración del criopreservante. Por otro lado, se puede concluir que para las bacterias aisladas del árbol *Punica granatum*, la temperatura de conservación fue el principal factor que afecto la viabilidad.

Características fenotípicas

Morfología colonial y microscópica

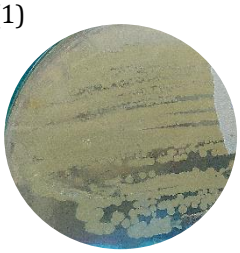
La caracterización fenotípica de bacterias, es una herramienta útil, para encontrar a los agentes patógenos causantes de enfermedades en diversos cultivos de importancia económica, requiere que los microorganismos sean puros, cultivables y viables. En el caso de muestras conservadas con criopreservantes a bajas temperaturas, estas condiciones dificultan la tarea. Los aislados recuperados y viables, en el laboratorio CCBIZTA, fueron resembrados en agar soya, para corroborar pureza y así realizar la fenotipificación.

Un solo tipo de morfología colonial observado en el crecimiento, al aislado se consideró como puro. Los aislados mostraron similitudes en la morfología colonial, particularidades como color y tipo de elevación hicieron la diferencia (Tabla 1 y 2). El aislado 1-4(1) recuperado de diferentes condiciones, presento las mismas características coloniales.

Con base a lo observado en morfología colonial se consideraron como monocultivos, pero la inspección al microscopio, en el cultivo (2-1(2)) había dos morfologías, bacilos Gram- y levadura, quedó pendiente para las características bioquímicas hasta separar los dos microorganismos.

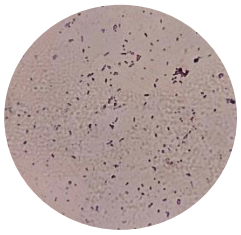
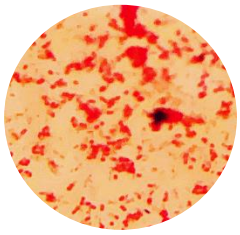
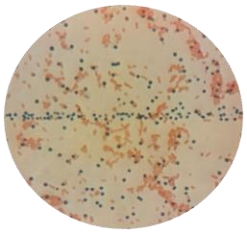
La tinción Gram para 3-4(2), a la observación directa en microscopio se pudo detectar bacilos Gram negativos, pero en la imagen se percibe Gram positivo, por lo que se corroboró el Gram por la reacción con hidróxido de potasio al 3%, siendo Gram negativo.

Tabla 1. Morfología colonial de los aislados bacterianos del árbol de *Punica granatum*, recuperados de dos condiciones de almacenamiento.

Crecimiento en agar Casoy de bacterias recuperadas	Descripción morfológica colonial
3-4(1)	Mucosa convexa y circular, borde regular y liso con color amarillo huevo
1-4(1) 	Mucosa, planas, borde liso, irregular y coloración amarillo crema
2-1(2)	Mucosa, planas, borde irregular y coloración amarillo crema

En la Figura 1, se puede observar morfología de otra especie de *Xanthomonas*, similar al crecimiento 1-4(1). Esto concuerda con la literatura, en que bacterias del género *Xanthomonas*, causan enfermedad en hojas, tallos y frutos a una amplia variedad de especies de plantas.

Tabla 2. Morfología microscópica de los aislados bacterianos del árbol de *Punica granatum*, recuperados.

Tinción de Gram y morfología microscópica	
Bacilos Gram (-)	
Bacilos Gram (-)	
Bacilos Gram (-) y levaduras	

Al comparar la morfología colonial de los cultivos viables, con lo reportado por SENASICA para el género *Xantomonas*, podemos exponer que los aislados pertenecen al mismo género, sobre todo el aislado 3-4(2).

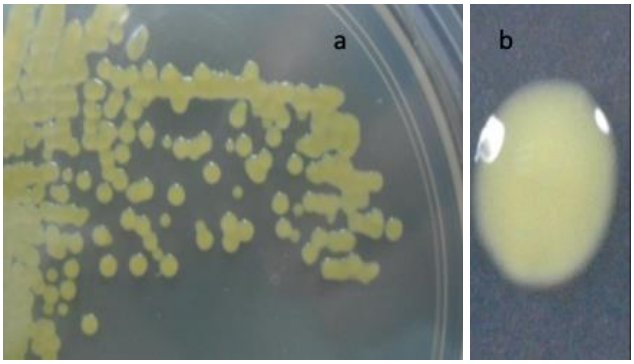


Figura 1. Aislamiento de Xantomonas spp en medio de cultivo King B. (Laboratorio de Patología Vegetal de la Universidad Estatal de Carolina del Norte, 2013).

Las especies patógenas muestran altos grados de especificidad y algunas se dividen en patovares (pv), basado en la especificidad del huésped, de tal suerte que *Xanthomonas campestris pv punicae*, causa el tizón bacteriano a la granada. A los aislados 1-4(1), almacenado y recuperado en dos condiciones, y 3-4(2), se les realizó pruebas bioquímicas y los resultados se presentan a continuación.

Características bioquímicas

Los requerimientos en la temperatura para el crecimiento de las bacterias no son los mismos, *Xanthomonas* puede crecer en un rango de 25-35 ^{0}C, sin embargo, los aislados utilizadas en este trabajo no soportaban temperaturas de incubación arriba de 28 ^{0}C, aun cuando la temperatura de primo aislamiento fue de 35.2 °C. Para generar el perfil bioquímico de cada cepa recuperada se compararon los resultados obtenidos en las pruebas bioquímicas de cada cepa con 2 controles, *E. coli* y *Xanthomonas campestris*. Las bacterias 1-4(1) y 3-4(2), de acuerdo con los resultados de las pruebas bioquímicas son iguales a la cepa control *Xanthomonas campestris*, lo que sugiere que pueden pertenecer al género *Xanthomonas*. Un perfil bioquímico similar reportó Alvez *et. al*., (2011). La diferencia en almacenamiento de las cepas 1-4(1), en cuanto a la fermentación de lactosa, muestra la capacidad *per se* dé la cepa a adaptarse a cambios ambientales.

Tabla 3. Características metabólicas de aislados bacterianos del árbol *Punica granatum,* criopreservados.

Código cepa	1-4(1) a 4 °C	1-4(1) a -20C	3-4(2) a -20°C	*Escherichia coli*	*Xantomonas campestris*
Catalasa	+	+	+	+	+
Ureasa	-	-	-	-	-
Indol	-	-	-	+	-
Fermentación carbohidratos ✿	Glucosa/Lactosa	Glucosa	Glucosa/Lactosa	Glucosa/Lactosa	Glucosa
Citrato *	-	-	-	-	-
O/F ♦	F	F	F	F	0
Gelatinasa	+	+	+	-	+
Oxidasa	+	+	-	-	-
Tinción de Gram y reacción KOH	Gram (-) KOH (-)	Gram (-) KOH (-)	Gram (-) KOH (-)	Gram (-) KOH (-)	Gram (-) KOH (-)

✿ *agar triple de hierrro Kligler, *citrato como única fuente de carbono,* ♦ *prueba Hugh Leifson*

Además de las características bioquímicas reportadas en este trabajo para los aislados 1-4(1) y 3-4(2), otras propiedades que tiene el género *Xanthomonas* son: producción de H_2S, tolerancia al cloruro de sodio al 2%, hidrólisis de la esculina y almidón; y producción de ácido a partir de arabinosa, manosa, galactosa, celobiosa, frutosa y melobiosa; y crecimiento en el medio selectivo SX (Moya et al., 2015). Es recomendable realizar las pruebas para completar el esquema bioquímico. El análisis bioquímico presuntivo, indica que los aislados bacterianos de *Púnica granatum* 1-4(1) y 3-4(2) pertenecen al género *Xanthomonas*. La secuenciación del gen 16sRNA, sería de ayuda para complementar la ubicación taxonómica.

Conclusiones

La supervivencia de las cepas a 4 °C en agar BHI con glicerol fue notablemente inferior en comparación con las cepas almacenadas a -20 °C con SFB. Se observó una tasa de recuperación del 10% para las cepas a 4 °C, mientras que las cepas almacenadas a -20 °C mostraron una tasa del 40%. En este contexto, consideramos que el tiempo de almacenamiento y las características individuales de las cepas son los factores principales que influyen en la pérdida de viabilidad.

Los resultados obtenidos en las pruebas bioquímicas y las observaciones al microscopio revelaron la presencia de características típicas del género *Xanthomonas* en las cepas estudiadas.

Sin embargo, es importante destacar que la identificación a nivel de especie requiere análisis genotípicos adicionales, ya que las pruebas bioquímicas y las observaciones microscópicas no son suficientes para determinar la especie con precisión.

Agradecimientos

Agradecimientos al laboratorio de Colección de cultivos bacterianos (CCB) de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala por la facilitación del espacio y todo lo necesario para llevar a cabo la investigación. Al M. en C. Ismael Aguilar Ayala y Ali Aguirre por el muestreo de árboles de granada y a la Doctora María Graciela Molina por su asesoramiento durante el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Acosta O. A. (2019). Evaluación de técnicas de conservación para microorganismos de importancia en microbiología industrial en el Cepario de la Universidad de Santander. Bucaramanga: Universidad de Santander. Recuperado el 1 de junio del 2012, de https://repositorio.udes.edu.co/handle/001/3756.

Aguirre A. A., Molina M. G., Cruz R. A., Martínez M., Aguilar I. (2020). Nanopartículas de plata de Punica granatum cultivada en San Lucas, Atotonilco el Grande, Hidalgo. Recuperado el 07 de mayo de 2023 de, https://revistatediq.azc.uam.mx/Docs/Revista_TeDIQ_2020.pdf

Alvez B., Carballo, J., Alonso G., Oropeza M. (2011). Diagnóstico molecular de xanthomonas albilineans (Ashby) dowson en Venezuela, agente causal de la escaldadura foliar de la caña de azúcar. Agronomía Tropical. 61(1): 27-36. Recuperado el 07 de mayo de 2023, de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0002-192X2011000100003&lng= es&tlng=es.

Belmonte, A., Nogueras, M., Contigiani, M., Gandini, V., Suitch, E. (2008). Estudio de métodos por congelación para la conservación y mantenimiento de cepas de Gardnerella vaginalis. *Bioquímica y Patología Clínica, 72* (2), 15-18.

Claunch N. M., Downs C. J., Schoenle L. A., Oakey S. J., Ely T., Romagosa C., Briggs C. R. (2022). Snap-freezing in the Field: Effect of Sample Holding Time on Performance of Bactericidal Assays. *Revista Sociedad de Biología Integrativa y Comparativa, 62* (6), 1693-1699.

Garces G.E., Coba DG.B. Castillo O.N.I. (1996). Identificación de bacterias fitopatógenas. Universidad Santafé Bogota, Colombia. Recuperado el 07 de mayo de 2023, de https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/53386/9586281280.PDF?sequence=1&isAllowed=y

Gutiérrez M., Martínez R., Rodríguez L., Díaz S. (2015). Importancia de la criopreservación en la conservación de bacterias. *Revista Cubana de Tecnología de la Salud, 6*(1), 21-32.

Instituto para la Innovación Tecnológica en la Agricultura, [INTAGRI]. (2022). Cultivo de Granada (*Punica granatum L*). INTAGRI S.C. Recuperado el 07 de mayo de 2023, de https://www.intagri.com/articulos/frutales/cultivo-de-granada

Jiménez R. (2008). Impactos potenciales del cambio climático sobre las enfermedades de los cultivos. Recuperado el 19 de septiembre de 2022, de https://www.phytoma.com/la-revista/phytohemeroteca/203-noviembre2008/impactos-potenciales-del-cam-cam-climatico-sobre-las-enfermedades-delos-cultivo

Moya S. L., Rodríguez M. D. L., & Espinosa M. (2015). Xanthomonas campestris pv. campestris causante de manchas foliares del filodendro (Philodendron scadens subsp. oxycardium) en Cuautla, Morelos, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas, 6*(2), 391-397.

Munhuweyi K., Lennox C. L., Meitz J. C., Caleb O. j., Opara U. L. (2016). Major diseases of pomegranate (Punica granatum L.), their causes and management—A review. *Journal scientia-horticulturae, 211*, 126-139. South Africa. Recuperado el 07 de mayo de 2023, de https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304423816304150

Sánchez L. C., & Corrales L. C. (2005). Congelación bacteriana: Factores que intervienen en el proceso. Nova, 3(3), 109-113.

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (2019). Recuperado el 07 de mayo de 2023, de https://www.gob.mx/siap/acciones-y-programas/produccion-agricola-33119

Senasica. Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. (2020). Ficha Técnica: Aislamiento de bacterias fitopatógenas y pruebas de patogenicidad [Versión 1.0]. Autor.

Stinson L. F., Trevenen M. L., Geddes D. T. (2022). Effect of Cold torage on the Viable and Total Bacterial Populatios in Human Milk. *Nutrients, 14*(9), 1875. Recuperado el 07 de mayo, de https://doi.org/10.3390/nu14091875

Visintin G., García B., Cáceres C., Ludi B., Luciano R., Befani, R. (2013). Microflora de naranja adaptada al frío y su actividad antagónica frente a *Penicillium digitatum* (Pers.) Sacc. Ciencia, docencia y tecnología, (47), 249-263. Recuperado el 09 de mayo de 2023, de http://www.scilo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-17162013000200011&lng=es&tlng=es

Características fenotípicas de *Bordetella bronchiseptica* bajo almacenamiento en refrigeración

Briano Ortiz Uriel[1], Martínez García Martha[1], Monsalvo Reyes Alejandro Cruz[1], López Alcántara Ruth[2], Molina González María Graciela[1]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, México.
[2]Universidad Autónoma de Campeche, Centro de Investigaciones Biomédicas, Av. Agustín Melgar S/N, Col Buenavista, CP 24039, Campeche, México.

Autor de correspondencia: marias@unam.mx ORCID*: 0000-0003-0876-7428

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Refrigeración y conservación, *Brodetella bronchiseptica*, cambios bioquímicos

Keywords:
Refrigeration and conservation, *Bordetella bronchiseptica*, biochemical changes

RESUMEN

El cambio en la temperatura ambiente es una de las principales tensiones a las que se enfrentan las bacterias, ya que, entre otros efectos, influye en la viabilidad y características fenotípicas y genotipícas. El propósito de este trabajo fue evaluar los cambios fenotípicos de cepas de *Bordetella bronchiseptica* que estuvieron almacenadas en refrigeración desde 2019 a 4°C. Se utilizaron pruebas bioquímicas y morfológicas, para comprobar la viabilidad se realizó la resiembra de las cepas en agar BHI. Siete cepas de las 21 utilizadas, fueron viables y con diferencias en las características bioquímicas. La conservación bajo las condiciones utilizadas, en las 7 cepas, afectó el metabolismo, tanto así que las características no corresponden al género *Bordetella*, que inicialmente se ubicaron como *B. bronchiseptica*.

ABSTRACT

The change in ambient temperature is one of the main stresses that bacteria face, since, among other effects, it influences viability and phenotypic and genotypic characteristics. The purpose of this work was to evaluate the phenotypic changes of *Bordetella bronchiseptica* strains that were stored in refrigeration since 2019 at 4°C. Biochemical and morphological tests were used; to check viability, the strains were reseeded on BHI agar. Seven strains of the 21 used were viable and with differences in biochemical characteristics. Conservation under the conditions used, in the 7 strains, affected the metabolism, so much so that the characteristics do not correspond to the genus Bordetella, which were initially placed as *B. bronchiseptica.*

Introducción

La evolución es algo que no es exclusivo de los seres pluricelulares, sin embargo, no es tan sencillo como el modelo estándar al que estamos acostumbrados, en donde, por alguna razón el lugar donde se encuentran se ve afectado y sobrevivirá el de mejor fenotipo y genotipo. En organismos donde la reproducción es muy rápida, su evolución depende de 2 factores importantes: mantenimiento de la información genética (baja tasa de mutación) y variación genética que le permitirá conquistar nuevos ambientes de forma más eficiente, teniendo así, la clave para su evolución y supervivencia. En el momento en que los microorganismos se encuentran en alguna situación de estrés; antibióticos, luz ultravioleta, falta de nutrientes o cambios de temperatura, por mencionar algunos, su tasa de mutaciones incrementa generando resistencia a condiciones poco favorables para ellas, por consiguiente, se crea una nueva cepa con características más favorables (Galán *et al.,* 2006).

La variación de la temperatura es uno de los principales factores que interviene en el "estrés" bacteriano, influye en la fluidez de la membrana citoplásmica y en la función de las envolturas celulares (Mansilla *et al*., 2004). Sánchez y Corrales (2005) mencionan que en las bacterias existen diversas estrategias de adaptación al verse expuestas a condiciones de frío extremo, como la producción de enzimas resistentes al frío, aumento de ácidos grasos y sistemas de transporte adaptados. Esto resulta relevante al momento de almacenar o conservar cepas bacterianas por la técnica de congelación o enfriamiento, para los laboratorios dedicados a la conservación.

En el laboratorio de la Colección de Cultivos Bacterianos, de la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores (CCBIZTA), utilizamos la congelación a -70ºC, como técnica de almacenamiento a largo plazo, con criopreservantes suero fetal bovino (SFB) o glicerol, es una técnica que permite viabilidad de 10 años, por lo menos para *Escherichia coli* (Perez y Sosa 2010). En nuestra experiencia, cepas conservadas de más de 10 años, las hemos recuperado, entre ellas *Bordetella bronchiseptica*.

B. bronchiseptica, es un cocobacilo Gram negativo, móvil gracias a sus flagelos peritricos, no fementativa, ureasa positiva, produce indol y es estrictamente aeróbica. Es una bacteria patógena, causante de enfermedades respiratorias, que evolucionó para adaptarse a diferentes ambientes, diversas especies de animales, humano, y una diversidad de nichos con condiciones ambientales diferentes.

Lo que se deduce, que este patógeno, tiene la capacidad de sobrevivir en distintos ambientes por un largo periodo de tiempo a pesar de estar en constante *estrés* (Porter *et al.,* 1993; Chen *et al.,* 2019; Fingermann, 2011; Badhai y Das, 2021; Bridel *et al.,* 2022).

Passerini *et al.* (1995) demostraron que existen condiciones que no permiten expresiones de virulencia en *B. bronchiseptica*, entre las cuales están las bajas temperaturas, provoca el cambio fenotípico llamado "modulación antigénica" y variación fenotípica. Una investigación más actual, demostró que existen cambios en la composición de ácidos grasos y fluidez de membrana en respuesta temperaturas, 24 y 16°C, para *B. pertussis* y *B. bronchiseptica*. Esta última expresó todos sus factores de virulencia probados cuando se desarrolló a 24°C, siendo 37°C la temperatura óptima de crecimiento (Seydlova *et al*., 2017). Porter *et al.* (1993), mostraron que cepas de *B. bronchiseptica* pudieron crecer en amortiguador de fosfatos y en agua salina, después de almacenamiento a -70 °C y glicerol como crioprotector. Stübs *et al*. (2005) identificaron la inhibición de la expresión del gen *cpsb* que pertenece a proteínas de estrés por frío (CSP). Los autores mencionan que, si bien no es la causante de alguna estrategia ante las bajas temperaturas, tiene una relación con el crecimiento, dado que a menor temperatura menor crecimiento. Las UFC de *B. bronchiseptica,* primo aislamiento, aún cuando decrementaron después de almacenarla 24h a 4°C en fluido de lavado broncoalveolar (BALF) estéril, presentó viabilidad, en comparación con 25 y 37 °C que tuvieron un mayor número de células, pero con el inconveniente que hubo crecimiento de otras bacterias (Curran *et al*., 2020).

Las condiciones de estrés, además de inducir cambios fenotípicos, puede ocasionar malas interpretaciones y tener consecuencias en la salud o equivocaciones en investigación. También origina que lleguen al estado Viable No Cultivable, perdiendo así su cultivabilidad. La importancia de conocer las mutaciones radica en poder tomar mejores estrategias para su conservación, y por consiguiente no perder parte de la colección y saber que repercusiones a la salud llega a tener el hecho de someterlas todo el tiempo a condiciones de estrés y que después estas muten (Orruño *et al.,* 2016). En este sentido, por causas ajenas al trabajo en el laboratorio de la CCBIZTA, diversas cepas identificadas como *Bordetella bronchieptica* en primo aislamiento, se recuperaron de congelados y se conservaron a 4ºC sin preservantes desde 2019. Aprovechando esta situación, queremos saber si la temperatura tuvo efecto en la viabilidad y característica fenotípicas de las cepas, a sabiendas que no es una condición que asegure el mantenimiento, pero con conocimiento que se ha aislado de ambientes extremos.

En el caso de tener presencia de crecimiento, poder incorporarlas nuevamente en la colección mediante técnicas de recuperación descritas por Oscares y Castro (2020). Por lo que nos planteamos la pregunta ¿Las cepas de *B. bronchiseptica* del laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos de la FES Iztacala presentaron cambios fenotípicos debido al almacenamiento de 4 años estando a 4°C sin protectores?

Metodología

Cepas utilizadas y condiciones de mantenimiento

Se utilizaron 21 cepas de *B. bonchiseptica*, de origen canino, que pertenecen al laboratorio de colección de cultivos bacterianos de la FES Iztacala (CCBIZTA), mismas que estuvieron almacenadas a 4°C desde 2019 con 8 días a temperatura ambiente. Cepas control Salmonella y *Bordetella bronchiseptica* LBF, almacenas a -80°C con cripreservante suero fetal bovino (SFB).

Recuperación para viabilidad

Las cepas fueron recuperadas en caldo Infusión Cerebro Corazón (BHI) y/o agar BHI, y se colocaron en la incubadora a 32°C por 24h. Las bacterias que crecieron, se consideraron como viable la cepa. Después de una resiembra masiva en agar MacConkey, a partir de una UFC, después de 24h a 32°C, se procedió a tener cultivos de trabajo por resiembra en agar BHI pico de flauta y se agregó glicerol cómo preservante. A partir de los cultivos en agar MacConkey, se revisó la morfología microscópica por tinción Gram y se resguardaron las cepas en la colección de cultivos bacterianos usando glicerol con temperaturas escalonadas, a partir de 4°C, -20°C y finalmente a -80°C.

Caracterización fenotípica

A partir de cultivos en pico de flauta, se realizó una resiembra en agar soya tripticasa, después de 24h a 37 °C, se verificó la pureza y nuevamente morfología microscópica por tinción Gram. Las pruebas bioquímicas que se contemplaron para el estudio fueron: tipo de metabolismo óxido - fermentación en 2 tubos, utilizado aceite mineral para crear un ambiente anaerobio, citrato como única fuente de carbono, fermentación de lactosa, glucosa y sacarosa por utilizar el medio Kligler, presencia de indol en el medio SIM. Después de realizar las siembras, se dejaron por 24h en la incubadora, posterior a eso, se agregó reactivo Kovac al medio SIM para revelar el anillo de indol. Se demostró la presencia o ausencia de las enzimas ureasa, catalasa utilizando peróxido de hidrógeno como sustrato, gelatinasa y oxidasa. La colocación de los cultivos en gelatina a 4°C comprobó si fueron pruebas positivas o negativas.

Para el control de medios se utilizaron las cepas control *B. bronchiseptica* LBF y *Salmonella sp.*

Resultados y discusión

Recuperación y viabilidad

De veintiun cepas, 7 con los códigos: ENP5a, N119B, 39003, 106b, ENT83, ENT2B y 78B1 fueron viabilidad, cuatro cepas se procesaron para la fenotipificación. La alta mortalidad pudo deberse a varios factores, pero consideramos que tres fueron cruciales, el tiempo, la temperatura y la plasticidad de cada bacteria. Los cambios bruscos de temperatura, ocasionan daño oxidativo (Pérez y Sosa, 2010; Sánchez y Corrales, 2005), las cepas estuvieron a temperatura ambiente durante 8 días y posteriormente a 4°C. Otra posibilidad es que, al cambio a 4°C, ya no estaban viables, las cepas crecen en 24-48h, y tal vez los nutrientes se agotaron en 24h, a pesar del medio enriquecido (Caycedo, Corrales y Trujillo, 2021).

El hecho de que las cepas ENP5a, N119B, 39003, 106b, ENT83, ENT2B y 78B1, crecieran, se debe posiblemente a una condición propia de la bacteria, presenten una plasticidad fenotípica debido a la limitación de nutrientes. Se ha demostrado en *E. coli* que se expresan genes promotores de asimilación, en condiciones de limitación de nitrógeno y carbono (Bren *et al*., 2013). La cepa ENP5a, no se recuperó después de almacenada tres años, a -21°C, en agar MacConkey y en Caldo BHI (datos no publicados).

Características fenotípicas

Al realizar la tinción de Gram, se encontró que todas las bacterias presentaban forma de cocos y Gram negativo. Las características bioquímicas, fueron diferentes para todas las cepas (Figura 1 y Tabla 1). En el registro interno de la CCBIZTA la actividad de ureasa fue positivo y también citrato, en primo aislamiento, pero perdieron esta característica bajo las condiciones de almacenamiento mencionas en este trabajo, caso particular de la cepa ENP5a.

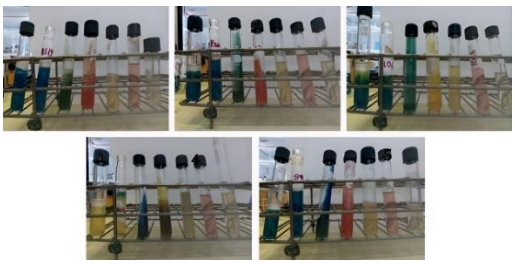


Figura 1. Pruebas bioquímicas (OF, Citrato, Kligler, SIM, Urea, Gelatina y Catalasa) de *Salmonella* y las cepas 1) N119B, 2) ENP5a, 3)106b, 4) *Salmonella* y 5)39003.

Figura 2. Crecimiento colonial de las cepas ENP5a, ENT2B, ENT83, 78B1, N119B, 106b y 39003.

Tabla 1. Resultados de las tinciones de Gram y pruebas bioquímicas de cepas viables almacenadas a 4°C.

Bacteria	Salmonella	ENP 5a	N11 9B	106 b	390 03	78 B1	ENT 83	ENT 2B	LBF
Forma	Bacilos	Cocos							Cocobacilo
Gram	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Motilidad (SIM)	-	+	+	+	+	-	+	-	-
Prueba Indol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metabolismo Oxidativo	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Metabolismo Fermentativo	+	+	-	+	-	+	+	+	+
Catalasa	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Glucosa	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Sacarosa	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SH2	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Lactosa	+	-	-	+	-	-	-	-	-
Gelatina	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Urea	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Citrato	+	-	+	-	+	+	+	-	-
Oxidasa	+	+	+	+	+	+	+	+	+

El cambio de 28°C a 4°C, pudo disminuir la actividad enzimática. Las temperaturas no apropiadas, obstruyen los procesos enzimáticos de los que dependen las bacterias para sobrevivir (Fey *et al.,* 2024). La conservación de cepas a -196 y -85°C, son las temperaturas que reducen las probabilidades de algún cambio (Molina *et al.,* 2019).

Aunque la forma característica de una especie bacteriana permanece sin cambios durante un gran número de generaciones, se producen variaciones periódicas a lo largo de la división celular y los ciclos de vida, y estas variaciones pueden verse influenciadas por las condiciones ambientales (Van Teeseling, de Pedro y Cava, 2017). Como se puede observar en la Figura 2, La morfología colonial de las cepas son diversas, en el caso de las cepas 78B1, ENP5a y 106b tienen 2 tipos de morfología, irregular, ondulado, convexo y puntiforme entera convexa, por otro lado, las formas irregulares, onduladas y convexas están presentes en 39003, ENT83, ENT2B y finalmente para N119B dos morfologías pueden distinguirse. En todas las cepas la superficie es lisa y textura cremosa, exceptuando la cepa 78B1, que presenta una superficie brillosa. Las formas específicas son consecuencia de presiones adaptativas que optimizan la condición bacteriana. Por lo tanto, la morfogénesis debe verse como un importante proceso evolutivo y adaptativo que contribuye a la ubicuidad y versatilidad procariota.

Haciendo uso de las tablas de Barrow & Feltham (1993) sobre Gram negativo de bacterias anaerobia y aerobia (Tabla 1), y con base a las características bioquímicas, el ejercicio llevo a ubicar las cepas presuntivamente en el género Neisseria, por otro lado, para la cepa 106b, no se llegó a ninguna conclusión sobre su ubicación taxonómica, otras pruebas bioquímicas son necesarias para completar la descripción y con la secuenciación de 16sRNA nos acercaremos con mayor acierto. Jofré *et al*. (2005) mencionan un estudio en el cual el 18% de las muestras obtenidas se encontraron varios microorganismos, dentro de los cuales se encontraba *Neisseria sp*. De la misma forma, Suárez *et al*. (2018) mencionan que *Neisseria* es comensal de la mucosa bucofaríngea de perros y gatos sanos, también, reportan la presencia en mordidas de dichos animales. Cabe señalar que las cepas estudiadas en este trabajo, provienen de exudados nasales o faringeos de perros.

El problema de identificar géneros se hace más frecuente debido al almacenamiento no adecuado de las cepas. Es presiso recordar que se aprovechó las condiciones de manejo de las 21 cepas para explorar el efecto de la temperatura en la conservación. Las cepas trabajadas, se ubicaron taxonómicamente en el género *Bordetella*, en primo aislamiento, mismas que se encuentra criopreservadas a -85°C. Las condiciones de estrés a las que fueron sometidas durante 4 años pudieron derivar en mutaciones, lo cual dificulta su identificación por pruebas bioquímicas.

Conclusiones

Se presentó un 66% de cepas no recuperadas, 7 sobrevivieron (ENP5a, N119B, 39003, 106b, ENT83, ENT2B y 78B1). Los cambios en las características metabólicas y morfología colonial fueron evidentes en las 7 cepas que se sometieron al escrutinio de fenotipificación. Todas fueron cocobacilos Gram negativos. El efecto de la temperatura y tiempo fueron factores críticos en la viabilidad y características fenotípicas de las cepas trabajadas.

Para complementar el trabajo, es necesario realizar más pruebas bioquimicas y genéticas para establecer el género y especie, y determinar acuiosiosamente el efecto de la temperatura en las cepas.

Referencias

Badhai, J., Das S. (2021) Genomic plasticity and antibody response of Bordetella bronchiseptica strain HT200, a natural variant from a thermal spring. *FEMS*

Microbiol Lett. 2021 Apr 22;368(6): fnab035. doi: 10.1093/femsle/fnab035. PMID: 33856450. Recuperado de: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33856450/

Betancor, L., Gadea, M. y Flores, K. (2006). Genética bacteriana. *Temas de Bacteriología y Virología Médica.* Uruguay: Instituto de higiene, departamento de bacteriología y virología. 59-80pp. Recuperado de: http://cmap.unavarra.es/rid=1NQMWD86S-1N93KN5-R6/GeneticaBacteriana.pdf

Bren, A., Hart, Y., Dekel, E., Koster, D., Alon, U. (2013). The last generation of bacterial growth in limiting nutrient. *BMC Syst Biol*, **7**, 27. Recuperado de: https://doi.org/10.1186/1752-0509-7-27

Brickman, T. & Armstrong, S. (2018). The Bordetella bronchiseptica nic locus encodes a nicotinic acid degradation pathway and the 6-hydroxynicotinate-responsive regulator BpsR. Molecular Microbiology. 108(4), 397–409. Recuperado de: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/mmi.13943

Bridel S, Bouchez V, Brancotte B, Hauck S, Armatys N, Landier A, Mühle E, Guillot S, Toubiana J, Maiden MCJ, Jolley KA, Brisse S. (2022). A comprehensive resource for Bordetella genomic epidemiology and biodiversity studies. *Nat Commun*. 2022 Jul 1;13(1):3807. doi: 10.1038/s41467-022-31517-8. PMID: 35778384; PMCID: PMC9249784. Recuperado de: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35778384/

Caycedo, L, Ramírez, L., Constanza, L., Marcela, D. (2021). Las bacterias, su nutrición y crecimiento: una mirada desde la química. Nova, 19(36), 49- 94. Recuperado de: https://doi.org/10.22490/24629448.5293

Curran M, Boothe DM, Hathcock TL, Lee-Fowler T. (2020). Analysis of the effects of storage temperature and contamination on aerobic bacterial culture results of bronchoalveolar lavage fluid. *J Vet Intern Med*., 34(1),160-165. doi: 10.1111/jvim.15686. Recuperado de https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31860163/

Chen, Y., Yang, L.,Erchao, S., Song, J., Wu, B. (2019). Characterisation of a newly detected bacteriophage infecting Bordetella bronchiseptica in swine. 164: 33–40. Archives of Virology. Recuperado de: https://link.springer.com/article/10.1007/s00705-018-4034-0

Fei Wang, Chan Yu, Hui Li, Sae Jung Chang, Ruth E. Blake. (2020). Effect of microbial growth rate on temperature and metabolic water recorded in 18O/16O ratios of PO4 in DNA, *Chemical Geology*, 533: 119439. Recuperado de: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009254119305686

Fingermann, M. (2011). Caracterización molecular y funcional de la respuesta de la acidez en Bordetella bronchiseptica: Posible rol en la infección persistente. Departamento de Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, Argentina. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2743/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Galán, J., Baquero, M., Morosini, M., Baquero, F. (2006). Bacterias con alta tasa de mutación: los riesgos de una vida acelerada. *Asociación Colombiana de Infectología*, 10 (1), 22-29. Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-93922006000100004&lng=en&tlng=es.

Gutiérrez, J., Luna, L., Mendoza, M., Díaz, G., Burguete, J., Feliciano, M. (2015). Organización, mantenimiento y preservación de la Colección de Cultivos Bacterianos del Instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH), México. *Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología*, 35(2), 95-102. Recuperado de: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S131525562015000200007&lng=es&tlng=es

Jofré M., Leonor, Perret P., Cecilia, Abarca V., Katia, Solari G., Verónica, Olivares C., Roberto, & López Del P., Javier. (2006). Recomendaciones para el manejo de mordeduras ocasionadas por animales. Revista chilena de infectología, 23(1), 20-34. Recuperado de: https://dx.doi.org/10.4067/S07161018200600010002

Mansilla M. C., Cybulski L. E., Albanesi D., and de Mendoza D. (2004) Control of membrane lipid fluidity by molecular thermosensors. J. Bacteriol. 186: 6681–6688. Recuperado de: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC522199/

Molina, M., Marín, A., Rodríguez, M. (2019). Análisis fenotípico de Pseudomonas fluorescens crio preservada en diésel: aislada de humano. Universidad Nacional Autónoma de México, Colección de Cultivos Bacterianos, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Disponible en: http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/7789

Orruño, M., Kaberdin, V., Arana, I. (2016). Respuesta bacteriana al estrés. SEM@FORO. Facultad de medicina. Universidad de Oviedo. Dpto. Biología Funcional-Microbiologia. Disponible en: https://www.semicrobiologia.org/wp-content/uploads/2021/04/11_RespBactEstres.pdf

Oscares, Y., Castro, J. (2020). Preservación de microorganismos por congelación. Instituto de Investigaciones Agropecuarias INIA. Ministerio de Agricultura. Disponible en: https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/67167/NR42413.pdf?sequence=1

Passerini, B., Friedman, L., Darnaud, S., Torres, R., Franco, M. (1995). Caracterización de Cepas Virulentas de Bordetella pertussis y Bordetella bronchiseptica aplicables a la Producción de Vacunas. 14 (4), 257-71. Acta Farmacéutica Bonaerense. Disponible en: http://www.latamjpharm.org/trabajos/14/4/LAJOP_14_4_1_5_3HD9191711.pdf

Pérez, D. & Sosa, A. (2010). Evaluación de la tolerancia a la crioconservación de dos cepas de Escherichia coli K12 de uso frecuente en biotecnología. 72(2), 15-18 Asociación Bioquímica Argentina Argentina. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1025-028X2010000200003&lng=es&tlng=es

Porter, J., Parton, R., Wardlaw, A. (1991). Growth and Survival of Bordetella bronchiseptica in Natural Waters and in Buffered Saline without Added Nutrients. American Society for Microbiology. 59(4), 1202-1206. Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC182868/pdf/aem00057-0320.pdf

Sánchez, L. & Corrales, L. (2005) Congelación bacteriana: Factores que intervienen en el proceso. Nova. Universidad Colegio Mayor de Cundinamarca Bogotá, Colombia. 3(3): 109-113 Recuperado de: https://www.redalyc.org/pdf/411/41130312.pdf

Seydlova, G., Belanova, J., Bibova, I., Dienstbier, A., Drzmisek, J., Masin, J., Fiser, R., Konopasek, I., Vecerek, B. (2017). The extent of the temperature-induced membrane remodeling in two closely related Bordetella species reflects their adaptation to diverse environmental niches. *Journal of Biological Chemistry*. 292(19): 8048–8058. Recuperado de: https://www.jbc.org/article/S0021-9258(20)41898-8/fulltext#seccestitle90

Sisti, F. (2004). El lipopolisacárido de Bordetella bronchiseptica como componente esencial en la colonización y persistencia de este patógeno en el hospedador. Instituto de Biotecnologia y Biologia Molecular. Universidad Nacional de La Plata, Argentina. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2254

Staveley, C. M., Register, K. B., Miller, M. A., Brockmeier, S. L., Jessup, D. A., & Jang, S. (2003). Molecular and antigenic characterization of Bordetella bronchiseptica isolated from a wild southern sea otter (Enhydra lutris nereis) with severe suppurative bronchopneumonia. *Journal of veterinary diagnostic investigation*, 15(6): 570-574. Recuperado de: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14667021/

Stübs, D., Fuchs, T., Schneider, B., Bosserhoff, A., Gross, R. (2005). Identification and regulation of cold-inducible factors of Bordetella bronchiseptica. *Microbiology Society*. 151(6): 1895–1909. DOI 10.1099/mic.0.27785-0. Recuperado de: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15941997/

Suárez, A., Ruiz, P., Sánchez A. 2018. Infección de herida por mordedura de gato. Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica. 36(3): 194-195. Recuperado de: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0213005X16303184?via%3Dihub

Van Teeselin, M.C.F., de Pedro M.A. (2017). Determinants of bacterial morphology: from fundamentals to possibilities from antimicrobial targeting. Front Microbiol, 8(12):1-18. doi: 10.3389/fmicb.2017.01264. Recuperado de: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28740487/

Valladares, B., Ortega, C., Velasquez, V., Zamora, J., Peñuelas, C., Castro, J., Talavera, M., Alonso, M., Zaragoza, A. (2011). Bordetella bronchiseptica como un riesgo importante de salud pública. Estudio clínico patológico en conejos REDVET. *Revista Electrónica de Veterinaria.* 12(10): 1-12, Veterinaria Organización Málaga, España Recuperado de: https://www.redalyc.org/pdf/636/63621921007.pdf

Resistencia al mercurio de bacterias aisladas de suelo contaminado

Cruz Colín María del Rocío[1], Domínguez Hernández Luis Brayan[1], Morales García María del Rosario Jovita[2], Castañeda Briones María Teresa[1], Chávez Martínez Margarita[1], Espinoza Castañeda Marisol[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

[2]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Querétaro. Instituto Politécnico Nacional (IPN). Departamento de Investigación e Innovación Científica y Tecnológica. Cerro Blanco # 141, Col. Colinas del Cimatario. Querétaro. CP 76090. México.

*Autor para correspondencia: ccmr@azc.uam.mx ORCID *: 0001-9358-6861

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Resistencia bacteriana,
Mercurio
agar MM

Keywords:
Bacterial resistance,
Mercury
MM agar

RESUMEN

En este trabajo se determinó la resistencia al mercurio de 29 cepas bacterianas aisladas de un suelo con actividad minera del estado de Querétaro. Se determinó su morfología microscópica y su respuesta a la tinción Gram, resultando que 17 cepas fueron bacilos cortos Gram (+), 8 fueron bacilos cortos Gram (-), 3 fueron bacilos largos Gram (+) y 1 fueron bacilos esporulados Gram (+). Las concentraciones de mercurio probadas fueron 50, 100, 150 y 200 ppm. Para determinar la resistencia al mercurio de las bacterias, se utilizó la técnica de presencia y tamaño de halos de inhibición en placa al ser expuestas a las diferentes concentraciones de soluciones de $HgCl_2$. Todas las cepas fueron resistentes a varias concentraciones de mercurio, pero cinco de ellas fueron resistentes a todas las concentraciones de mercurio probadas, por lo que pueden tener un potencial uso para el tratamiento de suelos y aguas contaminados.

ABSTRACT

In the present work, the resistance to mercury of 29 bacterial strains isolated from a soil with mining activity from Queretaro State was determined. Their microscopic morphology was determined as well as their response to Gram Staining. As result, 17 strains presented Gram-positive short rods, eight were Gram-negative short rods, three were Gram-positive long rods and one was Gram-positive sporulating bacilli. The concentrations of mercury tested were 50, 100, 150 and 200 ppm. In order to determine the resistance to mercury of the bacteria, the presence and inhibition halos size on plate were exposed to the different concentrations of $HgCl_2$ solutions. All strains were resistant to some concentrations of mercury. However, five of them were resistant to all concentrations of mercury tested; hence these have a potential use for the treatment of both contaminated soil and water.

Introducción

El mercurio (Hg) puede llegar al ambiente a través de procesos naturales como la actividad volcánica, depósitos minerales, incendios forestales, emisiones oceánicas y desgasificación de la corteza terrestre. Sin embargo, el mayor aporte proviene de las actividades antropogénicas, principalmente la minería y la combustión industrial (Cabriales, 2017).

Algunos estudios indican que los niveles base de la presencia natural del mercurio en el ambiente son generalmente bajos, excepto en las inmediaciones de sitios mineros, así como de plantas dedicadas a la fabricación de cloro y sosa cáustica mediante celdas de mercurio. La excesiva acumulación de metales pesados en tejidos vivos se ha convertido en uno de los principales problemas ambientales en la actualidad (Yarto et al., 2004).

Por otro lado, es bien sabido que diversas formas de mercurio causan daños celulares dependiendo de la forma específica y la ruta de ingestión (Mahaffey, 2005). Los mecanismos de resistencia bacteriana al mercurio ya han sido estudiados y se sabe que tanto bacterias Gram (+) como Gram (-) son capaces de reducir al Hg(II) a la forma volátil y menos tóxica Hg (0) (Brown et al., 2003).

En la región de San Joaquín, localidad del Estado de Querétaro, se tiene un pasado de extracción de Hg, ya que durante el periodo de 1870 a 1930 se incrementó su extracción al requerirse para la amalgama con plata. Se ha revelado que desde los años sesenta se extraía cinabrio (fuente de Hg) utilizado como pigmento y en ciertas prácticas religiosas. El período de 1950 a 1970 fue el último en el que se extrajeron cantidades significativas de Hg, después de este período el mercado mundial disminuyó considerablemente, así como las operaciones mineras. Hoy las minas están abandonadas, sin embargo, la acumulación de Hg a partir de desechos producidos por la minería representa una fuente significativa de contaminación en ambientes acuáticos y terrestres en la región. Debido a lo anterior, se han realizado diversos estudios para determinar la presencia de microorganismos nativos que se adaptaron a la presencia de Hg. Cruz y col., 2012, aislaron una serie de cepas bacterianas a partir del suelo de la zona de San Joaquín. Las cepas aisladas fueron purificadas e identificadas como Bacillus sp, utilizando el Sistema VITEKMS (Biomerieux). Se demostró que dichas bacterias tenían diferentes grados de resistencia al mercurio y que podrían utilizar diferentes fuentes de carbono (Cruz et al., 2012).

La razón principal de este estudio es la de reactivar las cepas para ser utilizadas en procesos de biorremediación de suelos y aguas contaminadas tanto por mercurio como por otros metales pesados, tales como cadmio, así como establecer las concentraciones mínimas necesarias para su desarrollo.

Metodología

Obtención y aislamiento de las cepas bacterianas

Las 29 cepas estudiadas en este trabajo fueron proporcionadas por el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Querétaro, las cuales fueron aisladas a partir de un suelo contaminado con altos niveles de Hg, en la zona minera de San Joaquín, en el estado de Querétaro, México.

Resiembra de cepas

Preparación de medios de cultivo

Para la resiembra de las cepas se utilizaron placas de agar nutritivo (Marca BIOXON) las cuales fueron inoculadas por estría en placa, procedimiento que sirvió para comprobar su pureza. Después se inocularon en tubos de agar inclinado para mantener su viabilidad Para la preparación del agar nutritivo, primeramente, se calculó la cantidad de agua necesaria multiplicando el número de tubos o cajas Petri por el volumen que se requiere para cada uno, posteriormente se hicieron los cálculos para obtener los gramos de agar a utilizar por dicho volumen de agua previamente calculado utilizando las cantidades indicadas en la etiqueta. Posteriormente, se pesaron y se agregaron los gramos del medio de cultivo en un matraz Erlenmeyer junto con el agua destilada, calentando ligeramente y agitándo con una barra magnética. Para la esterilización del medio, se utilizó una autoclave a 121 °C y 1.1 atm durante 15 minutos.

Tinción de Gram

Preparación de frotis

Inicialmente se prepararon por duplicado frotis de cada una de las 29 cepas en estudio, luego se les aplicaron los colorantes y reactivos de la técnica de la tinción de Gram (Alcamo y Warner, 2014).

Observación microscópica

Los frotis preparados se observaron en un microscopio óptico, marca Zeiss, modelo 392575, comenzando con el objetivo 40X y después con el objetivo de inmersión 100X.

Pruebas de resistencia al mercurio

Para conocer la resistencia al mercurio de las bacterias en estudio, se utilizó el método de difusión en disco, en donde soluciones a diferentes concentraciones de Hg fueron probadas utilizando discos de papel filtro impregnados en placas Petri inoculadas con una suspensión celular de cada cepa, a una densidad óptica de entre 0.5 – 1.0, con la cual se aseguró la cantidad celular mínima necesaria para la prueba (Ruiz et al., 2001).

Preparación de las soluciones de mercurio

Para la preparación de las soluciones a diferentes concentraciones de mercurio, se preparó una solución tipo a una concentración de 250 ppm, pesando 0.0338 g de $HgCl_2$ en 100.0 mL de agua destilada. Posteriormente se tomaron 2.0 mL de la solución tipo y se diluyeron en 10.0 mL de agua para obtener la solución a 50 ppm de mercurio, siguiendo el mismo procedimiento para obtener las soluciones a diferentes concentraciones, como se indica en la tabla 1. Después de preparadas, las soluciones de mercurio se esterilizaron por filtración.

Tabla 1. Cantidades de la solución tipo para la preparación de las soluciones de mercurio.

Solución	mL de la solución tipo, diluidos en 10 mL de agua	Concentración final de mercurio en la solución (ppm)
Tipo	----	250
1	2	50
2	4	100
3	6	150
4	8	200

Preparación de las suspensiones bacterianas

Las suspensiones bacterianas se prepararon inoculando tubos con caldo nutritivo con tres asadas a partir de los cultivos puros de cada cepa e incubándolos a 37 °C durante 24 h.

Después del tiempo de incubación, se procedió a leer la absorbancia de los tubos de cultivos desarrollados en un espectrofotómetro UV-VIS (marca Shimadzu, modelo UV-1800) a una longitud de onda de 625 nm.

En la figura 1 se pueden observar los tubos de las suspensiones con la densidad celular o turbidez mínima necesaria para las pruebas de resistencia al mercurio.

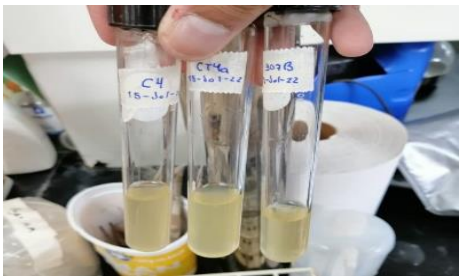


Figura 1. Suspensiones bacterianas desarrolladas para las pruebas.

Preparación del agar para las pruebas de resistencia al mercurio

El agar utilizado para las pruebas de resistencia al mercurio fue el agar MM, cuya composición se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición del agar MM .

Agar MM	
Reactivos	g/L
NH4Cl	0.75
K_2HPO_4	1.0
KH_2PO_4	2.0
$CaCl_2$	0.018
$MgSO_4$	0.5
$NaHCO_3$	0.02
Dextrosa	1.0
Agar natural	15.0

Para la preparación del medio, se disolvieron en agua destilada, uno a uno los componentes para evitar su precipitación, y al final al agregar el agar, se agitó el medio con calentamiento para su total disolución, antes de esterilizarlo en autoclave y proceder a vaciarlo en las cajas Petri; todo lo anterior en condiciones de esterilidad. Asimismo, se cortaron 120 discos de papel filtro de 1 cm de diámetro aproximadamente y se colocaron en una caja Petri de vidrio cubierta de papel de estraza, para su previa esterilización en autoclave.

Preparación de las cajas para las pruebas

Las pruebas que se realizaron consistieron en colocar las soluciones de mercurio a las concentraciones antes mencionadas (50, 100, 150 y 200 ppm), impregnadas en pequeños discos de papel filtro, sobre placas del agar, previamente inoculadas con las suspensiones bacterianas preparadas previamente con la ayuda de un asa triangular para que se cubriera toda la superficie de la caja.

Los discos de papel filtro fueron impregnados con las soluciones de mercurio, colocando 5.0 mL de cada solución en una pequeña caja Petri e introduciendo en ella los discos. Finalmente, con la ayuda de unas pinzas esterilizadas con alcohol se tomaron los discos de papel filtro impregnados en la solución de $HgCl_2$ correspondiente y se colocaron por duplicado en las cajas Petri, con una separación entre discos de aproximadamente 5 cm (Paniagua et al., 2003). En la siguiente figura se observa la colocación de los discos impregnados con las soluciones de mercurio, en las placas de agar MM.

Figura 2. Colocación de los dicos saturados con las soluciones de mercurio en las cajas Petri.

Las cajas con agar MM y los discos impregnados se muestran en la figura 3.

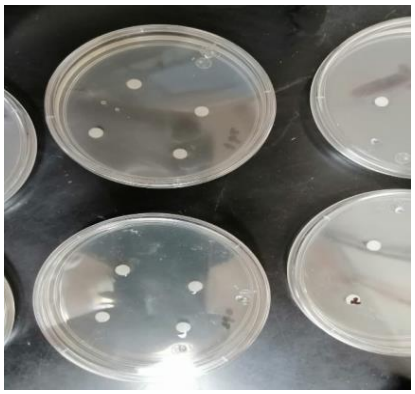


Figura 3. Placas de agar con los discos impregnados con las soluciones de mercurio.

Resultados y discusión

Tinción de Gram

Los resultados de la respuesta al Gram de las cepas demostraron que 17 fueron bacilos cortos Gram (+), 8 cepas fueron bacilos cortos Gram (-), 3 fueron bacilos largos Gram (+) y una cepa tuvo morfología de bacilos esporulados Gram (+). A continuación, por considerar que las cepas que fueron resistentes a las cinco concentraciones de mercurio probadas (cepas C1, C4, C7, T4A y 7A), son las de mayor interés en este trabajo, se presentan sus fotografías con la morfología microscópica encontrada. La nomenclatura de cada cepa, es con la que fueron etiquetadas durante su aislamiento a partir del suelo.

Cepa C1 Bacilos esporulados Gram (+)

Figura 4. Cepa C1 Bacilos esporulados Gram (+).

Cepa C4 Bacilos cortos Gram (+)

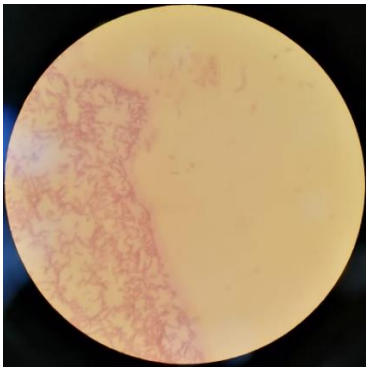


Figura 5. Cepa C4 Bacilos cortos Gram (+).

Cepa C7 Bacilos cortos Gram (+)

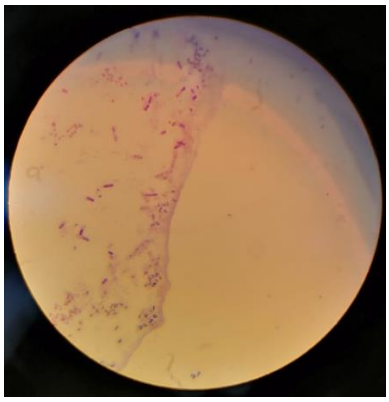


Figura 6. Cepa C7 Bacilos cortos Gram (+).

Cepa T4A Bacilos largos Gram (+)

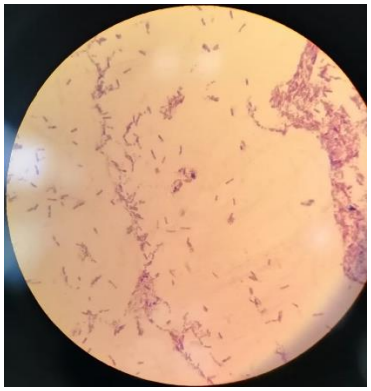


Figura 7. Cepa T4A Bacilos largos Gram (+).

Cepa 7A Bacilos cortos Gram (-)

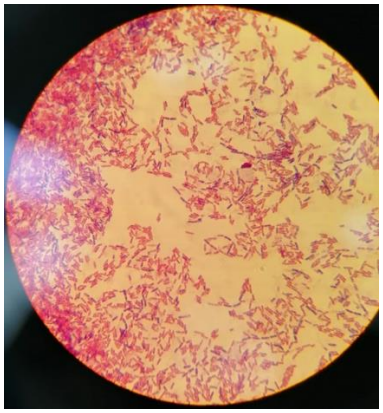


Figura 8. Cepa 7A Bacilos cortos Gram (-).

Pruebas de resistencia al mercurio

Determinación de halos de inhibición

La resistencia al mercurio se relacionó con el tamaño de los halos de inhibición (en cm) obtenidos con cada una de las concentraciones probadas, de tal manera que las cepas se clasificaron con la escala que se indica a continuación:

$$0\ cm \geq Muy\ resistentes > 0.5\ cm$$

$$0.5\ cm \geq Resistentes > 1\ cm$$

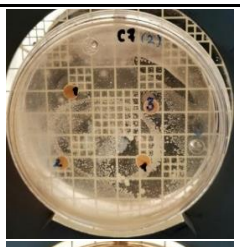
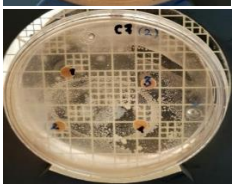
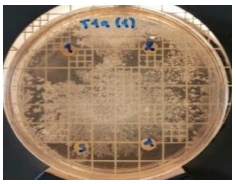
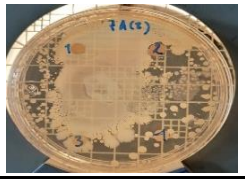
$$1\ cm \geq No\ resistentes$$

Esta clasificación, está basada en el radio del halo de inhibición que tengan las bacterias a las diferentes concentraciones de mercurio. Este tipo de pruebas dan como resultado datos cualitativos relacionados con la especie bacteriana, el tipo de agente antimicrobiano y su concentración (Ruiz et al., 2001).

Se obtuvieron 18 cepas resistentes a 50 ppm de mercurio, 14 resistentes a 100, 13 resistentes a 150, 8 resistentes a 200 y cinco cepas fueron resistentes a las cuatro concentraciones de mercurio probadas, las cuales fueron C1, C4, C7, T4A y 7A.

En la siguiente tabla se presentan los resultados en cuanto al tamaño de los halos obtenidos cuando las cepas C1, C4, C7, T4A y 7A, fueron expuestas a 50, 100, 150 y 200 ppm de $HgCl_2$.

Tabla 3. Halos de inhibición obtenidos y resistencia de las cepas C1, C4, C7, T4A y 7A. (*MR= Muy Resistente).

Cepa	$HgCl_2$ (ppm)	Radio del halo (cm)	Vista del halo de inhibición	Resistencia
C1	50	0		MR
	100	0		MR
	150	0		MR
	200	0		MR
C4	50	0		MR
	100	0		MR
	150	0		MR
	200	0		MR
C7	50	0		MR
	100	0		MR
	150	0		MR
	200	0		MR
T4A	50	0.3		MR
	100	0.3		MR
	150	0		MR
	200	0		MR
7A	50	0		MR
	100	0		MR
	150	0		MR
	200	0		MR

Conclusiones

Se logró reactivar y determinar la viabilidad de las cepas en estudio, después de un largo periodo de tiempo.

Los resultados de esta investigación indicaron que las cepas en estudio tienen la capacidad de desarrollarse en presencia de cloruro de mercurio, ya que 18 cepas fueron resistentes a 50 ppm de mercurio, 14 resistentes a 100, 13 resistentes a 150, 8 resistentes a 200 y cinco cepas fueron resistentes a las 4 concentraciones de mercurio probadas (50, 100, 150 y 200 ppm), por lo que se determinó que estas son las concentraciones mínimas de mercurio a las cuales se pueden desarrollar.

Éstos resultados son preliminares, ya que no se obtuvo la cantidad mínima inhibitoria, sino que solo fue una determinación cualitativa con una escala referida al tamaño de halo de inhibición desarrollado en placas de agar. Por lo que el trabajo a futuro, será la determinación cuantitativa del grado de resistencia al mercurio de estas cepas. Sin embargo, resulta importante conocer que las cepas poseen esa capacidad, ya que podrían ser utilizadas en procesos de biotratamientos de suelos mineros y aguas contaminadas con mercurio, pudiendo ser los del mismo sitio de donde fueron aisladas en el estado de Querétaro.

Agradecimientos

Agradecemos a la Dra. María del Rosario Jovita Morales García, por haber proporcionado las cepas en estudio, así como al M. en C. Miguel Ávila Jiménez, por su colaboración en la parte experimental de este trabajo.

Referencias

Alcamo, E. y Warner, J.M. (2014). Microbiology. Schaum´s OUTLINES. 2ª. Edición. McGraw Hill.

Brown, N.L., Stoyanov, J.V., Kidd, S.P. y Hobman, J.L. (2003). The MerR family of transcriptional regulators. *FEMS Microbiol Rev.* 27,145–163.

Cabriales, S.A. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Especial Biotecnología e Ingeniería Ambiental.* 1, 28-34.

Cruz, M.J.A., Enríquez, F.J., Cruz, H.A., García, M.R., Solís, V.S., Hernández, S.G., Jones, H.G. y Campos-Guillén, J. (2012). Isolation and characterization of mercury resistant *Bacillus* sp. from Soils with an extensive history as substrates for mercury extraction in Mexico. *Geomicrobiology Journal*. 30, 454–461.

Mahaffey, K.R. (2005). Mercury exposure. Medical and Public Health Issues. Transact Am Clin Climatol Association. 116,127–154.

Paniagua, C.G.L., Monroy, P.E., Vaca, P.S. y González, A.S.E. (2003). Resistencia a antibióticos y metales pesados en cepas de *Staphylococcus aureus*. *Revista Médica del Hospital General de México. 66*(1): 13-21.

Ruiz, J.D. Ramírez, N.F. y Arroyave, O. (2001). Determinación de concentraciones inhibitorias mínimas a algunos antibióticos de las bacterias aisladas de glándula mamaria bovina en San Pedro de los Milagros, Antioquia. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias. 14*: (2), 143-154.

Yarto, M., Gavilán, A. y Castro, J. (2004). La contaminación por mercurio en México. *Gaceta Ecológic*a. Pp. 21-34.

Química de Medicamentos y Salud

Potencial actividad antigiardiásica y tricomonicida de dos nitro-bencimidazoles, que inhiben a las enzimas glucosa-6-fosfato deshidrogenasa::6-fosfogluconolactonasa y triosafosfato isomerasa

Gómez-Manzo Saúl[1], Calderón-Jaimes Ernesto[2], Ortega-Cuellar Daniel[3], Martínez-Rosas Víctor[1,4], Castañón-Alonso Sandra Luz[2], Hernández-Ochoa Beatriz[2]*

[1]Laboratorio de Bioquímica Genética, Instituto Nacional de Pediatría, Secretaría de Salud, Ciudad de México 04530, México.
[2]Laboratorio de Inmunoquímica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Secretaría de Salud, Ciudad de México 06720, México.
[3]Laboratorio de Nutrición Experimental, Instituto Nacional de Pediatría, Secretaría de Salud, Ciudad de México 04530, México.
[4]Programa de Posgrado en Biomedicina y Biotecnología Molecular, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 11340, México.

Autor para correspondencia: beatrizhb_16@hotmail.com ORCID: 0000-0003-3939-6930

Recibido:
28/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Antiparasitarios, bencimidazoles, inhibición

Keywords:
Antiparasitics, benzimidazoles, inhibition

RESUMEN

Giardia lamblia y *Trichomonas vaginalis*, son parásitos que infectan el intestino y el tracto genital-urinario del humano respectivamente, con alta incidencia en países en desarrollo. El metronidazol, se usa para tratar estos parásitos. Sin embargo, su efectividad ha disminuido debido a la aparición de cepas resistentes, generando la necesidad de desarrollar nuevos antiparasitarios. En este trabajo, sintetizamos cinco compuestos de tipo 2-mercaptobencimidazol (**H-BZM1**, **H-BZM2**, **H_2N-BZM6**, **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**), se estudió su actividad antigiardiásica y tricomonicida, y su efecto inhibitorio en la enzima triosafosfato isomerasa (TPI) y glucosa-6-fosfato deshidrogenasa::6-fosfogluconolactonasa (G6PD::6PGL). Además, mediante estudios *in silico* se predijeron las posibles zonas de interacción. Así identificamos dos potentes compuestos (**O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**), que inhiben las enzimas de ambos parásitos, disminuyen su viabilidad, y presentan baja toxicidad en células Caco-2 y HT29. Estos resultados demuestran que las enzimas TPI y G6PD::6PGL son dianas terapéuticas de los compuestos, lo cual contribuye a su efecto antiparasitario.

ABSTRACT

Giardia lamblia and *Trichomonas vaginalis* are parasites that infect the intestine and urinary genital tract humans, respectively, with a high incidence in developing countries. Metronidazole is used to treat these parasites. However, its effectiveness has decreased due to the appearance of resistant strains, increasing the need to develop new antiparasitic. In the present work, five 2-mercaptobenzimidazole-type compounds (**H-BZM1, H-BZM2, H_2N-BZM6, O_2N-BZM7**, and **O_2N-BZM9**) were synthesized, their antigiardial and trichomonicide activity were evaluated, as well as its inhibitory effect on the enzymes triosephosphate isomerase (TPI) and glucose-6-phosphate dehydrogenase::6-phosphogluconolactonase (G6PD::6PGL). In addition, by *in silico* studies predicted the possible zones of interaction of the compounds. Two potent compounds (**O_2N-BZM7** and **O_2N-BZM9**) were identified, which inhibit the enzymes of both parasites, they also decrease the viability of the parasites and have low toxicity in Caco-2 and HT29 cells. These results demonstrate that the enzymes TPI and G6PD::6PGL are therapeutic targets of the compounds, contributing to their antiparasitic effect.

Introducción

Las infecciones parasitarias se encuentran ampliamente distribuidas en el mundo y constituyen uno de los principales problemas de salud pública que afectan principalmente a países en desarrollo, la OMS considera que los parásitos pueden ser una de las principales causas de morbilidad, que afecta a una gran parte de la población. En América Latina las enfermedades parasitarias presentan una alta prevalencia debido a múltiples factores fisiológicos, inmunológicos, genéticos y nutricionales, que de acuerdo con las condiciones socioeconómicas y culturales de una población favorecen la presencia de estas enfermedades (Theel y Pritt 2016). Existen varios protozoarios de importancia clínica como *Giardia lamblia*, parasito intestinal que pone en peligro el crecimiento y el desarrollo infantil, este organismo causa desnutrición y anemia (Giallourou et al., 2023). Y el parásito *Trichomonas vaginalis*, causa la enfermedad de transmisión sexual no viral más común en todo el mundo (Alderete y Chan 2023); se ha reportado que en las mujeres la incidencia es más alta en comparación con los hombres (Govender et al., 2023).

El tratamiento farmacológico de estas parasitosis consiste en la administración de nitroimidazoles como el metronidazol, que en su forma reducida provoca la modificación en la estructura helicoidal del DNA de los parásitos con ruptura de sus hebras y pérdida de sus funciones (Ordoñez-Quiroz et al., 2023). Sin embargo, la existencia de cepas resistentes a este fármaco y otros nitroimidazoles es la principal causa de falla en el tratamiento (Graves et al., 2023). Teniendo en cuenta la falta de actividad del metronidazol contra *G. lamblia* y *T. vaginalis*, es urgente desarrollar nuevos fármacos para tratar estas parasitosis. En este contexto, los inhibidores de la bomba de protones (IBP) se utilizan ampliamente en la práctica clínica y se ha propuesto que el omeprazol es un potencial fármaco para el tratamiento de varias enfermedades, incluida la giardiasis. Se ha demostrado que el omeprazol muestra efectos citotóxicos en *G. lamblia* y uno de los blancos es la enzima glucolítica triosafosfato isomerasa (TPI) (García-Torres et al., 2016). Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue diseñar y sintetizar una serie de cinco compuestos denominados **H-BZM1**, **H-BZM2** **H_2N-BZM6**, **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**, cuya estructura base es el núcleo heterocíclico de los IBP, sin embargo, portan diferentes sustituyentes tanto en el anillo de bencimidazol como en el anillo de piridina. Los compuestos se sintetizaron, purificaron y caracterizaron. Además, evaluamos tanto su actividad antigiardiásica y tricomonicida, como su propiedad de inactivar dos enzimas importantes en el metabolismo y supervivencia de los parásitos.

La enzima triosafosfato isomerasa de *G. lamblia* (GlTPI), así como la enzima glucosa 6 fosfato deshidrogenasa::6 fosfoglunolactona de *G. lamblia* (G6PD::6PGL) y de *T. vaginalis* (TvG6PD::6PGL). Demostramos que **O2N-BZM7** y **O2N-BZM9** mostraron una mayor actividad antigiardiasica y tricomonicida y baja toxicidad en las células Caco-2 y HT29. Este hallazgo constituye un potencial punto de partida para nuevos fármacos antiparasitarios, que se pueden explorar como futuros fármacos candidatos con mayor eficacia, efectividad y menos efectos secundarios.

Metodología

Procedimiento general para la síntesis de los compuestos bencimidazólicos

Los cinco compuestos **H-BZM1**, **H-BZM2** **H_2N-BZM6**, **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** se sintetizaron siguiendo la metodología previamente reportada (Hernández-Ochoa et al., 2020; 2022). Primero se prepararon los precursores de tipo tiol, mediante la reacción entre el 2-mercapto-5-bencimidazol y la 2-clorometilpiridina en medio básico y 1,2-dimetoxietano, la mezcla se agitó durante 8 horas a 50 °C, posteriormente la reacción se extrajo con $CHCl_3$. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, con acetato de etilo:hexano. Después, se llevó a cabo la oxidación del grupo tioéter con ácido 3-cloroperoxibenzoico; la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (CCF). Una vez completada la reacción, la mezcla se trató con bicarbonato de sodio y se extrajo con $CHCl_3$. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando CH_2Cl_2:hexano, el producto final se obtuvo como un sólido amarillo pálido.

Las estructuras químicas tanto de los intermediarios como de los productos finales se confirmaron por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), los espectros de ^{1}H RMN y ^{13}C RMN se obtuvieron en el equipo Varian 600 MHz AR Premium Compact a 150 MHz y corresponden con las estructuras sugeridas (Hernández-Ochoa *et al.*, 2020). Los compuestos se almacenaron a 4 °C hasta su uso.

Estudio *in vitro* de la actividad antiparasitaria

Para evaluar la actividad antiparasitaria de los compuestos se utilizó la cepa WB de *G. lamblia* (ATCC 30957), un inoculó de 5×10^4 trofozoítos, se incubaron por 48 h a 37 °C en medio TYI-33 suplementado con 10% de suero fetal bovino (Gibco™), se siguió el método de resiembra (Rufino-González et al., 2019).

Además, se utilizó la cepa de *T. vaginalis* Donne (ATCC 30236) y un inoculo de 39, 000 trofozoítos, se incubó en medio de cultivo TYM suplementado con 10% de suero de caballo (Gibco™) se siguió el método descrito por Alves et al. 2022. Los trofozoítos se incubaron en presencia de los compuestos a una concentración de 15, 31, 62, 125, 250 y 500 µM en un volumen final de 1.5 mL. Al final de la incubación, los trofozoítos viables se contaron con la técnica de azul de tripán. Cada compuesto se ensayó por duplicado en tres experimentos independientes. Se incluyó un control negativo (medio de crecimiento + DMSO + parásitos). La concentración inhibitoria 50% (IC_{50}) se empleó como parámetro para la actividad biológica.

Actividad citotóxica

Se cultivaron células Caco-2 (ATCC HTB-37) y HT-29 (ATCC HHTB-38) en medio de cultivo DMEM (Gibco™) suplementado con 10 % de suero fetal bovino (Gibco™), a partir de un cultivo confluente se preparó un inoculo de 1×10^5 células en placas de cultivo de 96 pocillos y se incubaron durante 24 h a 37 °C y 5% de CO_2. Después de la incubación, se añadieron 100 µl/pocillo de los compuestos a 15, 31, 62, 125, 250 y 500 µM y las placas se incubaron durante 48 h. Después se evaluó la viabilidad celular mediante el kit Cell Proliferation Kit II (XTT; St Louis, MO, EE. UU.). Las placas se analizaron en un lector de microplacas a 492 nm (Thermo Labsystem multiskan Ascent). Además del control negativo (células no tratadas), se añadieron como controles: DMSO (sigma aldrich) al 0.3 % y MTZ (sigma aldrich) a 100 µM. Los valores de CCI_{50} se determinaron mediante la función de regresión no lineal de GraphPad Prism versión 6.04 para Windows, GraphPad Software.

Estudio *in vitro* de inactivación enzimática

Purificación de las proteínas recombinantes GlTPI, GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL

Las enzimas recombinantes GlTPI, GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL se expresaron y purificaron de acuerdo a lo previamente reportado (Enríquez-Flores et al. 2011, Morales-Luna et al., 2021, Martínez-Rosas et al., 2022). Brevemente, las bacterias que contenían el plásmido para cada una de las enzimas se cultivaron en medio LB (Sigma-aldrich) complementado con 0.1 mg/mL de ampicilina (Sigma-aldrich) y se incubaron a 37 °C. Cuando el cultivo alcanzó A_{600} = 0.8, se indujo utilizando 0.4 mM IPTG (Sigma-aldrich) y se incubó 12 h a 30 °C con agitación a 180 rpm. Después, las bacterias se cosecharon por centrifugación (10,000 × *g*, 15 min) y se suspendieron en 40 mL de tampón de lisis, pH 8.0 (Tris 50 mM, NaCl 50 mM, β-mercaptoetanol 5 mM y fluoruro de fenilmetilsulfonilo 1 mM). La suspensión bacteriana se lisó por sonicación y se centrifugó a 9,000 *x g*, 1 h a 4°C. La purificación de proteínas se realizó con la resina Profinity Ni^{2+} (Bio-Rad). La secuencia de etiqueta His se eliminó de las proteínas mediante incubación con TEVP en una proporción molar de 30:1 (proteína/TEVP) a temperatura ambiente durante 17 h en solución de digestión, pH 8.0 (Tris 50 mM, ácido etilendiaminotetraacético 0.5 mM y ditiotreitol 1 mM). La concentración de las enzimas se determinó espectrofotométricamente a 280 nm y las enzimas se utilizaron inmediatamente.

Ensayo de actividad enzimática

La actividad enzimática de la enzima GlTPI se determinó espectrofotométricamente (Enríquez-Flores et al., 2016), se siguió la conversión de gliceraldehído-3-fosfato (GAP) (Sigma-aldrich) en dihidroxiacetona fosfato (DHAP), se utilizó un sistema de acoplamiento con la enzima α-glicerol-3-fosfato deshidrogenasa (α-GDH), y se midió la oxidación de NADH a 340 nm. La mezcla de reacción estándar contenía GAP 1 mM, NADH 0.2 mM y 0.9 unidades/ml de α-GDH en buffer TE (trietanolamina 100 mM, EDTA 10 mM, pH 7,4). La reacción se inició añadiendo 5 ng/mL de GlTPI. La actividad del dominio G6PD de las proteínas GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL se midió espectrofotométricamente a 25 °C mediante la reducción de $NADP^+$ a 340 nm (Morales-Luna et al., 2021, Martínez-Rosas et al., 2022). El ensayo se realizó con 1 mL de mezcla de reacción estándar que contenía Tris-HCl 0.1 M, $MgCl_2$ 0.01 M, $NADP^+$ 1 mM y glucosa-6-fosfato (G6P) 1 mM a pH 8.3. La reacción se inició con la adición de 1 µg/mL de enzimas GlG6PD::6PGL o TvG6PD::6PGL.

Ensayos de inactivación enzimática

Para los ensayos de inactivación, las soluciones stock de los compuestos se prepararon al momento usando una concentración de 25 mM y dimetil sulfóxido (DMSO) como disolvente. Los ensayos de inactivación se realizaron incubando 0.2 mg/mL de las enzimas durante 2 h a 37 °C en buffer TE con concentraciones crecientes de los compuestos (0 a 500 µM). El DMSO se mantuvo al 5% durante la incubación. Después del período de incubación, se midió la actividad enzimática extrayendo una alícuota de cada condición experimental, como se describió anteriormente. Los resultados se expresaron en porcentaje de actividad frente a la concentración del compuesto.

Caracterización espectroscópica

Ensayos de dicroísmo circular (DC)

Todos los ensayos espectroscópicos se llevaron a cabo a una concentración de proteína de 0.2 mg/mL. Los cambios en la estructura secundaria de las proteínas se determinaron mediante dicroísmo circular (DC) en un

espectropolarímetro Jasco-810. Para los experimentos de DC, las enzimas se suspendieron en buffer de fosfato 50 mM (buffer P), pH 7.4, y se incubaron con los compuestos durante 2 h a 37 °C.

Posteriormente se realizaron exploraciones espectrales de 190 a 280 nm a intervalos de 0.1 nm a 25 °C. Todos los datos de DC se reportaron como elipticidad molar. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Ensayos de fluorescencia intrínseca

Se analizaron los cambios en la estructura terciaria siguiendo la fluorescencia intrínseca de las enzimas en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS-55 (Perkin-Elmer, Wellesley, MA, EE. UU.). Las proteínas se ajustaron a 0.1 mg/mL en buffer P, y se incubaron con los compuestos durante 2 h a 37 °C. Después de la incubación, las muestras se excitaron a 280 nm y se registraron los espectros de emisión de 300 a 500 nm. El espectro final que se obtuvo fue el promedio de cinco escaneos.

Estudio de acoplamiento molecular

Realizamos un análisis de acoplamiento molecular ciego, se utilizó la estructura de la enzima GlTPI con código PDB 4BI7, y los modelos de las proteínas G6PD::6PGL de *G. lamblia* y *T. vaginalis*, obtenidos mediante modelado por homología generados por Morales-Luna et al. (2021) y Martínez-Rosas et al. (2022). Las coordenadas atómicas de las enzimas se enviaron al servidor PDBsum (PDBsum-EMBL-EBI) para adicionar los hidrógenos a la estructura. Las estructuras de los ligandos se crearon con el software ACD/ChemSketch (Freeware) 2020.2.0 y con el software UCSF Chimera 1.16. Para identificar todas las interacciones en las proteínas, se utilizó el servidor SwissDock (http://www.swissdock.ch/docking).

Resultados y discusión

Síntesis de los compuestos bencimidazólicos para mejorar su actividad antiparasitaria

El objetivo durante la síntesis de los compuestos fue realizar modificaciones estructurales a la molécula omeprazol para optimizar su actividad antiparasitaria, de esta forma se sintetizó una serie de cinco compuestos, denominados **H-BZM1**, **H-BZM2**, **H_2N-BZM6**, **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** (Figura 1). Estos compuestos contienen el andamiaje de los inhibidores de la bomba de protones (2-mercaptobencimidazoles), pero con sustituyentes tales como hidrógeno, amino y nitro unidos en la posición 5 del anillo de bencimidazol.

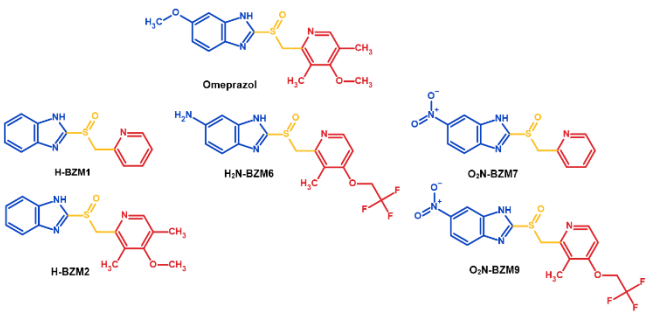
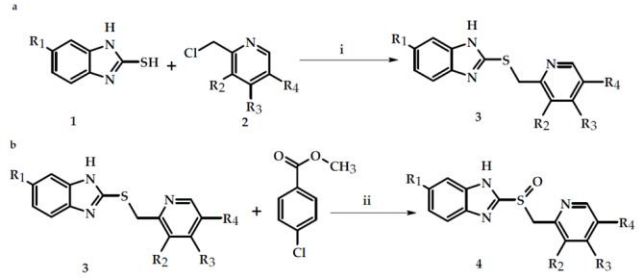


Figura 1. Serie de compuestos análogos al omeprazol. En la imagen se muestra la estructura base del omeprazol. En color azul el anillo de bencimidazol y en color rojo el anillo de piridina.

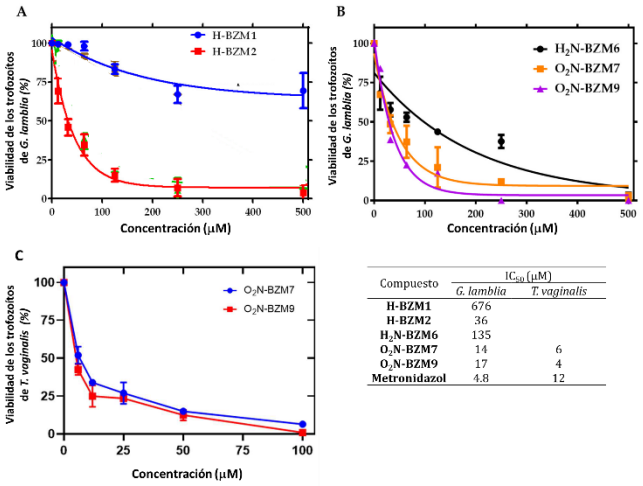
La síntesis de compuestos se llevó a cabo según lo reportado por Hernández-Ochoa *et al.*, 2020, esquema 1. Los compuestos se obtuvieron con rendimientos entre 70% y 85%, en estado sólido. Los espectros de ^{1}H RMN y ^{13}C RMN corresponden con las estructuras sugeridas (Hernández-Ochoa *et al.*, 2020).

Esquema 1. Método general de síntesis de los compuestos. (**a**) Obtención de intermediarios preparados por sustitución nucleofílica entre el 2-mercapto-5-metilbencimidazol (**1**) y la 2-clorometilpiridina (**2**) en medio alcalino. (**b**) Oxidación del grupo tioéter (**3**) con ácido *p*-cloro-perbenzoico.



Ensayo *in vitro* de actividad antiparasitaria

Para evaluar la actividad antiparasitaria de los compuestos, se realizaron curvas dosis-efecto y se determinó el porcentaje de trofozoítos viables de *G. lamblia* y *T. vaginalis*, después de la incubación a diferentes concentraciones con cada compuesto. Como se observa en la Figura 2A-B, todos los compuestos evaluados inhibieron la viabilidad de los trofozoítos de *G. lamblia* en diferentes grados. Se observa que a medida que aumenta la concentración de los compuestos la viabilidad disminuye, a partir de estas gráficas se calcularon los valores de IC_{50}. Para los compuestos con un átomo de hidrógeno en la posición 5 del anillo de bencimidazol, los valores de IC_{50} fueron: 676 µM para **H-BZM1**, 36 µM para **H-BZM2**; mientras que con **H_2N-BZM6,** cuya estructura posee un grupo amino en la posición 5, mostró un valor IC_{50} de 135 µM (Figura 2B).



Compuesto	IC50 (µM)	
	G. lamblia	*T. vaginalis*
H-BZM1	676	
H-BZM2	36	
H_2N-BZM6	135	
O_2N-BZM7	14	6
O_2N-BZM9	17	4
Metronidazol	4.8	12

Figura 2. Actividad antigiardiásica y tricomonicida de los compuestos bencimidazólicos. Los trofozoítos de *G. lamblia* se incubaron en presencia de (**A**) **H-BZM1**, **H-BZM2, H_2N-BZM6**, **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** (**B**) Los trofozoítos de *T. vaginalis* se incubaron en presencia de **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**. Los valores representan la media ± desviación estándar de tres experimentos independientes.

Los mejores efectos antigiardiásicos se observaron con los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**, los cuales poseen un grupo nitro en el anillo de bencimidazol; los valores de IC_{50} fueron 14 µM y 17 µM, respectivamente. Con base en estos resultados, observamos que, a pesar de la similitud estructural en cuanto al anillo de piridina entre los compuestos **H_2N-BZM6** y **O_2N-BZM9**, estos mostraron diferencias en sus actividades biológicas, lo que indica la importancia de los sustituyentes en el anillo bencimidazol. De acuerdo con esto, el compuesto **O_2N-BZM9** exhibió una actividad aproximadamente ocho veces mayor que **H_2N-BZM6** contra *G. lamblia*. Este aumento del efecto antigiardiásico obtenido con el compuesto **O_2N-BZM9** probablemente se debe a la presencia del grupo nitro, cuyo grupo podría estar implicado en el metabolismo redox, afectando la supervivencia de los trofozoítos de forma similar al mecanismo observado con metronidazol (MTZ) (Ordoñez-Quiroz A et al., 2018). De forma similar los compuestos **H-BZM1** y **O_2N-BZM7**, ambos poseen en el anillo de piridina solo átomos de hidrogeno, mientras que en el anillo de bencimidazol, **O_2N-BZM7** posee un grupo nitro en la posición 5, una vez más observamos que este grupo resulta ser esencial para aumentar la actividad antigiardiásica, lo que explica por qué el compuesto **H-BZM1** es 48 veces menos activo que **O_2N-BZM7** en cuanto a la actividad antigiardiásica.

El cribado de la actividad tricomonicida se realizó solo con los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9,** estos compuestos mostraron el potencial de reducir la viabilidad de los trofozoítos de *T. vaginalis* en un 100% a una concentración de 100 µM después de 24 h (Figura 2C). A partir del gráfico de porcentaje de viabilidad se calcularon los valores de IC_{50}, y se determinó un valor de 6 µM y 4 µM para **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**, respectivamente. Estos valores de IC_{50} determinados para *T. vaginalis* son inferiores a los determinados para *G. lamblia* (Tabla 1) Además, se utilizó como control positivo metronidazol, es importante notar que **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** mostraron un valor de IC_{50} menor que el metronidazol en *T. vaginalis*, mientras que en *G. lamblia*, el metronidazol mostró un valor de IC_{50} menor que los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**.

Efecto citotóxico de los compuestos sobre las células intestinales humanas Caco-2 y HT29

Ya que uno de los principales problemas en el desarrollo de nuevos fármacos es la alta toxicidad para las células de mamíferos, se realizó un ensayo para determinar el efecto citotóxico de los compuestos con potencial actividad antigiardiásica y tricomonicida (**O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9)**. Para ello, utilizamos cultivos de células Caco-2 y HT29 como modelo de epitelio intestinal y se determinaron los valores CC_{50} (concentración de compuesto que mata el 50% de las células) como se muestra en la Tabla 1, los resultados demuestran que los compuestos **O_2N-BZM7 y O_2N-BZM9**, tienen un efecto negativo en las células de mamíferos Caco-2 y HT-29, reduciendo la viabilidad aproximadamente el 50 % cuando las células se trataron con 500 µM de estos compuestos. Sin embargo, a 150 µM, donde la viabilidad de los trofozoítos de *G. lamblia* se abolió al 100 % (Figura 2B), observamos que la viabilidad de las células de mamíferos Caco-2 y HT29 se redujo en alrededor de un 20 % (Figura 3A y B).

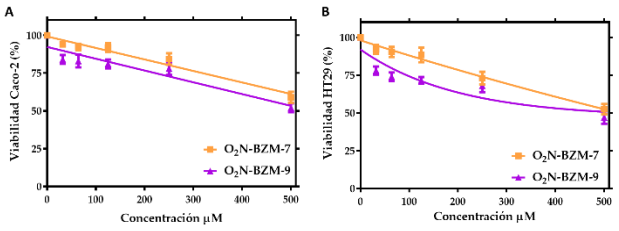


Figura 3. Efecto citotóxico en células humanas Caco-2 y HT29. Curvas dosis-respuesta para la viabilidad celular de (**A**) Caco-2 y (**B**) HT29 tratadas con **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**. Los datos mostrados representan el valor medio de tres experimentos independientes.

Además, se determinó el índice de selectividad (IS), cuyo valor demuestra la actividad diferencial de un compuesto puro, cuanto mayor es el valor del IS, más selectivo es hacia el patógeno; por lo tanto, es deseable tener un IS alto, que proporcione actividad antiparasitaria máxima con una toxicidad celular mínima.

Según el IS, los datos entre paréntesis que se muestran en la Tabla 1 indican que los compuestos poseen un alto grado de toxicidad selectiva contra *G. lamblia* y *T. vaginalis* en comparación con el fármaco metronidazol. Estos resultados nos alientan a proponer a **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** para su estudio y seguimiento como candidatos antigiardiásicos y tricomonicidas con toxicidad celular mínima.

Tabla 1. Actividad antigiardiasica y tricomonicida de los compuestos. El número entre paréntesis corresponden a la relación CC_{50}/IC_{50} (índice de selectividad).

Compuesto	IC_{50}		CC_{50}(IS)	
	G. lamblia	*T. vaginalis*	Caco-2	HT29
O_2N-BZM7	14	6	640 (45)	519(37)
O_2N-BZM9	17	4	663 (39)	622(36)
Metronidazol	4.8	12	19 (3.9)	265(52)

Estudio de inhibición enzimática

Determinación de la concentración inhibitoria 50 (IC_{50}) de los compuestos sobre las enzimas

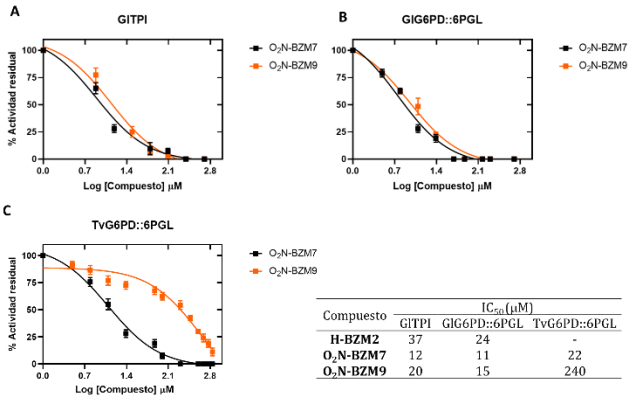
Con el objetivo de evaluar si las enzimas GlTPI, GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL son blancos de los compuestos, se realizaron ensayos de inhibición con las enzimas recombinantes de los parásitos y diferentes concentraciones de **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**.

La Figura 4 muestra la actividad residual de las enzimas después de incubar durante 2 h a 37 °C. Se observa que a medida que aumenta la concentración de los compuestos, la actividad residual de las enzimas disminuye.

La exposición de la enzima GlTPI a **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** indujo la abolición de la actividad enzimática de manera similar.

A partir de las gráficas de datos de actividad residual, se calcularon los valores IC_{50}; la eficacia de **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** fue particularmente notable porque las concentraciones requeridas para reducir la actividad de la enzima GlTPI en un 50% fueron 12 µM, y 20 µM, respectivamente Figura 4A.

Con respecto a la enzima GlG6PD::6PGL la eficacia de **O_2N-BZM7** para inactivarla fue particularmente notable con un valor de IC_{50} de 11 µM mientras que para el compuesto **O_2N-BZM9** se calculó un valor de 15 µM Figura 4B.



Compuesto	IC_{50} (µM)		
	GlTPI	GlG6PD::6PGL	TvG6PD::6PGL
H-BZM2	37	24	-
O_2N-BZM7	12	11	22
O_2N-BZM9	20	15	240

Figura 4. Ensayos de inactivación enzimática. Efecto de los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** sobre (**A**) GlTPI, (**B**) GlG6PD::6PGL, y (**C**) TvG6PD::6PGL. Los resultados se muestran como el valor medio de tres pruebas independientes.

Con respecto a los resultados obtenidos para la enzima TvG6PD::6PGL, se determinó que el compuesto que mostró una mejor IC_{50} fue **O_2N-BZM7** con un valor de 22 µM, mientras que el compuesto **O_2N-BZM9** mostro un valor de IC_{50} 11 veces mayor (240 µM) con respecto a **O_2N-BZM7** (Figura 4C). Es interesante señalar que estos dos compuestos poseen un grupo nitro en la posición 5 del anillo de bencimidazol; sin embargo, en el anillo de piridina es donde presentan diferentes sustituyentes. El compuesto **O_2N-BZM7** no tiene sustituyentes ya que posee solo hidrógenos, mientras que **O_2N-BZM9** posee un grupo metilo y un grupo trifluoroetoxi, que son grupos voluminosos, lo que probablemente afecta la interacción de este compuesto con la enzima, y en consecuencia presentan una menor inhibición.

Análisis de las alteraciones estructurales de las proteínas

Ensayos de dicroísmo circular

Para determinar si los compuestos inducen alteraciones en la estructura secundaria, lo cual conduce a la perdida de actividad de las proteínas, se realizaron ensayos de dicroísmo circular (DC). Primero se determinaron los espectros de las enzimas libre de compuesto, el cual se utilizó como control; posteriormente, se determinaron los espectros de las proteínas después de incubarlas con cada uno de los compuestos. Como se observa en la Figura 5A, el espectro de la enzima GlTPI en ausencia de los compuestos mostró un pico de absorción mínimo a 208 y 222 nm, señal correspondiente a estructuras hojas-β y α–hélices respectivamente. Cuando la enzima se incubó con los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** se observa que las absorciones se acercan al blanco, lo que indica que estos compuestos inducen una perdida en la estructura secundaria de la proteína.

Con respecto a los resultados con la enzima GlG6PD::6PGL (Figura 5B) y la enzima TvG6PD::6PGL (Figura 5C) los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** no indujeron alteraciones de la estructura secundaria, ya que no se observaron cambios significativos como lo indica la similitud de los espectros de DC de las enzimas G6PD::6PGL de *G. lamblia* y *T. vaginalis* sin compuestos. Con base en estos resultados, sugerimos que la pérdida de actividad en estas enzimas puede ser probablemente a nivel de estructura secundaria, terciaria. y/o estructura cuaternaria.

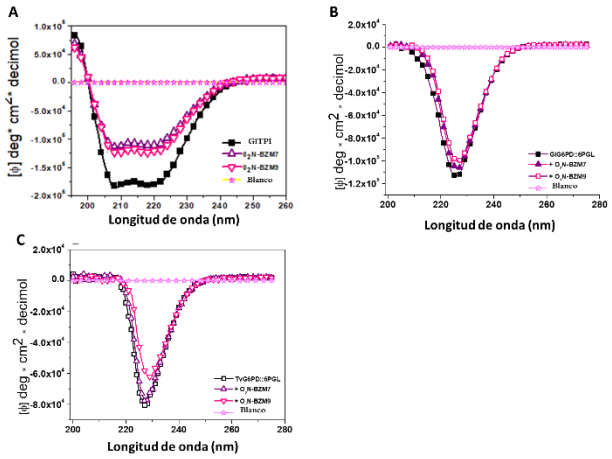


Figura 5. Espectros de dicroísmo circular UV lejano (DC) de la enzima (**A**) GlTPI, (**B**) GlG6PD::6PGL y (**C**) TvG6PD::6PGL. Los cambios en la elipticidad molar fueron monitoreados por DC. Los resultados mostrados son valores representativos de experimentos por triplicado.

Ensayos de fluorescencia intrínseca

Para determinar los cambios en la estructura terciaria de las proteínas después de incubarlas con los compuestos se realizaron ensayos de fluorescencia intrínseca (FI). La enzima GlTPI posee cuatro residuos de Trp/monómero, encontramos que la proteína GlTPI nativa sin inhibidores mostró un pico máximo de FI a 330 nm de 161 unidades arbitrarias (a.u.; Figura 6A), mientras que en presencia de **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**, la FI máxima fue de 107 y 72.6 a.u, respectivamente, lo que indica una reducción del 33% y el 55%, respectivamente, en comparación con la enzima GlTPI libre de compuestos. La disminución en la FI podría deberse al hecho de que los residuos de Trp se expusieron al medio después de la incubación con los compuestos e indujeron el despliegue de la estructura tridimensional nativa, lo que condujo a la perdida de actividad de la enzima GlTPI.

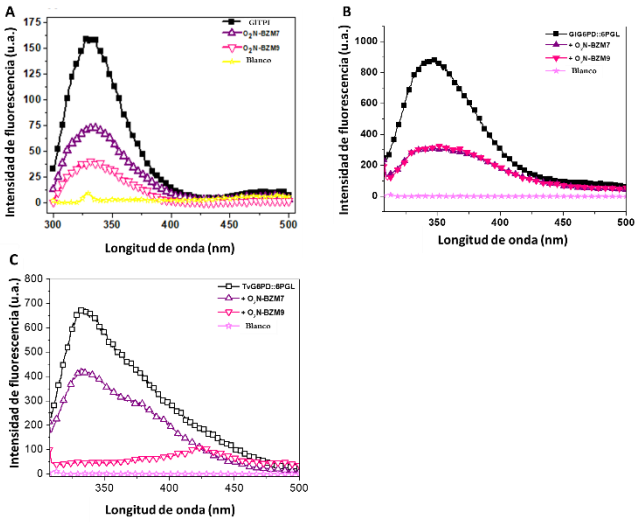


Figura 6. Espectros de emisión de fluorescencia intrínseca de la enzima (**A**) GlTPI, (**B**) GlG6PD::6PGL y (**C**) TvG6PD::6PGL en ausencia y presencia de los compuestos. Los datos se presentan como la media de tres experimentos.

La enzima GlG6PD::6PGL posee 8 Trp/monómero, la FI de la proteína GlG6PD::6PGL nativa sin inhibidores mostró un pico de absortividad a 350 nm, con una intensidad máxima de 900 u.a. (Figura 6B), mientras que en presencia del compuesto **H-BZM2** existe una reducción del 45% de la intensidad de la señal inicial en el pico máximo de fluorescencia, con los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**, se observó que la FI de la enzima GlG6PD::6PGL fue de 300 u.a., lo que indica una reducción del 67% en comparación con la enzima libre de compuestos.

Con respecto a la enzima TvG6PD::6PGL, esta enzima posee 9 Trp/monómero y el pico máximo de FI de la enzima nativa en ausencia de los compuestos fue de 700 u.a. (Figura 6C). Cuando la enzima TvG6PD::6PGL se incubó con el compuesto **O_2N-BZM7** se observa una reducción en la intensidad de fluorescencia del 57%, con una FI de 400 u.a., pero un mayor efecto negativo sobre la estructura terciaria se observó con el compuesto **O_2N-BZM9,** ya que la FI disminuyo prácticamente a cero (señal parecida al blanco), lo cual se relaciona con la actividad inhibitoria de estos compuestos sobre la proteína TvG6PD::6PGL, donde el mejor inhibidor fue **O_2N-BZM9**. En conjunto estos resultados nos muestras que los compuestos alteran la estructura terciaria de las proteínas, además, estos resultados se correlacionan con la pérdida de actividad catalítica y están en concordancia con los ensayos bioquímicos de inhibición enzimática.

Estudios de acoplamiento molecular

Para explorar los posibles sitios de unión de los compuestos con potencial actividad antiparasitaria (**O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9**) con las enzimas GlTPI y G6PD::6PGL de *G. lamblia* y la enzima G6PD::6PGL de *T. vaginalis*, realizamos un análisis de acoplamiento molecular ciego, para lo cual se utilizó la estructura de la enzima GlTPI con código PDB 4BI7, y los modelos de las proteínas G6PD::6PGL de *G. lamblia* y *T. vaginalis*, obtenidos mediante modelado por homología generados por Morales-Luna et al. (2021) y Martínez-Rosas et al. (2022). En la Figura 7 se muestran los resultados para la enzima GlTPI, el estudio *in silico* reveló dos zonas principales de interacción para los compuestos (Figura 7A). La primera zona se encontró cerca del residuo Cys14; en este bolsillo se identificaron 12 aminoácidos que interactúan con los compuestos Asn11, Lys13, Cys14, Asn15, Ser44, Gln65, Asn66, Ile93, Glu98, Arg99, Ile102 y Met103 (el número de aminoácidos corresponde a la secuencia TPI de *G. lamblia*); la segunda zona estaba cerca del residuo de Cys202. En el caso del cristal 4B17, Cys202 está mutado por el aminoácido alanina, y se identificaron 12 aminoácidos que interactúan con los compuestos Lys159, Met160, Trp162, Lys163, Val201, Ala202, Ala203, Glu204, Ala206, His208, Ile209.

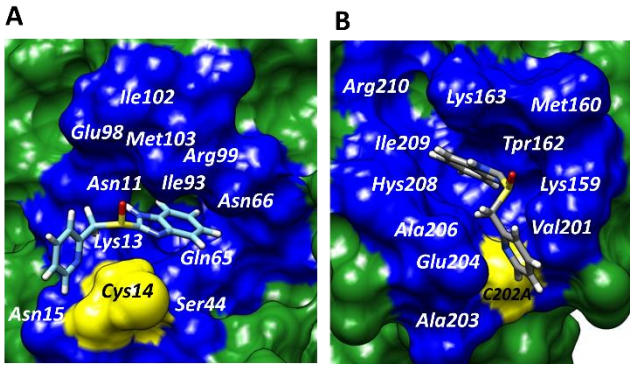


Figura 7. Predicciones de acoplamiento molecular entre la proteína GlTPI (PDB entry 4BI7con los compuestos. (A) Zona de interacción de los compuestos cerca de la Cys14. (C) Zona cerca de la Cys 202.

El acoplamiento realizado en toda la superficie de las enzimas GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL indicó que los compuestos se unen específicamente al dominio G6PD de las enzimas fusionadas. Otro hallazgo es que no se unen cerca de ningún residuo de cisteína presente en este dominio. Los sitios de unión representativos para cada compuesto se muestran en la Figura 8. El análisis de acoplamiento reveló una zona de interacción cerca del sitio catalítico en ambas enzimas para los compuestos. En esta zona se identificaron interacciones entre los compuestos y aminoácidos que participan en el correcto posicionamiento del NADP⁺ catalítico (Figura 8A, C), esta unión probablemente provoca que el NADP⁺ catalítico no se posicione correctamente y en consecuencia la actividad de las enzimas disminuya. Una segunda zona de interacción de los compuestos se encontró cerca del sitio de unión del NADP⁺ estructural de las enzimas, lo que posiblemente ocasiona también una alteración en la correcta posición del NADP⁺ estructural, lo que en consecuencia disminuye tanto la estabilidad de las enzimas GlG6PD::6PGL y TvG6PD::6PGL como su actividad.

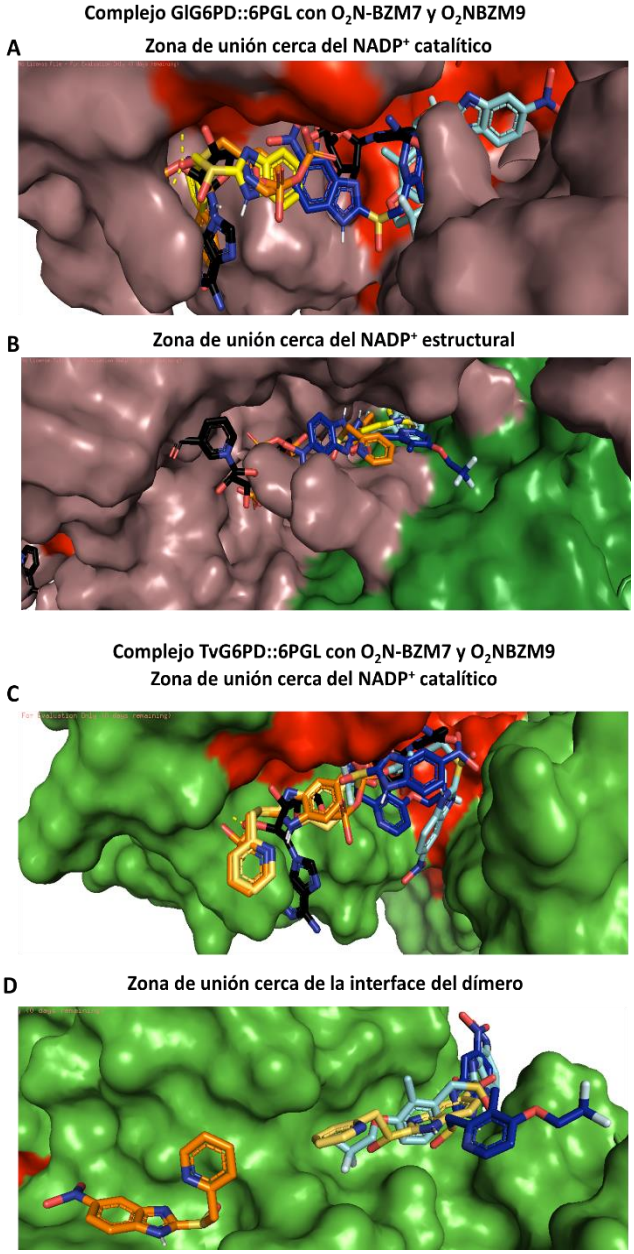


Figura 8. Predicciones de acoplamiento molecular entre la proteína (**A-B**) GlG6PD::6PGL y (**C-D**) TvG6PD::6PGL y los compuestos.

Conclusiones

Se informó la síntesis de cinco derivados de bencimidazol denominados **H-BZM1, H-BZM2, H_2N-BZM6, O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** con diferentes grupos sustituyentes vinculados al anillo de bencimidazol.

Los compuestos más activos fueron **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** con mayor actividad antigiardiásica (IC_{50}: 14 y 17 μM) y tricomonicida (IC_{50}: 6 y 4 μM) y con bajo efecto citotóxico sobre células de mamífero HT29 y Caco-2, la característica principal de estos compuestos es que poseen un grupo nitro en el anillo de bencimidazol. Además se propone que el posible mecanismo de acción de los compuestos es mediante la inhibición de las enzimas TPI y G6PD::6PGL de *G. lamblia*, así como la G6PD::6PGL de *T. vaginalis,* provocando alteraciones en la actividad enzimática, estructura secundaria, terciaria y estabilidad global de las proteínas.

Finalmente, como sugiere el estudio de acoplamiento molecular, los compuestos se posicionan en zonas que afectan la estabilidad y catálisis de las enzimas. Por lo anterior, los compuestos **O_2N-BZM7** y **O_2N-BZM9** son un potencial punto de partida para nuevos fármacos antiparasitarios.

Agradecimientos

Agradecemos por la asistencia técnica de María José Gómez-González, Ximena Gómez-González, Ana Gabriela Hernández-Ochoa, Paulina Hernández-Ochoa y Luis Daniel Bernal-Albarrán.

Agradecemos por el financiamiento al programa de Fondos Federales, Hospital Infantil de México Federico Gómez (HIM/2019/036 SSA. 1595) y al programa E022, Instituto Nacional de Pediatría, Ciudad de México, México (Recursos Fiscales para la Investigación INP 021/2022).

Referencias

Alderete, J. F., Chan, H. (2023). Point-of-Care Diagnostic for *Trichomonas vaginalis*, the Most Prevalent, Non-Viral Sexually Transmitted Infection. *Pathogens (Basel, Switzerland), 12*(1), 77. doi.org/10.3390/pathogens12010077

Alves, M. S. D., Sena-Lopes, Â., das Neves, R. N., et al. (2022). *In vitro* and *in silico* trichomonacidal activity of 2,8-bis(trifluoromethyl) quinoline analogs against *Ticomonas Vaginales. Parasitology Reserarch*, 121(9). 2697-–2711. doi.org/10.1007/s00436-022-07598-1

Enríquez-Flores, S., Rodríguez-Romero, A., Hernández-Alcántara, G., et al. (2011). Determining the molecular mechanism of inactivation by chemical modification of triosephosphate isomerase from the human parasite *Giardia lamblia*: a study for antiparasitic drug design. *Proteins*, *79*(9), 2711–2724. doi.org/10.1002/prot.23100

García-Torres, I., de la Mora-de la Mora, I., Marcial-Quino, J., et al. (2016). Proton pump inhibitors drastically modify triosephosphate isomerase from *Giardia lamblia* at functional and structural levels, providing molecular leads in the design of new antigiardiasic drugs. *Biochimica et biophysica acta*, *1860*(1 Pt A), 97–107. doi.org/10.1016/j.bbagen.2015.10.021

Giallourou, N., Arnold, J., McQuade, E. T. R., et al. (2023). Giardia hinders growth by disrupting nutrient metabolism independent of inflammatory enteropathy. *Nature communications*, *14*(1), 2840. doi.org/10.1038/s41467-023-38363-2

Govender, V., Moodley, D., Naidoo, M., et al. (2023). High incidence of asymptomatic genital tract infections in pregnancy in adolescent girls and young women: need for repeat aetiological screening. *Sexually transmitted infections*, sextrans-2022-055658. *Advance online publication.* doi.org/10.1136/sextrans-2022-055658

Graves, K. J., Reily, C., Tiwari, H. K., et al. (2023). Identification of *Trichomonas vaginalis* 5-Nitroimidazole Resistance Targets. *Pathogens (Basel, Switzerland), 12*(5), 692. doi.org/10.3390/pathogens12050692

Hernández-Ochoa, B., Gómez-Manzo, S., Sánchez-Carrillo, A., et al. (2020). Enhanced Antigiardial Effect of Omeprazole Analog Benzimidazole Compounds. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *25*(17), 3979. doi.org/10.3390/molecules25173979

Hernández-Ochoa, B., Martínez-Rosas, V., Morales-Luna, L., et al. (2022). Pyridyl Methylsulfinyl Benzimidazole Derivatives as Promising Agents against *Giardia lamblia* and *Trichomonas vaginalis*. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *27*(24), 8902. doi.org/10.3390/molecules27248902

Martínez-Rosas, V., Hernández-Ochoa, B., Navarrete-Vázquez, G., et al. (2022). Kinetic and Molecular Docking Studies to Determine the Effect of Inhibitors on the Activity and Structure of Fused G6PD::6PGL Protein from *Trichomonas Vaginalis. Molecules Basel, Switzer land*, *27*(4), 1174. doi.org/10.3390/molecules27041174

Morales-Luna, L., González-Valdez, A., Hernández-Ochoa, B., et al. (2021). Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase::6-Phosphogluconolactonase from the Parasite *Giardia lamblia*. A Molecular and Biochemical Perspective of a Fused Enzyme. *Microorganisms*, *9*(8), 1678. doi.org/10.3390/microorganisms9081678

Ordoñez-Quiroz, A., Ortega-Pierres, M. G., Bazán-Tejeda, M. L., et al. (2018). DNA damage induced by metronidazole in *Giardia duodenalis* triggers a DNA homologous recombination response. *Experimental parasitology, 194*, 24–31. doi.org/10.1016/j.exppara.2018.09.004

Rufino-González, Y., Ponce-Macotela, M., García-Ramos, J. C., et al. (2019). Antigiardiasic activity of Cu(II) coordination compounds: Redox imbalance and membrane damage after a short exposure time. *Journal of inorganic biochemistry*, *195*, 83–90. doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.03.012

Theel, E. S., y Pritt, B. S. (2016). *Parasites. Microbiology spectrum, 4*(4), doi.org/10.1128/microbiolspec.DMIH2-0013-2015.

Química de Productos Naturales

Obtención de papel a partir de bagazo de caña para el aprovechamiento de residuos agroindustriales

Granados Suárez Katia[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1]*, Salazar Cano Juan Ramón[2], Gómora Herrera Diana Rosa[3], Santana Cruz Alejandra[4]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento Ingeniería en Sistemas Ambientales, Wilfrido Massieu s/n U. Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biofísica, Wilfrido Massieu s/n U. Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[3]Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Análisis Ambientales, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CP 07730, Ciudad de México, México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: cesanchez@ipn.mx ORCID *: 0000-0002-5634-7455

Recibido:
28/mayo/2025

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Bagazo de caña, aprovechamiento, papel

Keywords:
Sugarcane bagasse, utilization, paper

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la extracción de celulosa a partir del bagazo de caña para la elaboración de papel. Durante el proceso de extracción, se estableció la cantidad optima de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) mediante tres pruebas realizadas al bagazo. Se evaluó y caracterizó la extracción de celulosa utilizando Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). A partir de la metodología desarrollada se demuestra la presencia de celulosa.

ABSTRACT

This paper presents the results obtained from the extraction of cellulose from sugarcane bagasse for paper production. During the extraction process, the optimal amount of sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) was established through three tests carried out on the bagasse. Cellulose extraction was evaluated and characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). From the developed methodology the presence of cellulose is demonstrated.

Introducción

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) en 1997, define a la agroindustria, como el conjunto de actividades económicas que favorecen la trasformación de los productos procedentes de la agricultura, la ganadería, la pesca y lo forestal, es decir, elaboración de materias primas y productos intermedios derivados del sector agrícola. Una de las grandes problemáticas ambientales de este sector, se genera a partir de la alta demanda de este tipo de productos, provocando así una gran producción de residuos (Mejías et al., 2016).

Un claro ejemplo de esta problemática es en los ingenios azucareros en donde el fruto agroindustrialmente útil para múltiples procesos es el tallo de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum L.*) con un 75% de agua en su composición total, en el cual se acumula sacarosa en el período de maduración, y que tiene una gran importancia para los ingenios azucareros.

La caña de azúcar mexicana es una gramínea tropical de tallo macizo de 2 m a 5 m de altura, con 5 cm o 6 cm de diámetro, cilíndrico, alargado y sin ramificaciones, dividido en nudos y entrenudos. Las hojas llegan a alcanzar de 2 m a 4 m de longitud. En su parte superior está la panoja que mide unos 30 cm de largo (SAGARPA, 2017).

Para extraer la sacarosa en los ingenios azucareros la caña es prensada. Esto produce una gran cantidad de residuo que consiste en una mezcla de fibras, vasos y médula denominado bagazo integral (Aguilar, 2011; Boopathy, 2004).

El bagazo de caña generado en México son 12,5 millones de toneladas. La composición de materia seca de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum. L*) en su estado natural es de 8.4% de cogollo y hojas verdes; 19.7% de hojas secas o paja; y 71.8%, de tallos limpios, es decir, los residuos constituyen alrededor de 28% de su composición, por lo cual puede convertirse en una fuente de biomasa para la elaboración de otros materiales (Flores et al., 2008; León et al., 2013).

El 50 % de la producción del bagazo de caña es usado en los ingenios azucareros como combustible para las calderas (Liu et al., 2004, sin embargo, la mayoría de los ingenios requiere la quema de combustóleo o llantas para alcanzar el poder calorífico necesario para el proceso de combustión, lo que implica liberación de gases contaminantes como el dióxido de carbono [CO_2] (López et al., 2016).

Aunada a esta problemática ambiental, también se encuentra la producción de papel teniendo como efectos ambientales la contaminación atmosférica por generación de compuestos orgánicos volátiles, compuestos sulfurados, partículas, etc., dependiendo del proceso de producción utilizado, además, se generan grandes descargas de aguas residuales, cuya composición depende de la etapa del proceso de producción de papel. También, esta industria genera residuos sólidos en la mayoría de sus procesos; en la preparación de la materia prima se forman residuos de madera y cortezas procedentes del lugar de almacenamiento, en la elaboración de la pasta se producen desechos como fibras, lodos de destintado, cenizas procedentes de la combustión, entre otros (Centro de Actividad Regional para la producción limpia [CAR/PL], 2005).

Debido a la situación presentada anteriormente se han realizado diferentes propuestas para la elaboración de papel aprovechando los residuos agroindustriales. En este caso, la elaboración de papel tiene como materia prima la fibra o bagazo de caña qué, por un lado, no agota un nuevo recurso, es decir, no se emplea una materia prima destinada para este fin, y por otro, disminuye la acumulación de este residuo agroindustrial para transformarlo y darle un valor agregado en el mercado (MITRE, 2013).

El bagazo de caña tiene una composición química de 68%-69% de holocelulosa, 20%- 21% de hemicelulosa, 48%-49% de alfa celulosa y 2%- 22% de lignina (Sanjuán et al., 2001) y para que una materia prima tenga potencial para la producción de papel deben tener valores de celulosa por encima de 40% (Klass, 1998), por lo que es viable extraer celulosa de este residuo.

Metodología

Se enlista los materiales y el procedimiento a seguir para la obtención de celulosa y elaboración de papel, cabe mencionar que todo el desarrollo práctico de este proyecto se llevó a cabo en el hogar.

Materiales

•Bagazo de caña procedente del Mercado Jardines de Santa Clara, Ecatepec de Morelos, Edo. Méx. México •Licuadora marca Core Oster •Balanza granataria marca Sharper image •Extractor de jugo marca Hamilton beach •Horno tostador marca Faberwaver •Olla de presión marca Ekco •Reactivos químicos: Hidróxido de sodio (NaOH 89-99%), agua (H_2O 80%), ácido muriático (HCl 25-38%), hipoclorito de sodio (NaOCl 4-6%).

Determinación del peso de los componentes de la caña de azúcar

A partir de 2 kg de caña de azúcar se realizó la cuantificación de la masa correspondiente a las tres partes constitutivas: cáscara, jugo y bagazo de la caña de azúcar. Primero se retiró la cáscara de la caña usando un cuchillo, posteriormente mediante un extractor de jugo se procesó la caña, para obtener el jugo y el bagazo, determinando finalmente la masa de cada parte de la caña de azúcar con ayuda de una báscula granataria de 5 kg. Se ilustra a continuación en la figura 1 la secuencia del proceso.

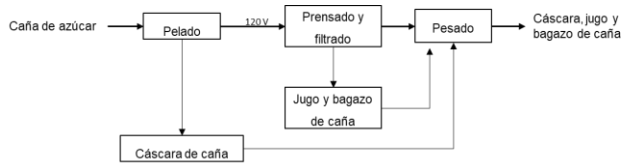


Figura 1. Diagrama de bloques del proceso para la determinación de los componentes de la caña de azúcar. Fuente: Elaboración propia con base al proceso tradicional de prensado, 2021.

Obtención de celulosa

Se realizó la obtención de celulosa, a partir del bagazo de caña, empleando 4 pasos o tratamientos: se tomaron 50 g de bagazo de caña y se secaron en un horno eléctrico a 80 °C, hasta llegar a peso constante. Antes y después de cada operación unitaria se pesó el material vegetal.

a) *Sólidos solubles en H_2O*. Se mezclaron 50 g de muestra con agua potable municipal esta mezcla se colocó en una olla exprés durante 1 hora. Posteriormente se filtró y secó el residuo en horno a 75 °C con la función de convección hasta llegar a peso constante (Piguave, 2018).

b) *Extracto graso por el método Soxhelt con adaptaciones propias.* Se pulverizó la muestra proveniente de la sección anterior con ayuda de una licuadora, posteriormente se realizó un lavado con 500 mL de ácido muriático, durante 4.5 h. Se filtró el sólido y se dejó secar a temperatura ambiente durante dos días.

c) *Tratamiento alcalino por el método Kraft con adaptaciones propias*. A partir de la muestra anterior se realizó un lavado con 250 mL de NaOH 1 M durante una hora en baño maría con agitación constante. La muestra se filtró y lavó con H_2O común, llevándose a secar en horno convectivo a 75 °C durante 4 a 5 h.

d) *Blanqueado*. La muestra anterior se mezcló con 200 mL de blanqueador común marca Cloralex, se dejó durante 1 h con 30 min, posteriormente se filtró y se enjuagó con suficiente agua hasta neutralizar.

Se dejó secar a temperatura ambiente durante un día (Sulaimani y Dwivedi, 2017).

El diagrama de bloques de la figura 2 describe de manera puntal el proceso que se siguió para la obtención de celulosa

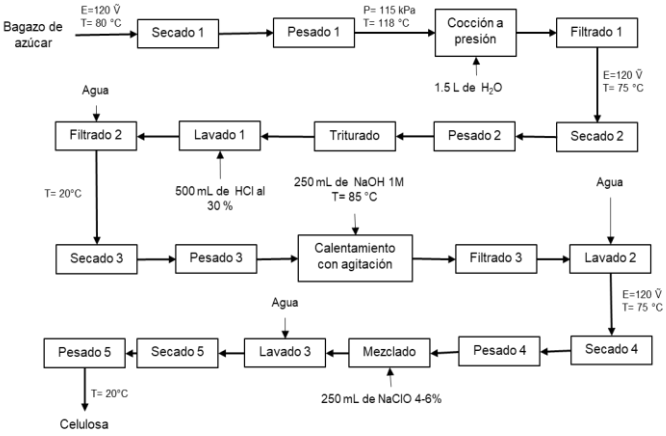


Figura 2. Diagrama de bloques del proceso de la obtención de celulosa. (Elaboración propia con base a diversos autores, 2020).

Elaboración de papel bond a partir de la celulosa extraída

Para la fabricación de papel se utilizó el método tradicional de papel de tina descrito en *Calidad de papel artesanal de fibras no convencionales de cinco especies colombianas* (Benítez *et al.,* 2019) con adaptaciones propias. En una tina lo suficientemente grande se sumergió la celulosa del proceso anterior, una vez hidratada la pulpa se recogió y se filtró hasta que dejara de gotear sin retirarle toda el agua. Se colocó en un paño limpio dándole el grosor y la forma deseada, se prensó para completar la extracción de agua, se colocó en un lugar con sombra.Se dejó secar a temperatura ambiente hasta que el papel se desprendió de la tela. Después de este proceso se volvió a prensar el papel durante 3 días para darle una mayor lisura a su superficie. Este proceso de manera general se ilustra en la figura 3.

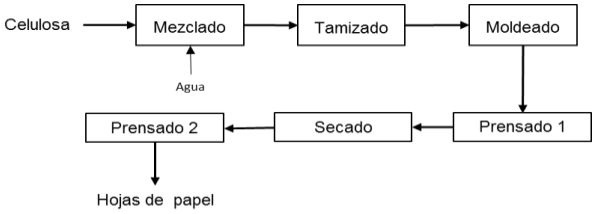


Figura 3. Diagrama de bloques del proceso de elaboración de papel. (Elaboración propia con base al método tradicional de papel de tina, Benítez *et al*., 2019).

Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar grupos funcionales y comprobar la obtención de celulosa, se analizaron las muestras en cada etapa mediante espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 8700, beamsplitter de KBr, resolución de 4cm^{-1}, detector DTGS TEC; con intervalo de longitud de 4000cm^{-1} a 500cm^{-1}. Los espectros fueron tomados en absorbancia y transmitancia en pastillas al 5% en KBr (bromuro de potasio).

Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los termogramas y las calorimetrías se obtuvieron mediante el equipo Netzch STA 409 PC/PG, empleado para determinar los cambios de masa de tres muestras respecto a la temperatura con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmosfera de aire. Las muestras se calentaron en un crisol de alúmina hasta los 800 °C, utilizando una purga inicial de aire seco durante 20 min. En la primera muestra se tomó una masa de 19.300 mg, para la segunda se tomaron 19.100 mg, finalmente para la tercera fueron 16.900 mg.

Resultados y discusión

Se efectuaron 3 pruebas para la extracción de celulosa.

Primera prueba: Determinación del peso del bagazo de caña para la evaluación del procedimiento de extracción de celulosa

En la tabla 1 se describe de manera gráfica las características físicas obtenidas del primer procedimiento realizado.

Se determinó que esta prueba no fue la más adecuada para la extracción de la celulosa, puesto que al dejar trozos tan grandes de bagazo de caña, ocasionó que los tiempos de secado fueran muy prolongados; además en el tratamiento con sosa cáustica (NaOH), se complicó el manejo de la celulosa ya que se hizo una pulpa muy fina y poco perceptible al ojo humano, por lo que al momento de moldearla para generar el papel se tuvieron varias dificultades, ocasionando así un papel frágil y poco flexible, otro de los inconvenientes presentados, fue la falta de experiencia para elaborar el papel, lo que provocó que una de las muestras fuera muy gruesa y tardara más tiempo en secar en comparación a las dos primeras hojas, aunado a ello no se logró determinar el peso después del tratamiento ácido.

Tabla 1. Obtención de papel en la primera prueba.

Papel obtenido	Características
	Esta primera muestra solo se sometió a la cocción por presión, la hoja se sintió muy débil, ya que era muy fina la hoja, tuvo un color ligeramente marrón, la textura fue suave, a contraluz se alcanzó a ver ligeros fragmentos a lo largo del papel.
	Este papel es parte de la muestra que pasó por el tratamiento alcalino y el blanqueamiento, la textura fue mucho más suave que la primera muestra, era más flexible, a contraluz no se observaron tantos fragmentos como en la primera o tercera muestra, el color fue un blanco brillante.
	Esta hoja no pasó por el tratamiento alcalino, solamente al blanqueamiento, tuvo una textura mucho más rígida en comparación a las otras dos muestras, fue de un tono blanco brillante, al tacto era bastante suave y al observarse a contraluz se lograban ver varios fragmentos de lo que aún parecía ser bagazo.

Elaboración propia, 2020.

En la tabla 2 se muestra la cantidad extraída en cada tratamiento de los componentes básicos del bagazo de caña.

Tabla 2. Determinación del porcentaje de cada componente separado de la celulosa para la primera prueba a partir de 20 g de bagazo seco.

Constituyentes de la caña de azúcar	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Obtenido en este trabajo	Porcentaje teórico de cada componente (%) Obtenido por otros autores	Referencias
Carbohidratos	35	10-16	Larrahondo,1995
Lípidos	-	20-21	Paz, 2011
Lignina	-	21-22	Paz, 2011

Nota: En cada proceso se guardaron de 2 a 3 gramos.
Elaboración propia con ayuda de diversos autores para la obtención de porcentajes teóricos, 2020.

Segunda prueba: Determinación de la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) en la extracción de la celulosa y optimización del procedimiento

En la tabla 3 se exponen las características obtenidas de cada método empleado en esta segunda prueba realizada.

En esta prueba se determinó que secar la muestra después del tratamiento alcalino y pasarlo por el blanqueamiento el papel no adquiere un color blanco brillante, quedándose en una tonalidad beige claro.

Pasa lo mismo con el tratamiento de HCl, el color que adquiere no es totalmente blanco, además que los tiempos de secado siguen siendo prolongados, pero, si disminuyeron en comparación con la primera prueba, posiblemente esto se deba que no se ejerce la fuerza suficiente al momento de filtrar y presionar en cada etapa.

Tabla 3. Características de los dos métodos empleados en la obtención del papael.

Papel obtenido	Características
	Muestra 1. Pasó por el tratamiento alcalino, la textura de la hoja fue tersa, el tamaño de la hoja era reducido ya que no se presionó lo suficiente por lo que fue ligeramente gruesa en comparación con la segunda muestra, el color del papel era ligeramente beige y no se fracturó con facilidad.
	Muestra 2. Se omitió el tratamiento alcalino, pero aun así la textura de hoja era tersa, era más moldeable en comparación con la primera muestra, además fue delgada en su grosor, a contraluz se alcanzó a apreciar muy pocos fragmentos de bagazo comparándolas con las muestras de la primera prueba, el color del papel fue ligeramente beige.

Elaboración propia, 2021.

En la tabla 4 se muestra el porcentaje obtenido de cada componente separado de la celulosa en cada tratamiento, tomando en cuenta únicamente la muestra que pasó por todos los tratamientos.

Tabla 4. Determinación del porcentaje de cada componente separado de la celulosa para la primera prueba a partir de 50 g de bagazo seco.

Constituyentes de la caña de azúcar	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Obtenido en este trabajo	Porcentaje teórico de cada componente (%) Obtenido por otros autores	Referencias
Carbohidratos	48	10-16	Larrahondo,1995
Lípidos	16.67	20-21	Paz, 2011
Lignina	66.67	21-22	Paz, 2011

Nota: En cada proceso se guardaron de 2 a 3 gramos por proceso. Elaboración propia con ayuda de diversos autores para la obtención de porcentajes teóricos, 2021.

Como se aprecia los porcentajes obtenidos de cada componente separado es mayor al presentado por los autores, esto precisamente puede ser debido a que es un proceso casero en el cual es más difícil la precisión y exactitud para realizar cada tratamiento.

Tercera prueba: Reducción de los reactivos químicos empleados y disminución los tiempos de secado

En esta prueba se determinó que el papel era de una textura firme y tersa, fácil para escribir y borrar, opaco a contraluz, poco flexible, en la figura 4 se puede observar la textura y el color ligeramente beige, ya que, aunque se aplicó el blanqueador, se oxidó con el ambiente tomando una tonalidad crema.

Figura 4. Se realiza un aumento al papel en donde se observa el color ligeramente beige y se alcanza a visualizar la superficie prolija. Elaboración propia, 2021.

En la tabla 5, se muestra el porcentaje obtenido de cada componente separado de la celulosa.

Tabla 5. Determinación del porcentaje de cada componente separado de la celulosa para la segunda prueba a partir de 40 g de bagazo seco.

Constituyentes de la caña de azúcar	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Obtenido en este trabajo	Porcentaje teórico de cada componente (%) Obtenido por otros autores	Referencias
Carbohidratos	32.5	10-16	Larrahondo,1995
Lípidos	29.17	20-21	Paz, 2011
Lignina	40	21-22	Paz, 2011

Nota: En cada proceso se guardaron de 2 a 3 gramos por proceso. Elaboración propia con ayuda de diversos autores para la obtención de porcentajes teóricos, 2021.

Se efectuó un triplicado de la última prueba para confirmar el método óptimo para la extracción de celulosa

Se elaboró la hoja de papel como se muestra en la figura 5. Siendo que el papel obtenido presentó características similares a las deseadas, exceptuando la flexibilidad y opacidad de la hoja.

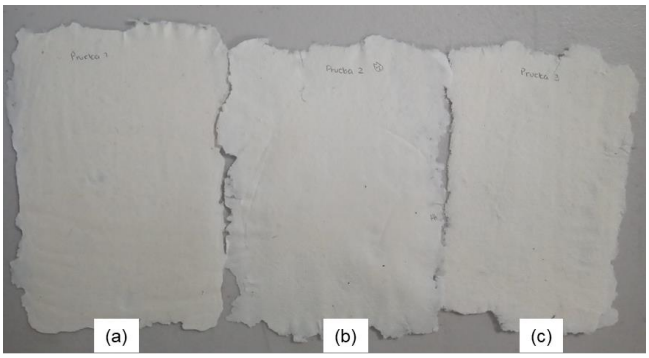


Figura 5. Hojas de papel resultantes a partir del bagazo de caña de azúcar una vez pasadas por el blanqueamiento con cloro comercial marca Clorox, (a) primera prueba, (b) segunda prueba y (c) tercera prueba. Elaboración propia, 2022

En el primer triplicado se obtuvieron 12 g de celulosa, en el segundo 14 g y en el tercero se extrajo 12 g de celulosa. En la tabla 6 se muestran los porcentajes obtenidos de cada componente separado de la celulosa.

Tabla 6. Determinación de los porcentajes de cada componente separado de la celulosa para las pruebas de triplicado a partir de 50 g de bagazo seco cada una.

Constituyentes de la caña de azúcar	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Triplicado 1	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Triplicado 2	Porcentaje de cada componente separado de la celulosa (%) Triplicado 3	Porcentaje teórico de cada componente (%) Obtenido por otros autores	Referencias
Carbohidratos	34	38	30	10-16	Larrahondo, 1995
Lípidos	21.21	16.13	24.24	20-21	Paz, 2011
Lignina	53.85	46.15	47.83	21-22	Paz, 2011

Elaboración propia con ayuda de diversos autores para la obtención de porcentajes teóricos, 2022.

Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) a las muestras de bagazo de caña en los diferentes tratamientos utilizados para la obtención de celulosa.

En la tabla 7 se presenta el resumen de los grupos funcionales obtenidos para el bagazo de caña antes y después del procedimiento de obtención de celulosa para el triplicado de la tercera prueba.

Tabla 7. Determinación de los grupos funcionales obtenidos por el espectro infrarrojo para el bagazo de caña durante el proceso de obtención de celulosa.

Grupo funcional	Rango de número de onda (cm^{-1})	Número de onda del bagazo (cm^{-1})	Número de onda de la celulosa (cm^{-1})	Trabajo de otros autores (cm^{-1})
R-OH	3650-3200	3376	3398	3490 Coates, 2000; Brandrup *et al.*, 1999
C-$H_{(e)*}$	2960-2800	2927, 2885	2895	2900 Lu y Hsieh, 2010; Asfanas'ev *et al.*, 2007 2922 y 2854 López *et al.*,2016; Viloria *et al.*, 2014; Asfanas'ev et al., 2007
C-H_3	~1375	1372	1372	1365, 1328 Mendoza y Vellilla, 2011
Cadenas de glucosa	1800-1600	1632	-	1631 Lu y Hsieh, 2010
C=O	1715-1680	1730	-	1731 Morán *et al.*, 2008; Asfanas'ev *et al.*, 2007; Pandey, 1999
C-OH	1200-1050	1055	1055	1050 Dai y Fan, 2010
C-H	800-900	922	903	900 López *et al.*, 2016
H_2O absorbida	~1650	-	1641	1631 Lu y Hsieh, 2010

Nota: (e)*, estiramiento del enlace. Elaboración propia con ayuda de diversos autores para la obtención de la frecuencia de absorbancia teóricos, 2022.

En la figura 6 se visualiza el espectro de infrarrojo del bagazo de caña y la celulosa obtenida. El primer valor de número de onda observable de izquierda a derecha es de 3376 cm^{-1} y aumenta en el espectro de la celulosa de color rojo a 3398 cm^{-1}, lo cual probablemente indica un aumento de este compuesto, estos son característicos de los grupos R-OH, ya que se produce una tensión y estiramiento de estos que están presentes en los sacáridos de la celulosa (Coates, 2000; Bran-drup *et al.* 1999; Vargas *et al.,* 2017), seguido de dos números de onda en 2927 cm^{-1} y 2885 cm^{-1} atribuida al estiramiento de los enlaces de C-H (Lu y Hsieh, 2010; Asfanas'ev *et al.,* 2007), además en el espectro de la celulosa se muestra una banda similar a 2895 cm^{-1}. A 1730 cm^{-1} se visualiza un pico de los enlaces C=O de las cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa (Morán *et al.*, 2008; Asfanasiev *et al.*, 2007; Pandey, 1999) desapareciendo en el espectro de la celulosa, de igual manera se infiere que se ha eliminado en gran medida la hemicelulosa presente en el bagazo, a este mismo espectro le sigue una vibración a 1641 cm^{-1} lo que representa una absorción de agua (López *et al.*, 2016). La onda de 1632 cm^{-1} se le atribuye al enlace de CH_3 (Lu y Hsieh, 2010; Vargas *et al.*, 2017).

Los picos de 1055 cm^{-1} en ambos espectros posiblemente correspondan al enlace OH de los grupos C-OH, pertenecientes a la hemicelulosa y la lignina (Dai y Fan, 2010). Finalmente, las bandas a 922 cm^{-1} y 903 cm^{-1} corresponde al enlace C-H de los hidrógenos aromáticos de la lignina (López *et al.*, 2016).

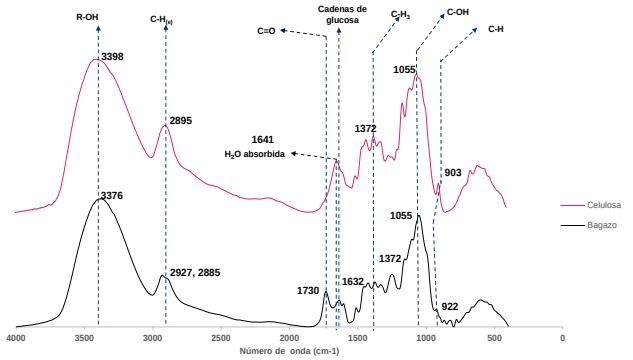


Figura 6. Espectro infrarrojo de absorbancia para la tercera prueba, de color rojo se aprecian los números de onda encontrados para la celulosa y de color negro están los números de ondas del bagazo de caña. Elaboración propia, 2022.

Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Adicionalmente se analizó el comportamiento de la estabilidad térmica de las muestras obtenidas de las diversas pruebas tomando en cuenta que el método óptimo es a partir de la tercera prueba se muestra el termograma de la figura 7 se consideran cuatro etapas, se tiene una pérdida inicial de masa de 8.70% cercana a los 35 °C y un pico endotérmico de -536 J/g, atribuida a la pérdida de agua en forma de vapor (Vera *et al.*,2014; Ochica, 2015). Se tiene una segunda etapa a partir de 223°C y presenta una disminución de la masa del 53.90% con un pequeño pico de lo que se piensa es cristalización con un valor de 299.5 J/g, en esta etapa del proceso se desprenden los volátiles ligeros, de relativamente bajo peso molecular y en su mayoría procedentes de la hemicelulosa (Shafizadeh, 1983; Tillman1991).

La tercera etapa comienza cercana a los 300 °C con una pérdida de masa de 21.25%, se le atribuye esta diferencia a la degradación lenta de la lignina y se genera ligeramente un pico de 38.72 J/g, lo que se asume es cristalización, la lignina es el material que posee mayor estabilidad térmica, es decir, con una descomposición lenta (Yang *et al.,* 2007).

La cuarta etapa es a partir de los 350 °C con una disminución de masa de 11.04% con un cambio de oxidación de 1203 J/g, en esta etapa suceden reacciones de craqueo y rupturas de las cadenas de los compuestos de mayor peso molecular (Antoli & Oliva, 2003).

Desprendiéndose materias volátiles más pesadas, fundamentalmente estos compuestos se constituyen de celulosa, e incluso de lignina (Arauzo y Bilbao, 1995; Raveendran *et al.*, 1996).

Pasando los 530 °C la curva de calor específico decrece por el aparecimiento de residuos carbonosos que contiene el carbono fijo y las cenizas, manteniéndose constante la masa de la muestra (Antoli & Oliva, 2003).

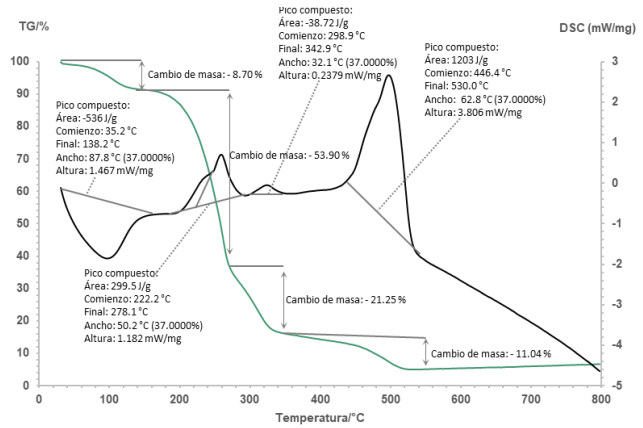


Figura 7. Análisis térmico de la muestra de bagazo de caña de azúcar después haberlo sometido a diversos tratamientos para la remoción de sólidos solubles, compuestos grasos y lignina, referentes a la tercera prueba en atmosfera inerte. (a) Análisis Termogravimétrico (TGA). (b) Calorimetría diferencial de Barrido (DSC). Elaboración propia, 2022.

Conclusiones

A partir de un balance de materia se cuantificó la cantidad de bagazo y cáscara de caña de azúcar que se obtienen de procesar 2 kg de caña de azúcar como fuente de celulosa.

Se obtuvieron 12 g celulosa a partir de 50 g de bagazo de caña de azúcar proveniente del mercado Jardines de Santa Clara en Ecatepec de Morelos, Estado de México, mediante un proceso reducido en hidróxido de sodio (NaOH) para la elaboración de papel.

Se realizaron 3 ensayos de prueba para modificar las proporciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) en la extracción de la celulosa determinado que la cantidad óptima a emplear para 50 g de bagazo son de 500 mL de ácido clorhídrico y 200 mL de hidróxido de sodio.

Se evaluó la calidad de celulosa como materia prima para obtener papel mediante pruebas de caracterización, siendo opacidad, escritura con grafito, facilidad de borrado, desgaste y facilidad de doblez, comparando con propiedades cualitativas de papel bond.

Se realizaron análisis de FTIR, TGA y DSC que confirman la extracción de la celulosa, siendo que la tercera prueba muestra mayor cantidad de celulosa obtenida, asimismo, esta presenta menor cantidad de hemicelulosa y lignina.

Se comprueba que el bagazo de caña es una gran alternativa para la obtención de celulosa, por ello al ser usado para este proceso se evita su depósito en tiraderos a cielo abierto o rellenos sanitarios y por ende la contaminación que conlleva este residuo, asimismo, se disminuye el uso de fuentes maderables para la elaboración del papel.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, por brindarme el espacio para mi desarrollo académico

Al Dr. Juan Ramón Salazar Cano asesor y a la Dra. Cinthia Erika Sánchez Fuentes co-asesora por su dirección, apoyo, asesoramiento, dedicación y paciencia en la elaboración de este proyecto.

A la Dra. Diana Gómora Herrera por su colaboración en el desarrollo de los análisis realizados.

A mis padres por todo su apoyo, amor y paciencia a lo largo de toda la carrera y realización de este proyecto, así como a mis hermanos que siempre han sido un impulso.

Casandra Flores por el acompañamiento a lo largo de todo este proceso y por su gran amistad.

Referencias

Aguilar, N. (2011). Efecto del almacenamiento de bagazo de caña en las propiedades físicas de celulosa grado papel. Ingeniería Investigación y Tecnología 12(1):189-197.

Antolín, G., & Oliva, D. (2003). Caracterización del bagazo de caña de azúcar mediante análisis térmico. Inf. Tec, 14, 3-25.

Arauzo, F. y Bilbao, R., Actualización de Temas Específicos de Biomasa. Pirólisis de Biomasa, Boletín Informativo de la Asociación para la Difusión del Aprovechamiento de la Biomasa en España: 7 (1995) y 8 (1995).

Asfanas'ev N.I., Prokshin G.F., Lichutina T.F., Gusakova M.A., Vishnyakova A. P., Surkhov D.A., Derkacheva O. Y. 2007. Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials 80 (10), 1695-1698.

Benítez, J., Popo, M., Vallejos, M., & Area, M. (2019). Calidad de papel artesanal de fibras no convencionales de cinco especies colombianas. Recuperado 16 de diciembre de 2020, de https://www.researchgate.net/publication//333455269_Calidad_de_papel_artesanal_a_partir_de_fibras_no_convencionales_de_cinco_especies_colombianas_Manufacture_of_handmade_paper_from_nonconventional_fibers_of_five_colombian_species

Boopathy, R. (2004). Use of post-harvest sugarcane residue in coastal reclamation: A feasibility study. Sugar Cane International Jan/Feb:9-13

Brandup J., Immergut J. 1975. Polymer Handbook.4a, Ed. John Wiley & Son, New York, USA. 1: 136-144.

Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia. (2005). *Prevención de la contaminación en el sector papelero*. Recuperado de https://pdfslide.net/documents/prevencion-de-contaminacion-en-el-sector-papelero.html

Coates J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R. A. Meyers (Ed.), Ed. JohnWiley&Sons Ltd, Chichester pp. 10815-10837.

Dai D. y Fan M. 2010. Materials Sciences and Applications 1, pp.336-342.

Flores, Muñoz Ledo, R., Flores, B., & Cano, K. (2008). Estimación de la generación de energía a partir de biomasa para proyectos del programa de mecanismo de desarrollo *limpio. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 35*:39.

Klass, D. L. (1998). Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Elsevier.

Larrahondo, J. E. (1995). Calidad de la caña de azúcar. El cultivo de la caña en la zona azucarera de Colombia. Eds. Cassalett, C, 337-354.

León Martínez, T., Dopíco Ramírez, D., Trina Hernández, O., & Medina Estevéz, M. (2013). Paja de la caña de azúcar. Sus usos en la actualidad. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar Obtenido de Paja de la caña de azúcar. Sus usos en la actualidad. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Cuba 47(2), 13-22. https://www.redalyc.org/pdf/2231/223128548003.pdf

Liu, W., Wang, Y.; Sun, Z. (2004). Crystallization behavior of starch-filled polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 92, Issue 1, Pp: 484-492.

López Martínez, A., Bolio López, G. I., Veleva, L., Solórzano Valencia, M., Acosta Tejada, G., Hernández-Villegas, M. M., ... & Córdova-Sánchez, S. (2016). Obtención de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar (Saccharum spp.). Agroproductividad, 9(7), 41-46.

Lu P., Hsieh Y.L. 2010. Carbohydrate Polymers 82, 329-336

Mejías Brizuela, N., Orozco Guillen, E., & Galáan Hernández, N. (2016). Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, *2*, 29-31. Recuperado de https://www.ecorfan.org/spain/researchjournals/Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales/vol2num6/Revista_de_Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales_V2_N6_4.pdf

MITRE. (16 de agosto de 2013). Los secretos del papel sin árboles. Obtenido de Ledesma lidera en la Argentina la producción de papel a partir de fibra de caña de azúcar. Recuperado 18 de octubre de 2020, de https://mitreyelcampo.cienradios.com/secretos-del-papel-sin-arboles/

Morán J.I., Vera A., Cyras V.P., Vázquez A. 2008. Cellulose 15,149-159.

Ochica Larrota, A. F. (2015). Obtención de nanofibras de celulosa cationica a partir del bagazo de la caña de azúcar y teñidas con colorante reactivo anionico para la aplicación textil.

Pandey K.K. 1999. Journal of Applied Polymer Science 71, 1969-1975.

Paz, Y. (2011). Evaluación de las pulpas obtenidas a partir del pseudotallo de plátano para la elaboración de papel. (Tesis de pregrado). Recuperado:13/12/2020 http://tesis.luz.edu.ve/tde_arquivos/39/TDE-2014-05-29T15:41: 50Z-4852/Publico/paz_gonzalez_yandrelis_teotiste.pdf

Piguave Intriago, L. (2018). Propuesta de fabricación de hojas de papel a partir de residuos de plátanos (*Musa paradisiaca*) como alternativa ecológica a la tala de árboles. Recuperado 1 de noviembre de 2020, de https://repositorio.uleam.edu.ec/bitstream/123456789/1819/1/ULEAM-RNA-0031.pdf

Raveendran, K., Ganesh, A. y Khilar, KC (1996). Características del pirólisis de la biomasa y componentes de la biomasa. *Combustible*, *75* (8), 987-998.

Sanjuán, R., J. Anzaldo, J. Vargas, J. Turrado y R. Patt. 2001. Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse. Holz als Rohund Werkstoff 59:447-450

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). (2017). Planeación agrícola nacional 2017-2030. Caña de azúcar mexicana. Recuperado 12 de diciembre de 2020, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/256427/B_sico-Ca_a_de_az_car.pdf

Shafizadeh, F., Thermal Conversion of Cellulosic Materials to Fuel and Chemicals, Academic Press (1983).

Sulaimani, K., & Dwivedi, P. B. (2017). Production of handmade papers from sugar cane bagasse and banana fibers in Oman. *International Journal of Students' Research in Technology & Management*, *5*(3), 16-20. https://doi.org/10.18510/ijsrtm.2017.534

Tillman, D., The Combustion of Solid Fuels and Wastes, Academic Press, California (1991).

Vargas, N., Zara, J., Navas, P., Márquez-Riquel, M., Yegres, F., & Cubillan, L. (2017). Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva, 16*(3), 17-24.

Vera, F. L., Cortes, H. A. M., Murcia, C. V., & Galvis, I. C. (2014). Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización. *Informador técnico, 78*(2), 106-114.

Viloria, P. R., Marfisi, S., Rondón, P. O., & Rojas, B. (2014). Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (Musa sapientum). Síntesis de celulosa microcristalina. *Revista iberoamericana de polímeros, 15*(6), 286-300.

Yang, H.P., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteritics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86:1781-1788.

Evaluación de la capacidad antioxidante de compuestos fenólicos presentes en cáscara de sandía

Sánchez Vázquez Rosalynda*, Ramos Rendón Mireya, Manivel Chávez Ricardo Adolfo, Ramírez Sánchez Abiu

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Químico farmacobiología. Tzintzuntzan No. 173, Morelia, Michoacán, C. P. 58240. México

*Autor para correspondencia: rosalynda.sanchez@umich.mx ORCID *: 0009-0002-0404-569X

Recibido:
08/mayo/2023

Aceptado:
04/noviembre/2023

Palabras clave:
Sandía,
antioxidantes,
fenoles

Keywords:
Watermelon,
antioxidants,
fenols

RESUMEN

Cuando se consume sandía se desecha la cáscara sin ser conscientes de los nutrientes que esta contiene. El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad antioxidante, contenido de polifenoles y caracterización fisicoquímica de una muestra en polvo de cáscara de sandía. La determinación de compuestos fenólicos se realizó mediante los métodos Folin-Ciocalteu y tricloruro de aluminio. La capacidad antioxidante se evaluó mediante los métodos de radical DPPH y ABTS. La caracterización fisicoquímica se realizó mediante los métodos de la AOAC y AACC. Los resultados indican que existe una captación de radicales libres por el método DPPH de 17.14±5.14 y ABTS de 89.72±1.96%. El contenido de fenoles fue de 0.90±0.03 mg EAG/g, y de flavonoides de 4.51±0.10 mg EQ/g. Dentro del análisis proximal se encontró carbohidratos (66.15%), cenizas (14.23%), fibra cruda (8.82%), proteína (7.64%) y extracto etéreo (3.13%). Se concluye que la cáscara de sandía presenta actividad antioxidante, siendo los compuestos fenólicos responsables de dicha actividad.

ABSTRACT

When watermelon is consumed, the peel is discarded without being aware of the nutrients it contains. The objective of this work was to determine the antioxidant capacity, polyphenol content and physicochemical characterization of a powdered sample of watermelon rind. The determination of phenolic compounds was carried out using the Folin-Ciocalteu and aluminum trichloride methods. The antioxidant capacity was evaluated by the DPPH and ABTS radical methods. The physicochemical characterization was carried out using the AOAC and AACC methods. There is an uptake of free radicals by the DPPH method of 17.14 ± 5.14 and ABTS of 121.69 ± 1.8. The phenol content was 0.90±0.03 mg EAG/g, and flavonoids 4.51±0.10 mg EQ/g. Within the proximal analysis carbohydrates (66.15%), ashes (14.23%), crude fiber (8.82%), protein (7.64%) and ethereal extract (3.13%) were found. It is concluded that watermelon peel has antioxidant activity with phenolic compounds being responsible for this capacity.

Introducción

El consumo de frutas y verduras guarda una estrecha relación con el estilo de vida saludable, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un consumo de por lo menos cinco raciones diarias (OMS, 2018). Las frutas son una fuente importante de nutrientes como fibra, carbohidratos, lípidos, proteínas y compuestos bioactivos, entre los que destacan los antioxidantes de distinta naturaleza química que incluyen vitaminas, polifenoles, carotenoides y terpenoides. Los compuestos bioactivos no son considerados nutrientes, son metabolitos secundarios de las plantas con capacidad antioxidante, son recomendados por los grandes beneficios que poseen en la prevención de enfermedades no transmisibles, control de enfermedades crónicas y retrasando el envejecimiento (Oksana y Smetanska, 2022).

En México, la sandía (*Citrullus lanatus*) se cultiva en 28 estados, siendo Sonora, Chihuahua y Jalisco los de mayor producción. México ocupa el 10º lugar a nivel mundial en producción de esta fruta (SADER, 2020). Es una planta herbácea monoica (tiene flores femeninas y masculinas en el mismo tallo) cuyo origen se presume en África, pero actualmente se cultiva en la mayor parte del mundo (Crawford et al., 2017).

Es una fruta fresca de sabor dulce que posee variedad de colores en tonalidades verde claro a verde oscuro, mide aproximadamente de 6 a 20 centímetros. La pulpa es de color rosa-rojo aunque también existen de color amarillo, naranja o blanco, contiene numerosas semillas de color marrón con un alto valor nutricional (Averos, 2020; Komane et al., 2017). Presenta un elevado contenido de agua, aproximadamente del 93% de su peso y un 7% de azúcares. Su consumo es muy frecuente debido a la capacidad de saciar la sed y por su bajo contenido calórico, además de ser diurética brinda beneficios a la salud dado su alto valor nutricional y sus importantes propiedades antioxidantes. Contiene vitamina C, B3, B1, minerales como calcio, potasio, hierro y magnesio, aminoácidos como la arginina, citrulina, compuestos fenólicos, elevado contenido de licopeno y altos porcentajes de carotenoides sin actividad pro vitamínica (luteína y licopeno) (Ashoka, Shamshad y Vijayalaxmi 2022; Dammak et al., 2019).

Cuando se consume esta fruta generalmente la cáscara y las semillas son desechadas sin ser conscientes de la gran cantidad de nutrientes que contienen. Al igual que la pulpa, la cáscara contiene moléculas bioactivas que evitan enfermedades, preservando la salud de la población que las consume. Además de los beneficios nutrimentales que aporta la cáscara, también puede ayudar en la disminución del impacto ambiental que ocasionan los desechos frutales a nivel mundial (Pranav et al., 2018).

Los radicales libres son compuestos químicos que contienen uno o más electrones no apareados en su último orbital, son altamente reactivos y son capaces de reaccionar con las biomoléculas por medio de la oxidación. Son producto de diversos factores tanto fisiológicos como ambientales entre los que destacan: el metabolismo, el consumo de alcohol, tabaco o drogas, mala alimentación, estrés físico o psicológico, contaminantes ambientales (atmosféricos, acuáticos, de suelo), radiación (ultravioleta), entre otros. Los radicales libres oxidan el ADN, los lípidos y las proteínas afectando su función, favoreciendo el envejecimiento caracterizado por el deterioro progresivo de los mecanismos de reparación y degeneración (Lü et al., 2010; Sharifi-Rad et al., 2020).

Los antioxidantes como los polifenoles son capaces de reaccionar con dichos radicales haciendo que pierdan su reactividad (Lü et al, 2010), la cáscara de sandía representa un área de gran interés debido a la presencia de antioxidantes naturales. En la actualidad, se han desarrollado alimentos funcionales y complementos alimenticios (píldoras, pastillas, cápsulas, polvos, comprimidos) con la finalidad de incrementar su consumo y mejorar la salud de la población (Gil et al., 2015). Por lo anterior el objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad antioxidante, contenido de polifenoles y caracterización fisicoquímica de una muestra en polvo de cáscara de sandía.

Metodología

El material vegetal utilizado en la presente investigación fueron sandías maduras de variedad Santa Amelia obtenidas en el supermercado Regalo de Dios, en la ciudad de Morelia, Michoacán. Las frutas fueron trasladadas al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Alimentos (LIDA) en la Facultad de Químico Farmacobiólogo de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Se separó la cáscara de la pulpa y mesocarpio, lavando con abundante agua para eliminar el exceso de las mismas, posteriormente se cortaron en un tamaño de 1 cm^3 y se sometieron a secado a 50°C por 24 horas. Finalmente se molieron y tamizaron en malla del número 60 de 240 micras.

Extracto para fenoles totales, flavonoides y capacidad antioxidante

La extracción se realizó por maceración, en un tubo Falcón forrado con aluminio se agregaron 2 gramos de muestra con 20 ml de metanol concentrado dejando reposar por 24 horas en refrigeración a 4°C. Posteriormente se filtró en papel filtro de poro cerrado.

Determinación de compuestos polifenólicos

La determinación para el contenido total de fenoles y flavonoides en los extractos de la cáscara de sandía se realizó mediante técnicas espectrofotométricas, descritas a continuación.

El contenido de fenoles totales se determinó con el método de Folin-Ciocalteu con modificaciones (Brighente et al., 2008). Para la determinación se prepararon 4 disoluciones a diferentes concentraciones con el extracto puro y metanol (extracto, 1:1, 1:5, 1:10). Se colocaron en tubos de ensayo forrados con aluminio. Para la determinación se colocaron 250 µL de la dilución del extracto con 250 µL de reactivo Folin-Ciocalteu, 250 µL de Na_2CO_3 7.5 g/L, se homogeneizaron y colocaron en baño María por 30 minutos 40°C. Transcurrido el tiempo se retiró del baño y se añadieron 2 ml de H_2O desionizada a cada tubo, se homogeneizó y se leyeron las absorbancias a 750 nm en espectrofotómetro. El contenido de fenoles se determinó utilizando una curva de calibración de ácido gálico (0.03 mg/L) como estándar. Los resultados fueron expresados como mg de equivalentes de ácido gálico (EAG)/g de muestra seca.

El contenido de flavonoides se realizó de acuerdo con el método del tricloruro de aluminio descrito por Liu. (2002) con modificaciones de Contreras, (2018). Para la determinación se prepararon 4 disoluciones patrón a diferentes concentraciones con extracto puro y metanol (extracto puro, 1:1, 1:5, 1:10). Para la determinación se colocaron en tubos de ensayo forrados de aluminio con 150 µL de la dilución del extracto, 150 µL de $NaNO_2$ 5 %, 150 µL de $AlCl_3$ 10 % y 1 ml de NaOH 0.1 N. Finalmente se leyeron las absorbancias a 510 nm. El contenido de flavonoides se determinó utilizando una curva de calibración de quercetina (0-1.0 mg/L) como estándar. Los resultados fueron expresados como mg equivalentes de quercetina (EQ)/ g de muestra seca.

Determinación de la capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante con el radical DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazilo) se determinó por la metodología adaptada de Contreras (2018). Se prepararon 4 soluciones a diferentes concentraciones (extracto puro, 1:1, 1:5, 1:10), se colocaron 50 µL de estas diluciones con 2950 µL de DPPH, se incubaron por 15 minutos en oscuridad a temperatura ambiente y se leyó la absorbancia a 517 nm.

La capacidad antioxidante con el radical ABTS (2,2'-azino- bis- 3-etilbenzotiazolina -6- ácido sulfónico) se realizó con el método propuesto por Re et al. (1999) con modificaciones de Contreras (2018). Se prepararon 4 diluciones del extracto puro y metanol (extracto puro, 1:1, 1:5, 1:10). Se colocaron 50 µL de dilución con 950 µL del reactivo ABTS (7 mM y $K_2S_2O_8$ 2.45 mM, en proporción 2:1, leyendo la absorbancia a 734 nm. El porcentaje de inhibición se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%\ de\ Inhibición = \left[\left(\frac{Abs\ Control - Abs\ Muestra}{Abs\ Control}\right)\right] * 100$$

Todos los análisis se llevaron a cabo por triplicado. Los resultados fueron analizados con "t" de Student $p<0.05$ con el programa estadístico JMP versión 6.0.

Caracterización fisicoquímica de la cáscara de sandía

La caracterización fisicoquímica y el análisis proximal se llevaron a cabo por triplicado por los métodos AOAC para humedad, extracto etéreo y proteínas y la AACC para cenizas y fibra insoluble, los carbohidratos se estimaron por diferencia de las anteriores. El análisis estadístico se realizó por medio de un análisis de varianza de una sola vía (ANOVA) y con Tukey $p<0.05$ con el programa estadístico JMP versión 6.0. Los resultados son expresados como la media ± su desviación estándar.

Resultados y discusión

Los antioxidantes son metabolitos secundarios de las plantas dentro de los cuales se encuentran los fenoles y flavonoides, estos poseen grupos hidroxilo en su estructura química capaces de secuestrar a los radicales libres por la transferencia de electrones o átomos de hidrógeno. En la Tabla 1 se muestra las concentraciones de fenoles y flavonoides para la cáscara de sandía, el contenido total de fenoles fue de 0.90 mg EAG/g de muestra seca mientras que para los flavonoides fue de 4.51 mg EQ/g

Los flavonoides son un grupo de moléculas que incluye a las catequinas, flavonas, flavononas y antocianinas de naturaleza fenólica que se caracterizan por tener una estructura con dos anillos aromáticos bencénicos y un heterociclo central oxigenado. Su consumo aporta beneficios a la salud por sus efectos anticáncer, antimicrobiano, antiviral y antiinflamatorios (Ullah et al., 2020). Al comparar la cantidad de flavonoides y fenoles con la cáscara de otras frutas (Hafiz, 2020) se observa que cáscara de sandía presenta un contenido de flavonoides de 4.51 mg EQ/ g frente a la papaya (1.06 mg EQ/g), mango (1.75 mg EQ/g), manzana (1.22 mg EQ/ g) y uva (0.82 mg EQ/g).

En cuanto al contenido de fenoles presenta 0.90 mg EAG/g con respecto a papaya (3.13 mg EAG/g), mango (27.51mg EAG/g), manzana (10.82 mg EAG/g) y uva (27.22 mg EAG/g), a pesar del poco contenido de fenoles, la cantidad de flavonoides es considerablemente mayor en la cáscara de sandía que en otras frutas.

Los compuestos fenólicos son alcoholes aromáticos cuya molécula tiene grupos hidroxilo unidos a un anillo bencénico, son considerados compuestos importantes en la dieta humana debido a su gran capacidad antioxidante, una dieta rica en dichos compuestos reduce el riesgo de estrés oxidativo causante de enfermedades cardiovasculares, cáncer y diabetes (Kumar et al. 2019).

Tabla 1. Composición antioxidante de cáscara de sandía.

Antioxidante	Cáscara Sandía
FENOLES (mg EAG/g de muestra seca)	0.90±0.03
FLAVONOIDES (mg EQ/g de muestra seca)	4.51±0.10

Para medir la capacidad de captación de radicales libres se utilizaron los ensayos de DPPH y ABTS. Los resultados mostraron que la cáscara de sandía tiene una actividad de captación de radicales ABTS en un 89.72±1.96 %, un valor muy similar al obtenido por Neglo et al., (2021), cuya actividad fue reportada de 91.46±3.45%. El potencial de captación de radicales DPPH para la cáscara fue de 17.14±5.14 % valor muy por debajo al reportado por el mismo autor que obtuvo un 55.75±2.44% de captación de dicho radical como se muestra en la Tabla 2, esta diferencia puede atribuirse a modificaciones en la metodología como el tiempo de incubación y de agitación. Estos resultados muestran que la cáscara de sandía presenta una actividad significativa de eliminación de radicales libres.

Tabla 2. Porcentaje (%) de capacidad antioxidante de cáscara de sandía.

Radical	Cáscara Sandía
ABTS	89.72±1.96
DPPH	17.14±5.14

La capacidad antioxidante está influenciada por diferentes factores ya que no está dada solo por la presencia e interacción de los diferentes compuestos fenólicos como el licopeno, ácido p-cumárico, vitamina C, vainillina, ácido 4-hidroxibenzoico, citrulina, entre otros (Hanan, 2013), si no también puede repercutir el microambiente en que se encuentra el compuesto, algunos de ellos interactúan entre sí dando lugar a efectos sinérgicos o inhibitorios, de igual forma hay que considerar que la cantidad de fenoles y flavonoides presentes puede verse afectada por la altitud y la radiación de la región de origen, por tal motivo los resultados con otras investigaciones presentan variaciones.

Se realizó una correlación de Pearson que se muestra en la Tabla 3 con el objetivo de detectar una asociación entre la presencia de flavonoides y fenoles con la capacidad antioxidante, existe correlación entre ambas, a pesar de que existe una mayor cantidad de flavonoides 4.51 mg QE/g la actividad antioxidante está dada mayormente por los fenoles aun cuando su presencia es menor 0.90 mg EAG/g.

Tabla 3. Coeficiente de correlación de Pearson de la cáscara de sandía.

	Fenoles	Flavonoides	DPPH	ABTS
Fenoles	1	0.98	0.62	0.56
Flavonoides	0.98	1	0.46	0.39
DPPH	0.62	0.46	1	0.99
ABTS	0.56	0.39	0.99	1

Los resultados del análisis proximal de cáscara de sandía se muestran en la Tabla 4. Al comparar dichos valores con los reportados por Vallejo (2017) quienes también utilizaron para su estudio la variedad de sandia Santa Amelia encontraron en cenizas, lípidos, proteínas y carbohidratos 18.35%, 5.44%, 36.23% y 46.77% respectivamente, lo que demuestra que existen diferencias aún en la misma variedad que puede deberse a factores como clima, suelo, tiempo de cosecha entre otros. Los resultados de carbohidratos (66%), cenizas (14.23%) y proteína (7.64%) respectivamente, presentan variaciones a los obtenidos por Ashoka, Shamshad y Vijayalaxmi (2022) (46.02%, 11.82% y 10.18%, respectivamente) y Hannah (2013) (56%, 13.09% y 11.17 %, esta diferencia puede atribuirse a las características de la muestra que en nuestro caso fue corteza-cáscara de sandía, mientras que los autores mencionados solo emplean la corteza de la misma.

Tabla 4. Análisis proximal de la cáscara de sandía.

Componente	Base Húmeda (BH)	Base Seca (BS)
Carbohidratos	61.49	66.15
Cenizas	13.23 ± 0.00054	14.23
Fibra cruda	8.21 ± 0.0075	8.82
Proteína	7.17 ± 0.00024	7.64
Extracto etéreo	2.91 ± 0.0107	3.1359
Humedad	7.03 ± 0.0018	X

El análisis proximal de la cáscara de sandía demuestra la presencia de carbohidratos (celulosa, pectina y lignina) entre otros (Arivuchudar, 2023), proteínas las cuales poseen aminoácidos como citrulina, arginina (Du et al., 2022) extracto etéreo con ácidos grasos como el ácido araquidónico, palmítico, y linoleico (Pechomrit et al., 2020). Además, posee vitaminas del complejo B y minerales siendo los más abundantes el magnesio, fósforo y calcio, aunque también presenta sodio, potasio, cobre, hierro y zinc (Gladvin et al., 2017).

Conclusiones

Con los resultados obtenidos en el presente estudio se concluye que la cáscara de sandía es una fuente importante de nutrientes como fibra, proteínas, ácidos grasos y carbohidratos. La presencia de fenoles totales y flavonoides con capacidad antioxidante medida como porcentaje de inhibición de los radicales (DDPH y ABTS) en cáscara de sandía constituye una alternativa para el manejo sustentable de estos desechos.

Su aplicación en matrices alimentarias permitirá beneficios a la salud y reducir los desechos orgánicos dándole así un valor económico

Referencias

AACC. (1992). Determination of soluble, insoluble, and total dietary fiber in food and foods products. AACC method 32-07.

AOAC. (2020). Official Methods Validation Program "AOAC International Officla Methods of Analysis" (Vol. XXIII). 17.

Arivuchudar R. (2023). Nutritional and Sensory Characterization of Watermelon Rind Powder Incorporated Crackers. *Biosci Biotech Res Asia, 20*(1). http://dx.doi.org/10.13005/bbr/3087

Averos Hidalgo, E. B. (2020). Situación actual de la comercialización del cultivo de Sandía (*Citrullus lanatus L.),* en el cantón Babahoyo, Provincia de Los Ríos. construcción [Tesis Licenciatura, Técnica de Babahoyo]. http://dspace.utb.edu.ec/handle/49000/8011

Ashoka S., Shamshad B., Vijayalaxmi K.G. (2022). Physico-chemical properties and nutritional composition of watermelonl (*Citrullus lanatus*) and its rind flour. *Biological Forum-An international Journal*, 14(2a): 505-510.

Brighene I., Díaz M., Verdi L., Pizzolatti M. (2008). Actividad antioxidante y contenido fenólico total de algunas especies brasileñas. *Biología Farmaceutica, 42*(2): 156-161. Doi.org/10.1080/13880200601113131

Contreras Chávez R. (2018). Estudio comparativo de métodos de extracción de compuestos bioactivos de dos especies del género *Pleurotus spp*. y su aplicación en la síntesis de nanopartículas de plata. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Tesis de Licenciatura.

Crawford, L. Humphrey y Abarca R. Patricio. (26 de abril de 2017). Manual de manejo agronómico para cultivo de sandía *(Citrullus lanatus (Thunb).* Santiago Chile: Boletín Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA); 367. https://hdl.handle.net/20.500.14001/6667 (consultado el 26 de abril de 2023)

Dammak, M. I., Salem, Y. Ben, Belaid, A., Mansour, H. Ben, Hammami, S., Le Cerf, D., & Majdoub, H. (2019). Partial characterization and antitumor activity of a polysaccharide isolated from watermelon rinds. *International Journal of Biological Macromolecules*, *136*, 632–641. Doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.110

Du X., Davila M., Ramirez J. Villiams C. (2022). Free amino acids and volatile aroma compounds in watermelon rind, flesh, and three rind-flesh juices. Molecules, 27(8): 2536. https://doi.org/10.3390/molecules27082536

Gil A., Pastor-Villaescusa B., Rangel Huerta O. D., Aguilera C. (2015). Evaluación de la evidencia científica de los efectos saludables de los compuestos bioactivos de los alimentos. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, *65*(1).https://www.alanrevista.org/ediciones/2015/suplemento-1/art-48/

Gladvin G., Sudhaakr G., Swathi, Santhisri K. (2017). Mineral and vitamin compositions contents in watermelon peel. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*.,5:129-133.

Hafiz A. R., Colin J. B., Frank R. D. (2020). Screening and characterization of phenolics compounds and their antioxidant capacity in different fruits peels. *Foods, 9*(9): 1206. https://doi.org/10.3390/foods9091206

Hannan M.A, Abdelrahman R. A. (2013). Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as natural source of dietary fiber and antioxidants in cake. *Annals of Agriculture Sciences*, 58(1): 83-95. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2013.01.012

Komane, B., Vermaak, I., Kamatou, G., Summers, B., & Viljoen, A. (2017). The topical efficacy and safety of *Citrullus lanatus* seed oil: A short-term clinical assessment. *South African Journal of Botany*. 112, 466–473. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sajb.2017.06.028

Kumar N, Goel N. Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. Biotechnol Rep (Amst). 2019 Aug 20;24:e00370. https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00370esbelta) en proyectos de construcción [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia]. http://bdigital.unal.edu.co/10578/

Liu, M., Qi Li, X., Weber, C., Yong Lee, C., Brown, J., & Hai Liu, R. (2002). Antioxidant and Antiproliferative Activities of Strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 50(10), 6887–6892. https://doi.org/10.1021/jf034506n

Lü, J. M., Lin, P. H., Yao, Q., & Chen, C. (2010). Chemical and molecular mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems. *Journal of cellular and molecular medicine*, *14*(4), 840–860. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1582-4934.2009.00897.x

Neglo D., Okraku T.C., Essuman K.E. (2021). Comparative antioxidant and antimicrobial activities of the peels, rind, pulp and seeds of watermelon (*Citrullus lanatus*) fruits*. J. Scientific African, 11*(5): 582. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00582

Oksana S., Smetanska I. (2022). Special Issue "Boiactive compounds form natural sources (2020,2021). *Molecules; 27*(6): 1929. https://doi.org/ 10.3390/ molecules27061929

Organización Mundial de Salud. (29 de marzo de 2018). Dieta saludable. In *Alimentacion Sana.* http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/healthy-diet

Petchomrit A., McDermott M., Chanroj S., Choksawangkarn W. (2020). Watermelons seeds and peels: fatty acid composition and cosmeceutical potential, *Oilseed and fat corps and lipids, 27*: 1-9. https://doi.org/10.1051/ocl/2020051

Pranav D., Sachin A., Bashkar D. (2018). Waste to health: a case study of papaya peel. *Waste and biomass valorization. 10*:1755-1766. https://doi.org.10.1007/s12649-017-0181-x

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. (199). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med. May*;26(9-10):1231-7. https://10.1016/s0891-5849(98)00315-3

Secretaría de Agricultura y Desarrollo Social (SADER). (02 de abril de 2020). Creció producción y exportación de sandia en 2020. https://www.gob.mx/agricultura/prensa/crecio-produccion-y-exportacion-de-sandia-mexicana-en-2020?idiom=es

Sharifi-Rad M., Anil Kumar N.V., Zucca P., Varoni E.M., Dini L., Panzarini E., Rajkovic J., Tsouh Fokou P.V., Azzini E., Peluso I., Prakash Mishra A., Nigam M., El Rayess Y., Beyrouthy M.E., Polito L., Iriti M., Martins N., Martorell M., Docea A.O., Setzer W.N., Calina D., Cho W.C., Sharifi-Rad J. (2020). Lifestyle, Oxidative Stress, and Antioxidants: Back and Forth in the Pathophysiology of Chronic Diseases. *Front Physiol*; 11:694. DOI: 10.3389/fphys.2020.00694.

Ullah A, Munir S, Badshah SL, Khan N, Ghani L, Poulson BG, Emwas AH, Jaremko M. (2020). Important Flavonoids and Their Role as a Therapeutic Agent. *Molecules,* 11;25(22):5243. Doi.org/10.3390/molecules25225243

Vallejo Zamudio E., Rojas Velázquez A., Torres Bugarín O. (2017). Una poderosa herramienta en la medicina preventiva del cáncer: los antioxidantes. El Residente, 12(3): 104-111.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Aguirre Jones Martha Patricia 46, 96
Ahedo-Sánchez Irán Raymundo 312
Alarcón Flores Gilberto 430
Alas Guardado Salomón de Jesús 655
Aldaya Garde Iván Aritz 230
Alfaro Fuentes Ricardo 55, 60
Altamirano Torres Alejandro 371
Álvarez Romero Giaan Arturo 300
Ángeles García Sonia 384
Ángeles-Beltrán Deyanira 169, 174, 214, 495
Arévalo López Eugenia Paola 55
Ávila Zárraga José Gustavo 189
Aviles May Francisco Gabriel 201
Ayala Parada Yadira 222

B

Badillo Martínez Fernanda 629, 662
Bandala Solano Yamir 416
Baños López Esperanza 384
Barceló Quintal Icela Dagmar 131, 140
Barrón Romero Carlos 400
Beltrán Villavicencio Margarita 169
Beristain Montiel Erik 83
Beristain Trejo Carlos Eduardo 371
Bernal Martínez Lina Agustina 355, 477
Briano Ortiz Uriel 693

C

Cadena Ramírez Ángel 561
Cadena Silva Jessica Guadalupe 222
Calderón-Jaimes Ernesto 706
Calva-Calva Graciano 629, 662
Carrasco Sánchez Luis Ángel 66, 643
Carreto Cortés José Martín Enrique 236
Carrillo Sánchez José Adrián 536
Castañeda Briones María Teresa 699
Castañeda Ovando Araceli 115
Castañeda Villa Norma 66
Castañón-Alonso Sandra Luz 536, 677, 706
Castillo Sánchez Jean Luis 33
Cervantes-Cuevas Humberto 308
Chávez García María de Lourdes 236, 247
Chávez Martínez Margarita 258, 269, 699
Cobos Murcia José Angel 300
Contreras López Elizabeth 115
Córdova Grajales Elizabeth 107
Corona Sánchez Ricardo 544, 556, 566, 574
Correa Caballero Emmanuel Eduardo 603, 608
Cortés Robles Guillermo 107
Cortezano Arellano Omar 214
Cosio Castañeda Carlos 55
Cruz Barrera Guadalupe Jasmin 465
Cruz Colín María del Rocío 269, 699
Cruz Delgado Balú Adrián 21, 189
Cruz Gregorio Silvano 544
Cruz Olvera Karla Isabel 214
Cruz Sánchez Misael 384
Cruz Segundo Carlos Manuel 460, 477

D

Dávalos Martínez Juana Monserrat 637
De la Huerta Hernández Gloria Elena 222
Delgado López Christian Axel 183
Delgado Maciel Jesús 107
Díaz-Barriga Arceo Lucia 378
Domenzain González José 149
Domínguez Hernández Luis Brayan 699
Domínguez Soria Víctor Daniel 33, 622

E

Elizalde Solís Octavio 149
Escárcega Ramírez Clara 154
Eslava Campos Carlos 677
Espejo Montes Fátima de los Ángeles 131, 140
Espinoza Castañeda Marisol 699
Espinoza Vázquez Araceli 280, 289, 294, 495
Espinoza-Tapia Julio César 378, 527
Esquivel Macías Carlos 384
Estrada Bárcenas Daniel Alfonso 662

F

Falcony–Guajardo Ciro 527
Fernández Torres Javier 643
Fernández-Sánchez Lilia 603, 608
Figueroa Estrada Juan Carlos 669
Flores de la Rosa Antonio 608
Flores Moreno Jorge Luis 447, 453
Flores Ramírez Nelly 460
Flores Rivera Frida Lissete 230

Flores Salgado Casandra Aketzally....483
Flores Valverde Erasmo....169
Fonseca Chan Miguel Angel....447
Franco Guzmán Miriam....300

G

Galicia Luis Laura....317
Galván Martínez Ricardo....280, 294
Garay-Rodríguez Maritza Estela....603
García Martínez Cirilo....125, 544, 556
García Mejía Tania Ariadna....236
García Mendoza Gabriela Selene....622
García Nicolás Patricia....544, 551
García Víquez Andy Eliu....590, 597
Garduño Wilches Ismael Arturo....430
Garibay Febles Vicente....378, 527
Gavilán García Irma Cruz....21, 83, 183, 189
Gerardo Morales Erick Emmanuel....222
Gimeno Miquel....643
Girón García María Patricia....384
Gómez Guzmán Octavio....629, 662
Gómez Núñez Jersaín....131, 140
Gómez Salazar Sergio....131, 140
Gomez-Maldonado Diego....465
Gómez-Manzo Saúl....706
Gómora Herrera Diana Rosa....483, 717
González Díaz María Ortensia....149
González López Vianney....416
González Torres Julio César....33, 174, 622
González-Reyes Leonardo....222, 378, 527
Goñi Cedeño Hermilo Benito....258
Granados Suárez Katia....717
Guerra González Roberto....447
Gutiérrez Carrillo Atilano....551, 561, 566, 574
Gutiérrez-Arzaluz Mirella....590, 597, 603, 608
Guzmán Rangel Georgina....581

H

Hernández Chávez Estrella de Abril....236
Hernández Chiñas Ulises....677
Hernández Galván Miguel Ángel....336, 347
Hernández Guerrero Maribel....465
Hernández Martínez Leonardo....258, 269
Hernández Ochoa Beatriz....536
Hernández Pérez Isaías....222, 517, 522, 622
Hernández Ramírez Daniel....300
Hernández Rodríguez Cristian Emmanuel....201
Hernández-Ochoa Beatriz....706
Holguín Quiñones Saúl....89, 517, 522

I

Ibarra Ortega Israel....471
Iuga Cristina....154, 193, 361

K

Kaziev Zaxárovich Garry....517, 522

L

Lara Fuentes Oscar Alejandro....527
Lara Hernández Minerva....527
Lara Suarez Armando Arath....409
Ledezma Hernández Rocio Tatiana....430
Loera Serna Sandra....422, 430
Lomas Romero Leticia....556, 561, 566, 574
López Alcántara Ruth....693
López Martínez Juan Pablo....544
López Martínez Marco Antonio....206, 441
López Medina Ricardo....174, 201, 214
López Pérez Edgar....655
López Pérez Lidia....206, 441
López Romero Roberto Yair....247
López Santiago Norma Ruth....27, 76
Lugo Hinojosa Jesús Eduardo....154, 163, 361

M

Macías Salinas Ricardo....325
Mandujano Piña Manuel....409
Manivel Chávez Ricardo Adolfo....726
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro....154, 163, 201, 361
Martínez García Martha....686, 693
Martínez Jiménez Anatolio....495
Martínez Salcedo Jeremías....325
Martínez-Rosas Víctor....706
May Lozano Marcos....149, 154, 201
Medina Velázquez Dulce Yolotzin....230
Méndez Fregoso Héctor Gerardo....247
Mendoza Escamilla Víctor Xiunel....361
Mendoza Gutiérrez Grethel....206, 441
Mendoza Silva Yurixy Merari....561
Mendoza Téllez Jorge Luis....66
Meneses López Magda Micaela....471
Molina González María Graciela....409, 686, 693
Monsalvo Reyes Alejandro Cruz....686, 693
Montes de Oca–Yemha María Guadalupe....308, 312
Montes García María Monserrat....163
Montesinos Morales Antonio....174
Montoya Moreno Arnulfo....33
Mora Vargas Etnia Valeria....422
Morales García María del Rosario Jovita....699
Morales Sánchez Leticia Andrea....89, 517, 522

Morales Sánchez Virginia....89
Morales Trejo Athalia Isabel....193
Moreno Barrueta Emily....447, 453
Moreno Guerrero Silvia Selene....677
Mugica-Álvarez Violeta....590, 597

N

Nájera Hugo....650
Naranjo Castañeda Felix Antonio....258, 269, 517, 522
Navarrete López Alejandra Montserrat....193, 581
Negrón Silva Guillermo Enrique....289, 294, 556, 574
Nieto Velázquez Silvia....115, 471

O

Olvera Neria Óscar....33
Ordoñez Martínez Cuauhtémoc Teódulo....83
Orozco Cruz Ricardo....280, 289, 294
Ortega-Cuellar Daniel....706
Ortiz Romero Vargas María Elba....193
Ortiz Santos Elvis....317
Osorio Castillo Nadia Fernanda....66

P

Pacio Castillo Abraham....230
Padilla Ramírez Amando José....501, 507
Padilla Romero Haydeé Carolina....347
Páez Hernández María Elena....471
Palomar Pardavé Manuel Eduardo....300
Panamá Armendáriz Mauricio Iván....501, 507
Pánfilo Santiago Erick....501
Peña Bautista Carlos Alberto....566
Peña-Gómez Bryan Omar....308, 312
Pérez Hernández Gerardo....655
Pérez León Antonia del Carmen....16
Pérez Montoya Luz Mariana....669
Pérez Sánchez Grethell Georgina....230
Pérez Silva Irma....471
Pérez Vargas Josefina....629, 662

Q

Quintana Zavala Delia....536

R

Ramírez Cano Jorge Alberto....280
Ramírez Domínguez Elsie....289, 294, 556, 561
Ramírez García Mariel....76
Ramírez Pacheco Arturo....677
Ramírez Quirós Yara....193, 581
Ramírez Sánchez Abiu....726
Ramos Rendón Mireya....726
Reyes García Itzel....556
Reyes Hernández Yazmin....501
Rivadeneyra Romero Gabriela....149, 201
Rivero Aranda Ramón Eduardo....416
Robles Cruz Marlene....247
Rocha Ramírez Luz María....536, 677
Rodríguez Bautista Angélica....21
Rodríguez Flores Tatiana....222
Rodríguez Hernández Aurea Carolina....289
Rodríguez-Clemente Edelmira....308, 312
Rojas Osnaya Jesús....650
Roldán Reyes Eduardo....107
Romero Montero Alejandra....643
Romero Romo Mario Alberto....300
Ruiz Hernández Itan Homero....453

S

Salazar Cano Juan Ramón....483, 717
Salazar Peláez Mónica Liliana....193, 581
Salazar Polito Gladys Ivette....574
Salcedo Luna María Cecilia....258, 269
Salinas Flores Argus Amalymaty....125
Salinas Morales Silvia Lizeth....581
San Martín Martínez Eduardo....536
Sánchez Eleuterio Alma....289, 294, 544, 551
Sánchez Fuentes Cinthia Erika....483, 717
Sánchez Gaitán Erick Jair....416
Sánchez Orozco Raymundo....355, 460, 477
Sánchez Torres Sarahi....447, 453
Sánchez Vázquez Rosalynda....726
Sandoval Pérez Francisco....371
Santana Cruz Alejandra....447, 453, 483, 717
Santiago Hernández Rubí....169, 495
Segundo Gonzalez Adolfo....409
Serrano De la Rosa Laura Elvira....230
Serratos Álvarez Iris Natzielly....66, 317, 643
Sigler Martínez Megan Vanessa....686
Solís Correa Hugo Eduardo....131, 140
Soto Estrada Ana María....66
Soto Téllez María de la Luz....258, 269
Stepnova Fédorovna Anna....517, 522
Suárez Parra Raúl....378

T

Tagua Coello Brian....669
Téllez Vega Yesenia Guadalupe....27
Tello-Solís Salvador Ramón....637
Torres Hernández Yaret Gabriela....371
Torres-Rodríguez Miguel....590, 597, 603, 608
Trujillo-Hernández Antonia....409

V

Valladares Rodríguez María Rita 169
Valladares-Cisneros María Guadalupe 312
Vásquez García Salomón Ramiro 460
Vázquez Morillas Alethia 169
Velásquez Márquez Alfredo 16
Velázquez Cortes Armando Ismael 163
Vigueras Ramírez Gabriel 465
Villagrán Manilla Abril 115
Vite Palacios Salma Lizeth 590, 597

Y

Yáñez Varela Juan Antonio 154, 163, 361

Z

Zamudio Cuevas Yessica Eduviges 643
Zúñiga Hinojosa María Antonieta 325

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco

UAM-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
Tel:(+52) 55-5318-9000 ext. 9029, https://revistatediq.azc.uam.mx/